



ТОЛЬЯТТИНСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

СБОРНИК КОНКУРСНЫХ ДОКЛАДОВ

ФИЗИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

VII Международная школа
с элементами научной школы для молодежи

Тольятти, 31 января – 5 февраля 2016 года



Министерство образования и науки РФ

Научный Совет РАН по физике конденсированных сред

Межгосударственный координационный совет
по физике прочности и пластичности материалов

Институт физики металлов УрО РАН

Тольяттинский государственный университет

«ФИЗИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ»

Международная школа с элементами научной школы для молодежи

(Тольятти, 31 января – 5 февраля 2016 г.)

Сборник конкурсных докладов

Тольятти
Издательство ТГУ
2016

УДК 539.4:669.017

ББК 30.3

Ф505

Редакционная коллегия:

канд. физ.-мат. наук, Dr. Eng. А.Ю. Виноградов,
д-р физ.-мат. наук, профессор Д.Л. Мерсон – отв. редакторы;
канд. техн. наук Е.В. Черняева – отв. за выпуск сборника.

Ф505 Физическое материаловедение : VII Международная школа с элементами научной школы для молодежи (Тольятти, 31 января – 5 февраля 2016 года) : сб. конкурсных докладов / отв. ред. А.Ю. Виноградов, Д.Л. Мерсон. – Тольятти : Изд-во ТГУ, 2016. – 300 с. : обл.

В сборнике опубликованы материалы конкурсных докладов, представленных на VII Международную школу с элементами научной школы для молодежи специалистами в области прочности и пластичности из России и ближнего зарубежья, посвященные вопросам физики и механики прочности, пластичности и разрушения материалов и конструкций; связи прочности со структурой нанокристаллов, аморфных, керамических, композиционных, полимерных и других перспективных материалов.

Предназначен для специалистов в области металлофизики, материаловедения, прочности и разрушения материалов, а также для студентов и аспирантов соответствующих специальностей.

УДК 539.4:669.017

ББК 30.3

Проведение Международной школы поддержано Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 16-32-10011) и Российским научным фондом (Соглашение № 15-19-39925).

Рекомендовано к изданию Научно-исследовательским институтом прогрессивных технологий Тольяттинского государственного университета.

© Мерсон Д.Л. – научный руководитель
школы, 2016

ISBN 978-5-8259-0933-2

© ФГБОУ ВО «Тольяттинский
государственный университет», 2016

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА МИКРОТВЁРДОСТЬ И ПОЛЗУЧЕСТЬ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МЕДИ

Осинцев К.А., Коновалов С.В.

*ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет»,
Новокузнецк, Россия,
kirilloss@yandex.ru*

С развитием современных технологий и техники, появляется всё больше установок, формирующих вокруг себя магнитные поля. Опытами последних десятилетий [1 – 3] установлено, что даже незначительное, энергетически слабое, как постоянное, так и импульсное воздействие магнитным полем с индукцией до 1 Тл способно повлиять на физические и механические свойства твёрдых тел, находящихся в процессе деформации, и существенно изменить кинетику протекания процесса.

Большинство ранее проведённых по этой тематике исследований базировалось на изучении степени влияния магнитного поля на чистые металлы и твердые растворы, находящиеся в монокристаллическом состоянии, тогда как на практике чаще всего применяются материалы, находящиеся в поликристаллическом состоянии. Гипотезы, формируемые на основе влияния внешнего энергетического воздействия на деформационное поведение металлических материалов, нельзя в большинстве случаев обобщить на поликристаллы.

С другой стороны, анализу влияния магнитного поля на поликристаллические металлы, подвергающиеся такому процессу пластической деформации как ползучесть, посвящено ограниченное количество работ [4, 5]. Поэтому изучение влияния магнитного поля на поликристаллические материалы, находящиеся в процессе пластической деформации в условиях ползучести, является в настоящее время актуальным.

Целью данной работы состоит в установлении влияния слабого магнитного поля на ползучесть и микротвёрдость поликристаллической меди.

Изменение физических и механических свойств моно- и поликристаллических материалов, подвергающихся внешнему энергетическому воздействию, связано с магнитопластическим эффектом, влияющим на изменение предела текучести, микротвёрдости и внутреннего трения различных металлов и сплавов. Магнитопластический эффект – движение дислокаций в постоянном магнитном поле при отсутствии механического нагружения [5].

В качестве материала для исследований были использованы образцы меди марки М00б, находящейся в поликристаллическом состоянии. Исследования процесса ползучести проводились при комнатной температуре и растягивающем напряжении $\sigma = 130$ МПа. При испытании на ползучесть были использованы образцы цилиндрической формы диаметром 1,2 мм и длиной рабочей части 130 мм. Для исследования влияния магнитного поля на микротвёрдость, определяемую микротвёрдомером HVS-1000, использовались образцы размерами $5 \times 15 \times 5$ мм³.

Исследования процесса ползучести проводились с помощью испытательной машины на растяжение. Она состоит из металлического жесткого каркаса с установленным источником магнитного поля, внутри каркаса располагается блок для проведения экспериментов с измерительной аппаратурой.

Магнитное поле создавалось постоянным магнитом и действовало во время всего эксперимента, т.е. от момента приложения нагрузки до разрушения [6, 7].

Индукция магнитного поля, создаваемая источником постоянного магнитного поля, контролировалась миллитесламетром ТПУ с точностью до 0,01 мТл.

Для количественной оценки влияния магнитного поля на ползучесть использовалась формула по изменению относительных значений измеряемых величин $Z = \frac{\langle \Delta x \rangle}{\langle x \rangle} = \frac{\langle x_{\text{мп}} \rangle - \langle x \rangle}{\langle x \rangle}$. За Z принималось относительное изменение скорости ползуче-

сти (ξ) на линейном участке кривой ползучести, либо относительное изменение микротвёрдости (Q). Соответственно, $\langle x_{\text{мп}} \rangle$ – среднее значение скорости ползучести образцов в случае воздействия магнитным полем с разной индукцией, а $\langle x \rangle$ – среднее значение скорости ползучести образца, не подверженного воздействию магнитного поля; $\langle HV_{\text{мп}} \rangle$ – среднее (не менее чем по 30 измерениям) значение микротвёрдости образца, выдержанного в магнитном поле, $\langle HV_0 \rangle$ – исходное значение микротвёрдости.

Характерные кривые ползучести, полученные при растяжении образцов поликристаллической меди без воздействия и при действии постоянного магнитного поля с $B = 0,2$ и $0,4$ Тл, представлены на рисунке 1.

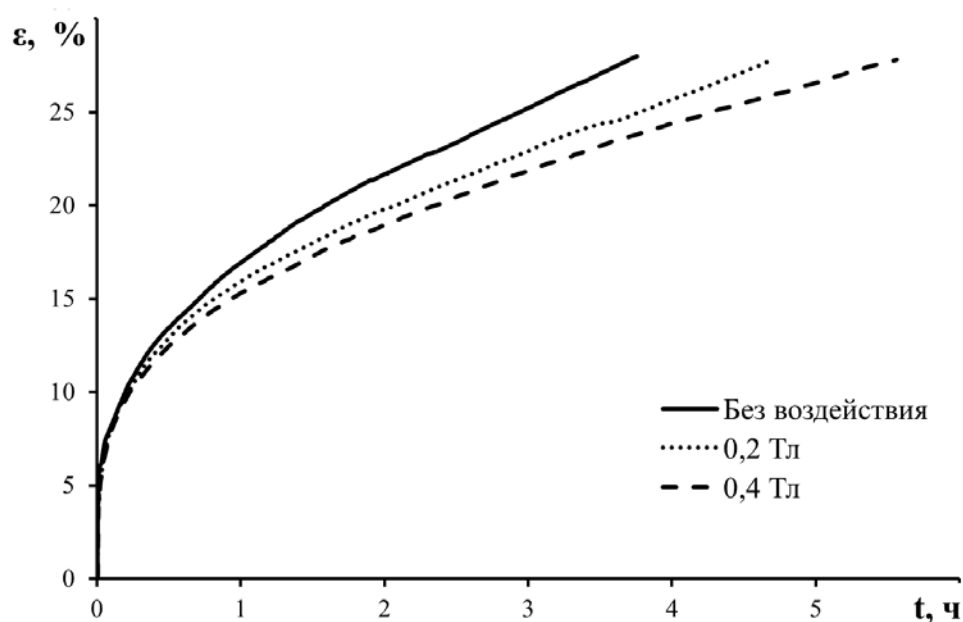


Рис. 1. Типичные кривые ползучести меди

На данном графике зависимости степени разрушения ε (%) от времени t (ч) показано, что воздействие магнитного поля не влияет на величину деформации до разрушения, но время, необходимое для достижения одной и той же степени деформации, различно для разных параметров воздействия магнитным полем.

Было установлено, что воздействие магнитного поля приводит к существенному снижению скорости ползучести на линейном участке кривой ползучести (рис. 2). Данные для анализа скорости ползучести алюминия, которая определялась на установившейся стадии кривой ползучести (рис. 2, области II и IV) получены по результатам статистической обработки с помощью специального комплекса программ.

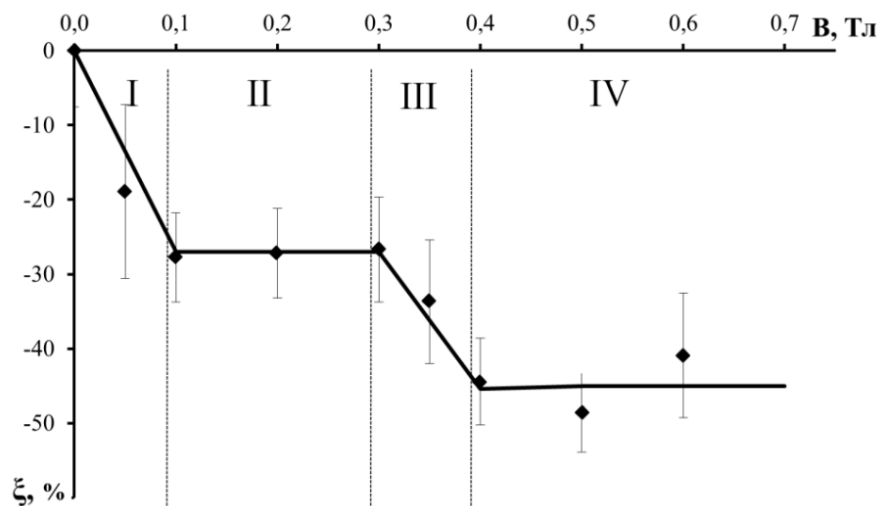


Рис. 2. Влияние магнитного поля на относительное изменение скорости ползучести

На рисунке представлена зависимость относительного изменения скорости ползучести ξ (%) от индукции B (Тл). Эту зависимость условно можно разделить на четыре области (обозначены римскими цифрами), что свидетельствует о пороговом характере эффекта влияния магнитного поля на ползучесть поликристаллической меди. Выявлено, что воздействие магнитным полем на медь приводит к существенному снижению скорости ползучести на линейной стадии процесса (до 44,4% при $B = 0,6$ Тл) и не влияет на величину деформации до разрушения ($\epsilon_p \sim 28\%$).

При исследовании влияния магнитного поля на микротвёрдость, установлено, что независимо от исследованных значений индукции магнитного поля после удаления образца из него, микротвёрдость увеличивается на величину, зависящую от времени выдержки и индукции магнитного поля. После прекращения действия магнитного поля микротвёрдость возвращается к исходному значению. Данная зависимость представлена на рисунке 3.

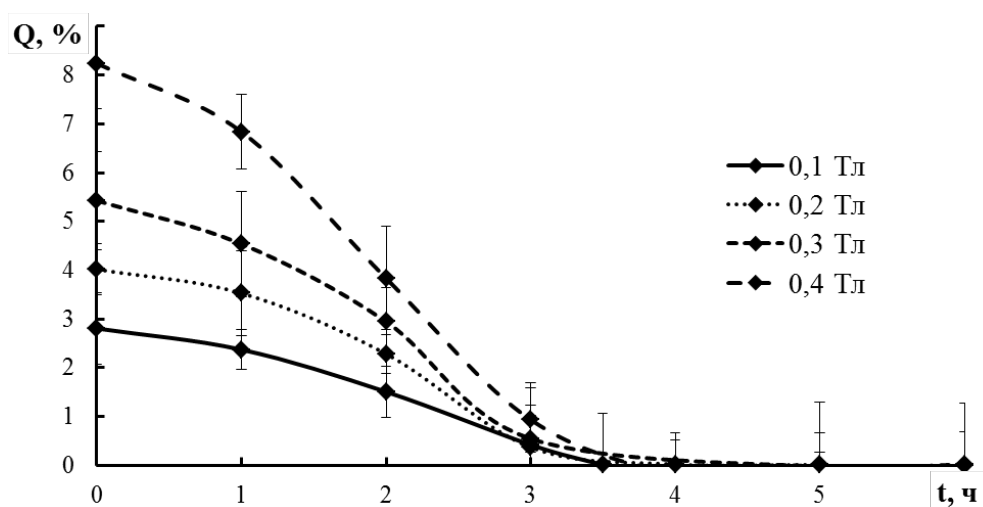


Рис. 3. Зависимости относительного изменения микротвёрдости от времени, прошедшего после выдержки в магнитном поле (время выдержки в магнитном поле 1 ч)

Из графика кривых зависимости относительного изменения микротвёрдости Q (%) от времени t (ч), прошедшего после выдержки в магнитном поле видно, что время, необходимое для стабилизации значения микротвёрдости, не зависит от значения магнитной индукции поля, а зависит только от времени выдержки. Так, при времени выдержки в магнитном поле равном 1 ч, стабилизация значений микротвёрдости образцов, подвергнутых разным степеням воздействия, одинаково и равно 3 ч. Также было установлено, что для времени обработки 0,5 ч значение микротвёрдости достигает исходного за 2,5 ч, а для 2 ч – за 4 ч.

Таким образом, в ходе работы выявлено, что воздействие магнитным полем на медь приводит к существенному снижению скорости ползучести на линейной стадии процесса (до 44,4% при $B = 0,6$ Тл) и не влияет на величину деформации до разрушения ($\epsilon \sim 28\%$). Воздействие магнитным полем с индукцией до 0,3 Тл приводит к увеличению микротвердости до 8% с последующим её уменьшением при прекращении действия магнитного поля. Эффект обработки магнитным полем зависит не только от индукции магнитного поля, но и от времени выдержки в нем. Причем время, необходимое для стабилизации значений микротвёрдости, зависит только от времени выдержки в магнитном поле и не связано со значениями индукции магнитного поля. Включение операций по обработке слабым магнитным полем в цикл производства медных изделий способно привести к увеличению производительности выпуска готовой продукции.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - докторов наук (проект МД-2920.2015.8) и государственного задания № 3.1496.2014/К.

Список литературы

1. Alshits, V.I., Magnetoplastic Effect in Nonmagnetic Crystals / Darinskaya, E.V. Koldaeva, M.V. et al. // Dislocations in Solids. Vol. - 14.2008. PP. 333-437.
2. Головин Ю.И. Магнитопластичность твердых тел (Обзор) // ФТТ. 2004. № 5. С. 769-803.
3. Бойко Б.Б., Импульсный магнит с плазменным кроубаром / Сойка А.К., Митьковская Л.П. // Приборы и техника эксперимента. - 1993. - № 5. - С. 13-26.
4. Урусовская А.А., Эффекты магнитного воздействия на механические свойства и реальную структуру немагнитных кристаллов / Альшиц В.И., Смирнов А.Е. и др. // Кристаллография. - 2003. - № 5. - С. 855-872.
5. Альшиц В.И., Магнитопластический эффект: основные свойства и физические механизмы / Даринская Е.В., Колдаева М.В. и др. // Кристаллография. - 2003. - № 5. - С. 855-872.
6. Загуляев, Д.В. Особенности и закономерности изменения кинетики ползучести меди в магнитном поле / Д.В. Загуляев, С.В. Коновалов, Н.Г. Ярополова, И.А. Комиссарова, В.Е. Громов // Цветные металлы. - 2013. - № 4 (844). - С. 74-77.
7. Загуляев, Д.В. Закономерности изменения микротвердости меди после магнитной обработки / Д.В. Загуляев, Н.Г. Ярополова, И.А. Комиссарова, С.В. Коновалов, В.Е. Громов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. - 2013. - Т. 10. - №2. - С. 261-265.

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ И СПОСОБОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ СТАЛЕЙ С МИКРОЛЕГИРУЮЩИМ КОМПЛЕКСОМ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ТЯЖЕЛОНАГРУЖЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ МАШИНОСТРОЕНИЯ

Ромашков Е.В.¹, Крылова С.Е.²

¹АО «ПО «СТРЕЛА», г. Оренбург

evgeniyromashkov@yandex.ru

²Оренбургский государственный университет, г. Оренбург,

krilova@yandex.ru

В настоящее время для изготовления крупногабаритного тяжелонагруженного инструмента (валков горячей прокатки, штампов горячего деформирования, футеровочных бронеплит), работающего в условиях высоких температур, повышенного нагружения и износа, широкое применение находят дисперсионно-твердеющие инструментальные стали (45Х5МФ, 4Х5МФС, 75Х5МФ и др.) легированные сильными карбидообразующими элементами. Промышленный опыт их эксплуатации на машиностроительных и металлургических предприятиях Восточного Оренбуржья: ОАО «Уральская сталь», (г. Новотроицк), ОАО «Орский машиностроительный завод», ОАО «МК ОРМЕТО-ЮУМЗ» (г. Орск), показал ряд проблем, связанных с их низкой технологичностью на основных переделах, наличием протяженной карбидной сетки из-за повышенного содержания легирующих элементов (хрома), а также эксплуатационных дефектов в виде трещин разгара, сколов на поверхности, низкой эксплуатационной стойкости и износостойкости.

Поэтому подбор новых марок инструментальных сталей, не требующих сложных технологических решений и специального оборудования при изготовлении и термическом упрочнении, на сегодняшний день представляет одну из актуальных производственных задач, что в свою очередь повлекло за собой необходимость проведения поисковых работ в области оптимизации легирующего комплекса и режимов термической обработки, позволяющих получить максимальное сочетание механических и эксплуатационных свойств.

В качестве решения поставленной проблемы на основе многофакторного эксперимента и регрессионного статистического анализа были рекомендованы три опытные марки сталей (70Х3Г2ВТБ, 70Х3Г2ФТР, 100Х3Г2МТР) инструментального класса с различным микролегирующим комплексом [1]. Химический состав исследуемых марок сталей представлен в таблице 1.

Таблица 1. Плавочный химический состав исследуемых марок сталей, % (масс.)

Марка стали	C	M _n	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	N _b	W	B	Al	M _o	V	Ti
100Х3Г2МТР	0,90	1,94	0,65	0,021	0,011	2,87	0,07	0,06	-	-	0,003	0,041	0,48	-	0,43
70Х3Г2ФТР	0,67	1,92	0,59	0,022	0,010	2,92	0,09	0,08	-	-	0,0015	0,032	-	0,62	0,39
70Х3Г2ВТБ	0,64	1,90	0,61	0,023	0,012	2,85	0,10	0,12	0,055	0,35	-	0,048	-	-	0,46

В работе исследовано поведение карбидной фазы на различных этапах термического упрочнения, изучен механизм дисперсионного твердения опытных сталей при отпуске. Проведен комплекс механических испытаний, определены эксплуатационные характеристики новых сталей, кинетика фазовых превращений при непрерывном охлаждении из аустенитной области, что позволило оптимизировать режимы термической обработки и повысить надежность и долговечность готового инструмента с минимальными затратами на его производство.

Для изучения особенностей протекания фазовых превращений в сталях при непрерывном охлаждении были проведены дилатометрические исследования с целью построения термокинетических диаграмм распада переохлажденного аустенита. Исследования проводились на комплексе Gleeble 3800. Металлографические исследования проводили на оптических микроскопах AxioObserver, Axio 1 (ZEISS) при увеличении от 100 до 1000 раз, а также на электронном растровом микроскопе JEOLJSM-6460 LV с волновым и энергодисперсионным анализаторами. Наблюдение проводилось во вторичных электронах, электронах поглощения и рентгеновском характеристическом излучении. Сканирование поверхности объекта проводилось при напряжении 25 кВ. Просвечивающие электронномикроскопические исследования осуществляли с использованием дифракционного и темнопольного анализа на электронном микроскопе JEM 200-CX при ускоряющем напряжении 160 кВ. Фольги утоняли электролитическим методом в смеси хромового ангидрида и ортофосфорной кислоты при напряжении 25 В.

Исследование карбидной фазы проводили посредством рентгеноструктурного и химического анализа карбидных осадков. Карбиды выделяли путем анодного растворения образцов при плотности тока $0,02 \text{ А/см}^2$, в качестве электролита использовали раствор 7,5% KCl и 0,5% лимонной кислоты в воде. Время электролиза составляло 1,5–3 часа. Химический анализ карбидных осадков проводили из двух параллельно изолированных фаз. Состав и тип карбидных включений определяли микрорентгеноспектральным и рентгеноструктурным методами. Рентгенограммы карбидных осадков получали на дифрактометре «ДРОН-2,0» ($U = 20 \text{ кВ}$, $I = 12 \text{ мА}$) в Fe K α -излучении.

Механические и технологические свойства (твердость, микротвердость, ударная вязкость, износостойкость, теплостойкость) определяли по ГОСТ 24622 – 92, ГОСТ 9450-76, ГОСТ 23.225 – 99, ГОСТ 595 – 88, ГОСТ 19265 - 73.

На рисунке 1 приведены термокинетические диаграммы распада переохлажденного аустенита. Наименьшей устойчивостью к распаду по первой и второй ступеням обладает аустенит стали 100X3Г2МТР. Перлитное превращение в этой стали подавляется при скоростях охлаждения выше $0,4^\circ\text{C/с}$, а бейнитное превращение – при скоростях охлаждения выше $0,5^\circ\text{C/с}$. Наибольшая устойчивость аустенита к распаду наблюдается в стали 70X3Г2ВТБ. Перлитное и бейнитное превращения в этой стали подавляются при скоростях охлаждения, начиная с $0,1^\circ\text{C/с}$ (в четыре раза меньших, чем в стали 100X3Г2МТР). Указанные особенности аустенита стали 70X3Г2ВТБ связаны с дополнительным легированием W в количестве 0,35%, который сильно задерживает диффузию атомов углерода. Сталь 70X3Г2ФТР занимает промежуточное положение между двумя рассмотренными сплавами. Перлитное и бейнитное превращения подавляются при скоростях охлаждения выше $0,35^\circ\text{C/с}$ [2].

Данные дилатометрических исследований подтверждены и дополнены изучением зависимости величины аустенитного зерна от температуры аустенитизации (рис. 2).

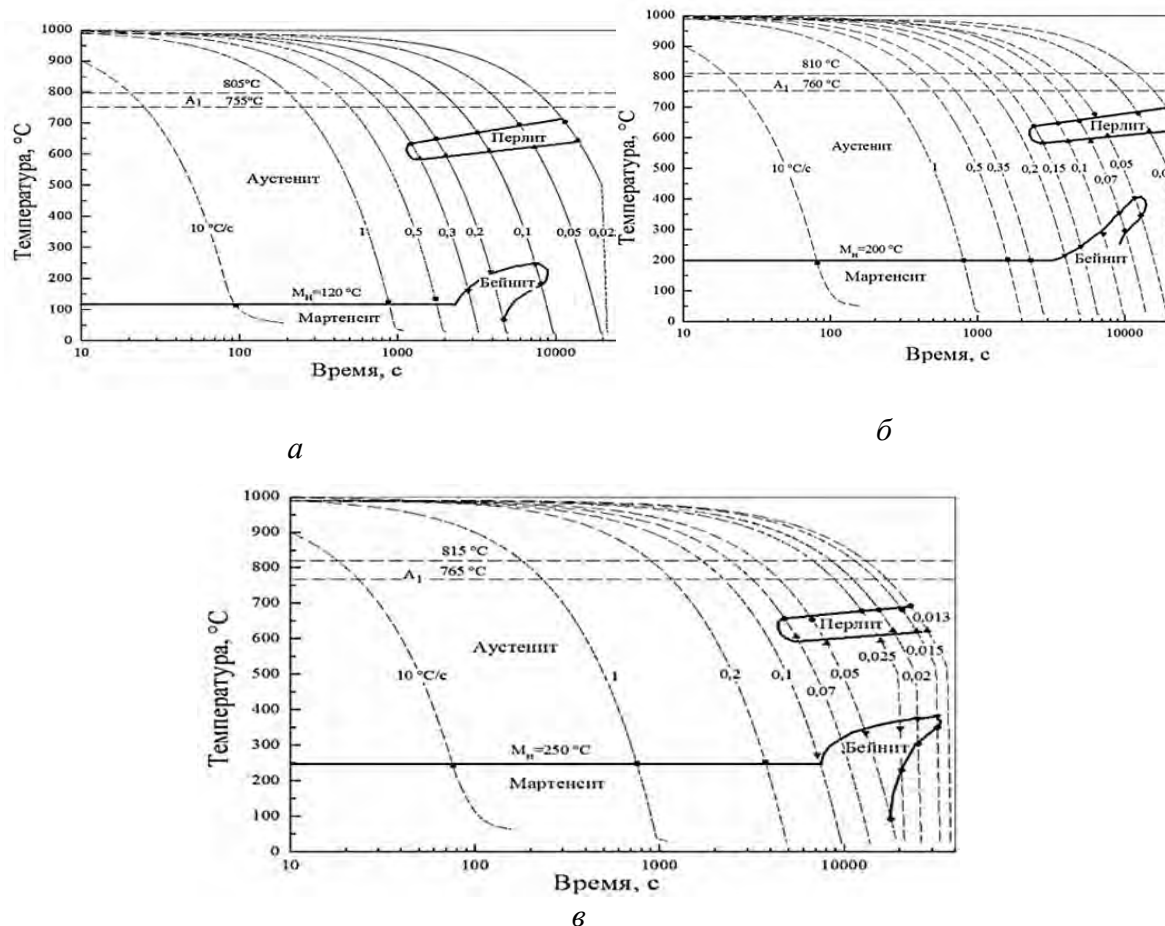


Рис. 1. Термокинетические диаграммы распада переохлажденного аустенита: *а* – 100Х3Г2МТР; *б* – 70Х3Г2ФТР; *в* – 70Х3Г2ВТБ

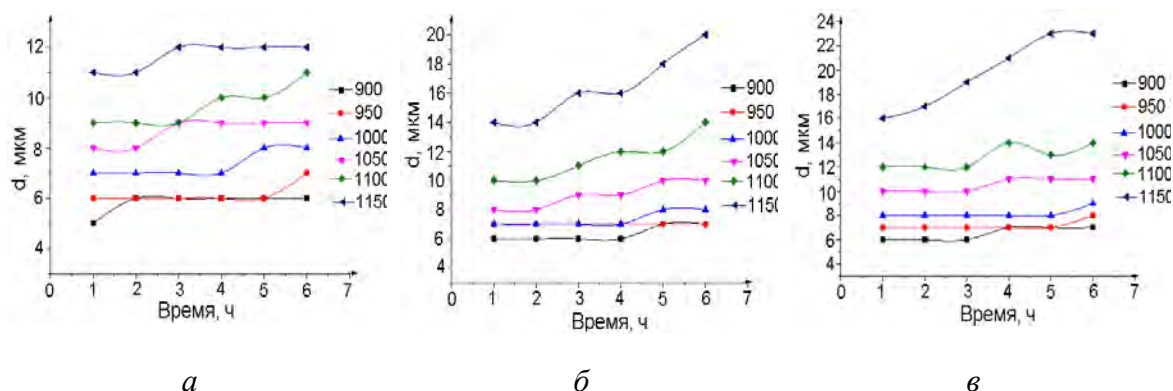


Рис. 2. Влияние температуры аустенизации и продолжительности выдержки на размер аустенитного зерна сталей: *а* – 70Х3Г2ВТБ, *б* – 70Х3Г2ФТР; *в* – 100Х3Г2МТР

В исследуемых сталях при температурах аустенизации 900–1000 °С интенсивного роста зерна аустенита не происходит, в структуре отмечаются зерна размером 5–8 мкм. Увеличение времени выдержки при всех температурах аустенизации ведет к незначительному росту зерна, что связано с растворением легированного цементита и обогащением твердого раствора марганцем и хромом. Повышение температуры вызывает растворение карбидов типа Me_7C_3 , что способствует дальнейшему росту зерна аустенита.

Изучение кинетики фазовых превращений в опытных сталях, позволило рекомендовать оптимальные параметры закалки с аустенизацией в области температур 900–1000 °С, что способствует образованию структуры пакетного и реечного мартенсита, обеспечивает твердость закаленных сталей в пределах 63–65 HRC для 70X3Г2ВТБ и 70X3Г2ФТР, и 56–58 HRC для стали 100X3Г2МТР, что связано с увеличением в структуре количества остаточного аустенита до 15–20%.

Для исследования разупрочнения стали при отпуске были построены зависимости твердости от температуры и времени нагрева. Графики представлены на рисунке 3.

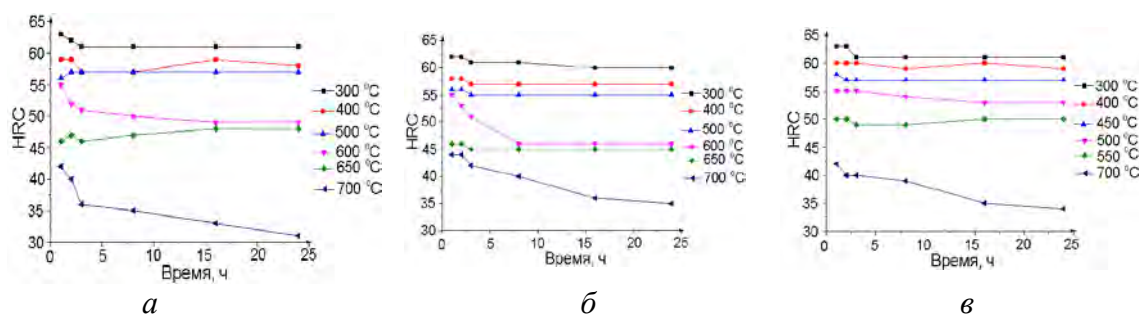


Рис. 3. Влияние температуры и продолжительности отпуска на твердость исследуемых сталей после закалки от 1000 °С: а) 70X3Г2ФТР; б) 70X3Г2ВТБ; в) 100X3Г2МТР

В процессе отпуска при 500 °С для всех сталей в первые 5–7 часов происходит заметное уменьшение твердости, затем темп разупрочнения понижается. Это связано с тем, что в начальный период происходит коагуляция легированного цементита $(Fe,Cr)_3C$, который затем переходит в хромистый карбид Me_7C_3 . Повышение температур отпуска до 700 °С приводит к возрастанию интенсивности разупрочнения, что связано с быстрой коагуляцией карбидных фаз, сопровождающейся уменьшением числа частиц.

Исследование карбидной фазы, (таблица 2), формирующейся при отпуске показало, что карбиды типа Me_3C и Me_7C_3 являются фазами переменного состава, в которых замещаются не только атомы железа и хрома, но и присутствуют атомы вольфрама, титана и ниобия, ванадия и молибдена в различных пределах. При переходе температур отпуска 500 и 550 °С наблюдается возрастание в общем карбидном осадке количества легированного цементита, однако содержание в нем хрома и марганца увеличивается незначительно, тогда как при отпуске 600 °С в нем происходит резкое увеличение содержания хрома при одновременном уменьшении количества Me_3C .

На рисунке 4, а, г представлены мартенситные кристаллы нескольких ориентировок. На темнопольных изображениях, (рисунок 4 б, в) видно, что в процессе отпуска форма мартенситных реек в основном сохраняется, однако происходит полигонизация и разбиение мартенситных кристаллов на отдельные фрагменты. За счет перемещения границ, появляются отдельные микрообъемы с пониженной плотностью дислокаций [3]. Отличается также и состояние карбидной фазы. О выделении карбида Me_6C при отпуске можно судить по появлению эффекта «ряби» внутри мартенситных реек. Сетки рефлексов от специальных карбидов на картинах электронной дифракции не формируются, однако обнаруживаются отдельные рефлексы, которые могут быть идентифицированы как $Me_{23}C_6$, один из них выделен на рисунке 4, ж.

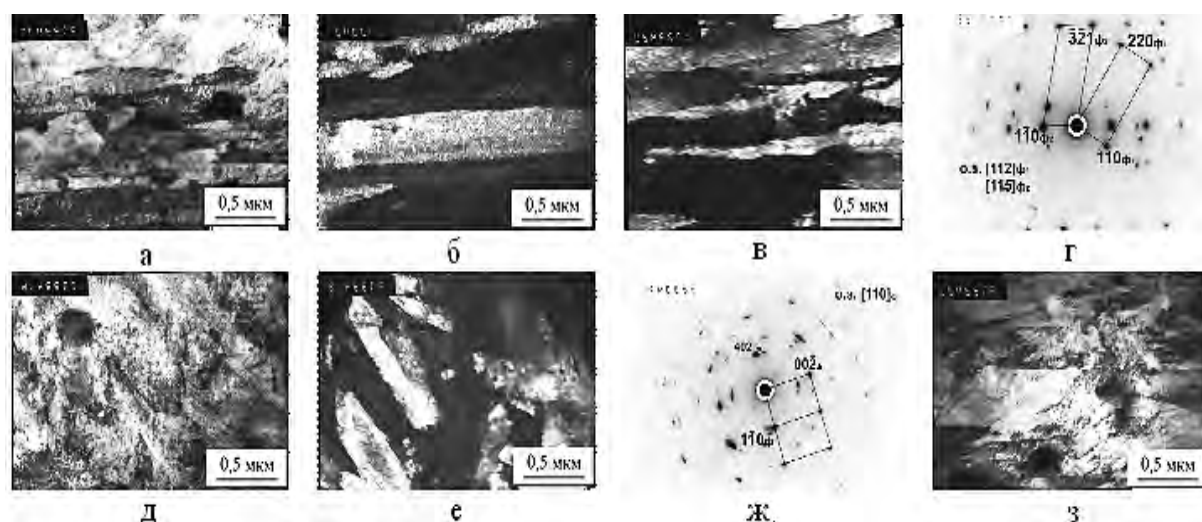


Рис. 4. Структура стали 70X3Г2ВТБ после закалки от 1000°C и отпуска 600 °C: а, д, з – светлопольное изображение; б, е – темнопольное изображение в рефлексе α-фазы (110) φ₁; в - темнопольное изображение в рефлексе α-фазы (110) φ₂; г, ж – электронограмма

Таблица 2. Количество, тип и состав образующихся карбидов после различных режимов отпуска

Сталь	Режим термообработки	Суммарное количество карбидов, %	Тип карбидов	Концентрация легирующих элементов в карбидах, % (масс.)							
				Mn	Fe	Cr	W	Ti	Nb	Mo	V
70X3Г2ВТБ	T _{отп} = 450 °C	2,8-3,3	Me ₃ C	-	81	19	-	-	-	-	-
			Me ₇ C ₃ +Me ₂₃ C ₆	2	72	24	1	1	-	-	-
			MeC	-	1	8	35	44	12	-	-
	T _{отп} = 500 °C	3,8-4,2	Me ₃ C	1	91	2	5	-	-	-	-
			Me ₇ C ₃ +Me ₂₃ C ₆	-	42	12	17	6	23	-	-
			MeC	-	2	4	27	48	19	-	-
	T _{отп} = 550 °C	4,5-5,2	Me ₃ C	-	88	8	3	-	1	-	-
			Me ₇ C ₃ +Me ₂₃ C ₆	-	39	15	20	7	19	-	-
			MeC	-	2	4	27	48	19	-	-
	T _{отп} = 600 °C	5,5-5,7	Me ₃ C	-	-	-	-	-	-	-	-
			Me ₇ C ₃ +Me ₂₃ C ₆	2	71	25	1	1	-	-	-
			MeC	-	6	10	29	40	15	-	-
70X3Г2ФТР	T _{отп} = 450 °C	2,7-3,3	Me ₃ C	-	74	26	-	-	-	-	-
			Me ₇ C ₃ +Me ₂₃ C ₆	4	33	61	-	1	-	-	1
			MeC	-	-	13	-	85	-	-	2
	T _{отп} = 500 °C	3,9-4,1	Me ₃ C	1	84	15	-	-	-	-	-
			Me ₇ C ₃ +Me ₂₃ C ₆	-	27	52	-	7	-	-	4
			MeC	-	3	9	-	83	-	-	5
	T _{отп} = 550 °C	4,4-5,2	Me ₃ C	-	81	19	-	-	-	-	-
			Me ₇ C ₃ +Me ₂₃ C ₆	-	25	55	-	8	-	-	2
			MeC	-	7	10	-	83	-	-	-
	T _{отп} = 600 °C	5,5-5,6	Me ₃ C	-	-	-	-	-	-	-	-
			Me ₇ C ₃ +Me ₂₃ C ₆	-	43	55	-	1	-	-	1
			MeC	-	13	14	-	49	-	-	16
100X3Г2МТР	T _{отп} = 450 °C	2,6-3,1	Me ₃ C	-	78	22	-	-	-	-	-
			Me ₇ C ₃ +Me ₂₃ C ₆	1	51	25	-	14	-	9	-
			MeC	-	1	7	-	71	-	21	-
	T _{отп} = 500 °C	3,6-4,0	Me ₃ C	-	88	12	-	-	-	-	-
			Me ₇ C ₃ +Me ₂₃ C ₆	-	39	34	-	21	-	6	-
			MeC	-	3	7	-	80	-	10	-
	T _{отп} = 550 °C	5,3-5,6	Me ₃ C	-	81	19	-	-	-	-	-
			Me ₇ C ₃ +Me ₂₃ C ₆	-	37	23	-	31	-	9	-
			MeC	-	1	7	-	70	-	22	-
	T _{отп} = 600 °C	4,6-5,2	Me ₃ C	-	-	-	-	-	-	-	-
			Me ₇ C ₃ +Me ₂₃ C ₆	-	71	26	-	14	-	9	-
			MeC	-	7	13	-	65	-	15	-

Таблица 3. Механические и эксплуатационные свойства сталей инструментального класса после термической обработки

Сталь	Твердость, HRC	Предел прочности σ_b , МПа	Ударная вязкость, КСУ, кДж/м ²	Износостойкость, Кас
60ХН	37	1280	65	0,8
45Х5МФ	48	1480	107	1,04
5ХНМ	39	1250	59	0,99
4Х5МФС	52	1490	59	1,19
110Г13Л	22	710	31	1,2
70Х3Г2ФТР	54	1590	112	2,75
70Х3Г2ВТБ	54	1610	161	1,99
100Х3Г2МТР	56	1100	110	2,8

Оценка механических и эксплуатационных свойств, апробированных в условиях машиностроительных предприятий экспериментальных марок сталей 70Х3Г2ВТБ, 70Х3Г2ФТР и 100Х3Г2МТР показала, (таблица 3), что их механические свойства находятся на требуемом уровне (согласно ОСТ 24.013.04-83). По прочности исследуемые стали не уступают традиционным, а по ударной вязкости и износостойкости превосходят их.

Результаты исследования показывают, что предложенный состав сталей 70Х3Г2ВТБ, 70Х3Г2ФТР и 100Х3Г2МТР, в сочетании с оптимальным режимом их термической обработки (закалка с температуры 1000 °С, отпуск при температурах 630–650°С для сталей 70Х3Г2ВТБ и 70Х3Г2ФТР, 530–550°С для стали 100Х3Г2МТР), позволил получить необходимые по ТУ сдаточные характеристики [4], и повысить эксплуатационную стойкость опытных валков на 15-20%, что подтверждено соответствующими актами внедрения и полученным патентом 2535148 РФ. «Инструментальная сталь для горячего деформирования», 20.07.2014.

Выводы

1. Разработаны опытные стали инструментального класса с микролегирующим комплексом Cr–Mn–Mo–Ti–B, Cr–Mn–V–Ti–B, Cr–Mn–W–Ti–Nb, работающие в сложных условиях нагружения и износа. Показано, что стали с пониженным содержанием хрома удовлетворяют условиям производства и эксплуатации крупногабаритного инструмента.

2. Дилатометрическим анализом определены критические точки экспериментальных сталей. Получены термокинетические диаграммы распада переохлажденного аустенита, позволяющие выявить температурно-временные интервалы структурных превращений при охлаждении с температуры 1000 °С в интервале скоростей 10–0,013 °С/с.

3. На основании электронно-микроскопического и рентгеноструктурного методов анализа установлено, что при отпуске в интервале температур 550–650°С в исследуемых сталях 100Х3Г2МТР, 70Х3Г2ВТБ и 70Х3Г2ФТР происходит дисперсионное упрочнение за счет выделения мелкодисперсных частиц карбидов на основе Cr, Mo, Ti, V, W размером 0,01–0,06 мкм.

4. На основе изучения структурно-фазового состава опытных микролегируемых сталей инструментального класса, применяемых в условиях машиностро-

ительного производства, разработаны режимы термической обработки крупногабаритного инструмента, повышающие его эксплуатационную стойкость на 15–20%.

5. Опытная эксплуатация валков горячей прокатки и штампов горячего деформирования из разработанных сталей на предприятиях ООО «Уральская сталь», г. Новотроицк Оренбургской области и ОАО «МК ОРМЕТО-ЮУМЗ», г. Орск показала увеличение стойкости инструмента на 20 %, что подкреплено соответствующими актами внедрения.

Список литературы

1. Крылова С.Е. Условия формирования структуры экономнолегированных сталей, предназначенных для работы в условиях комбинированного износа / Металловедение и термическая обработка металлов. - 2011. - № 5. - С. 38-51.
2. Крылова С.Е., Фот А.П., Якунина О.А., Антонов С.М., Рущиц С.В., Чуманов И.В. Изучение кинетики распада переохлажденного аустенита в условиях непрерывного охлаждения экономно-легированной стали для изготовления валков большого диаметра / Электрометаллургия. – 2013. - № 10. - С. 19-24.
3. Крылова С.Е. Влияние кинетики распада переохлажденного аустенита на формирование структуры экономно-легированной инструментальной стали 70X3Г2ВТБ / Физика металлов и металлосведение. - 2013. Том 114, № 10. - С. 926-935.
4. Крылова С.Е., Клецова О.А., Кочковская С.С. Исследование структуры и свойств валков горячей прокатки из стали 70X3Г2ВТБ после термической обработки / Металловедение и термическая обработка металлов – 2015 – № 2. С. 28-32.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ КОМПЛЕКСНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА ОСНОВЕ 4-ТОЧЕЧНОГО ИЗГИБА

Ибрагимов А.Р., Шафигуллин Л.Н.

*Набережночелнинский институт (филиал) Казанского (Приволжского)
федерального университета. Набережные Челны. Россия.*

ibragimov.a.r@mail.ru

Газотермические покрытия широко применяются в промышленности. В авиастроении эти покрытия применяются на лопатках, форсунках камеры сгорания, в кожухе газотурбинного двигателя, 85% деталей имеют защитные покрытия. Детали с газотермическим покрытием работают в условиях свыше тысячи градусов. До настоящего момента не было достаточно информативных методов исследования этих покрытий на прочность, пластичность, показывающих напряжения, закладываемые в процессе напыления как плазменного, так и лучевого. Напряжения влияют на адгезионно-когезионные связи в многослойных покрытиях, увеличиваются по мере толщины покрытия и влияют на прочность сцепления, а также на ряд других характеристик.

Проведение испытаний на 4-х точечный изгиб с целью исследований деформационного поведения газотермических покрытий широко известно в мировой науке. В основе этих исследований лежат изучение характера деформируемости покрытий, развития в них трещин. На основе полученных данных делается

заключение о качестве покрытий, соответственно, рекомендации к применению, например, на деталях газотурбинного двигателя в авиастроении.

При этом надо понимать, что процесс плазменного напыления является сложным многопараметрическим процессом, стабильность которого тесно связана с конструктивными особенностями плазменного оборудования. В процессе напыления нестабильность технологических параметров напыления, таких как состав и расход плазмообразующего и транспортирующего газов, скорость расхода порошков, сила тока, напряжение, а также неоднородность размеров частиц напыляемых порошков обуславливает формирование температурно-скоростного режима напыления частиц в широком диапазоне. При ударе полурасплавленных порошковых частиц о поверхность детали и формировании покрытия происходят сверхскоростные процессы деформирования и кристаллизации частиц порошка, приводящие к созданию сильно искаженной мелкозернистой кристаллической структуры.

А применяемый четырехточечный изгиб позволяет исследовать прочность сцепления, адгезионно-когезионные связи в покрытиях, который отличается от схемы чистого изгиба способом нагружения: изгибающий момент создается при помощи сосредоточенных сил, приложенных внутри или вне пролета образца. Следовательно, на участках образца от опоры до точки приложения нагрузки действует перерезывающая сила, т.е. поперечные сдвиги. В случае приложения нагрузки вне пролета это не оказывает влияния на однородность напряженного состояния части образца, расположенной между опорами, т.е. для этой части образца сохраняются все достоинства схемы чистого изгиба.

Был разработан метод определения напряжений в покрытиях экспресс методом с помощью тензодатчиков фиксированием значения напряжений. И для автоматизации процесса эксперимента был разработан программно-аппаратный комплекс. Удобство и скорость проведения испытаний с одной стороны, с другой трудоемкость получения образцов газотермического покрытия оксида циркония и на эти образцы наклеивание тензодатчиков под испытания определили необходимость поиска решений при одном испытании получения комплексных много зависимых и в то же время научно обоснуемых режимов для эксперимента.

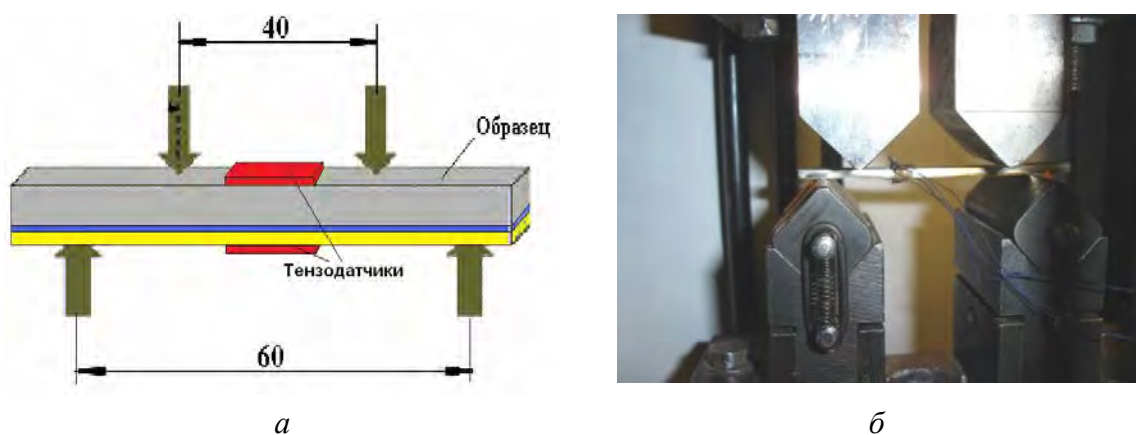


Рис. 1. Схема нагружения (а) и общий вид приспособления (б)

Ранее по технологии оценки напряжений в газотермических покрытиях для оценки упругого поведения покрытий и выявления остаточных деформации образцов прямоугольные пластины с покрытием, подвергались плавному нагружению до 400Н, затем нагрузка снижалась до нуля. Далее испытывалась пластическая зона при 760Н и затем испытания проводились до разрушения покрытий.

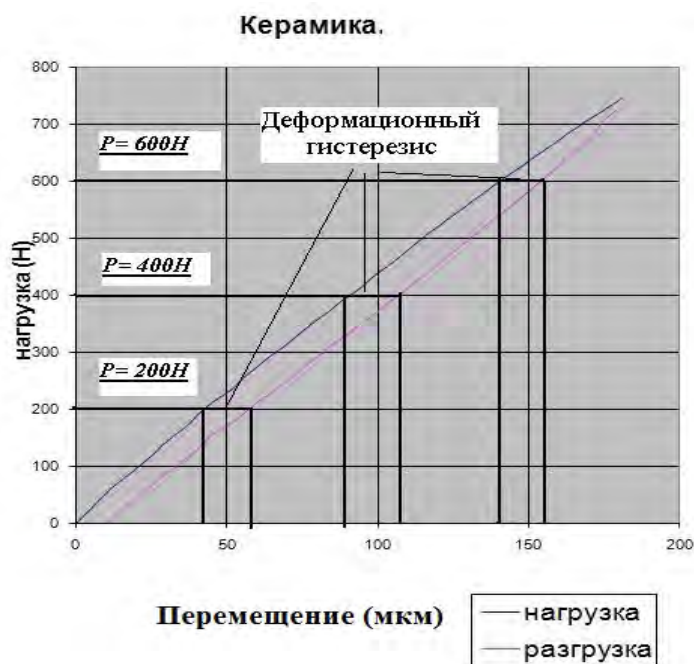


Рис. 2. Упруго-пластический тип деформационного гистерезиса

При достижении нагрузки в 760 Н в керамическом слое покрытия развивается упруго-пластическая деформация, так как при полном разгрузке образцов возникает деформационный гистерезис (рис.2). Вычисление разницы в значениях абсолютной деформации (перемещении) при фиксированных нагрузках (200, 400, 600Н) при нагружении и полной разгрузке позволило выделить пластическую долю деформации.

Установлено, что керамический слой покрытия ЦИО-7-10-50 (кривая 1) является наиболее пла-

стичным по сравнению с Z7Y-10-90 (кривая 2) и Metco 204-NS (кривые 3 и 4) (рис.3).

При этом установлено, что двойная термообработка покрытия Metco 204-NS по сравнению с одинарной (диффузионным вакуумным отжигом) способствует увеличению упругих свойств (кривые 3 и 4).

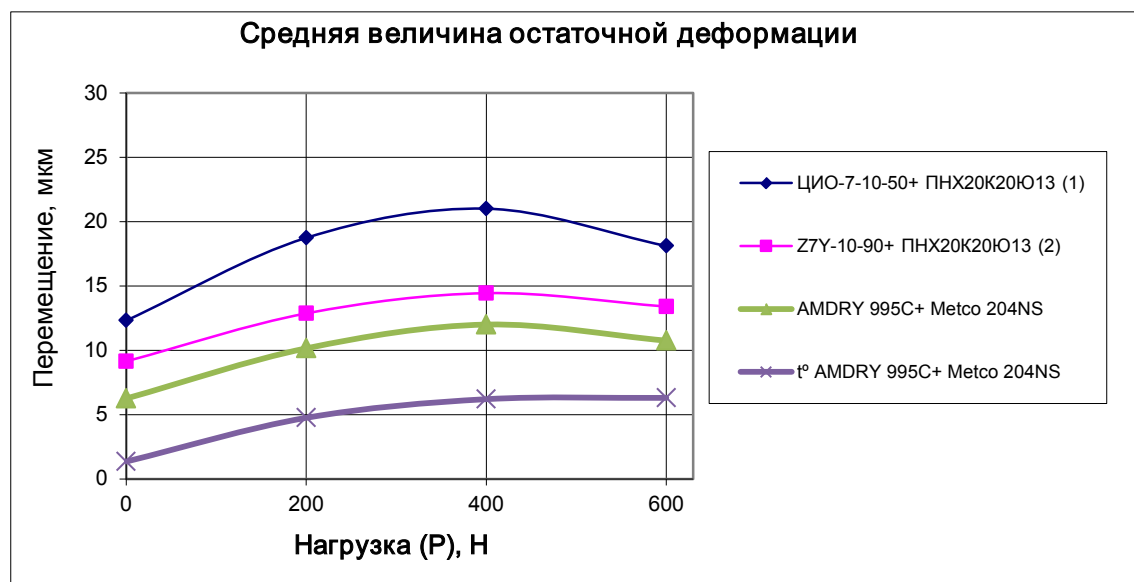


Рис.3. Величина остаточной деформации при фиксированных нагрузках 200, 400, 600Н трех систем ТЗП с различным составом керамического слоя и последующей термической обработкой (ЦИО-7-10-50+ ПНХ20К20Ю13, Z7Y-10-90+ ПНХ20К20Ю13 – диффузионный отжиг 1050 °С – 4 ч., окислительный отжиг 850 °С – 20 ч.; Metco 204NS+ AMDRY 995C – диффузионный отжиг 1050 °С – 4 ч.; t° Metco 204NS+ AMDRY 995C – диффузионный отжиг 1050 °С – 4 ч., окислительный отжиг 850 °С – 2 ч.)

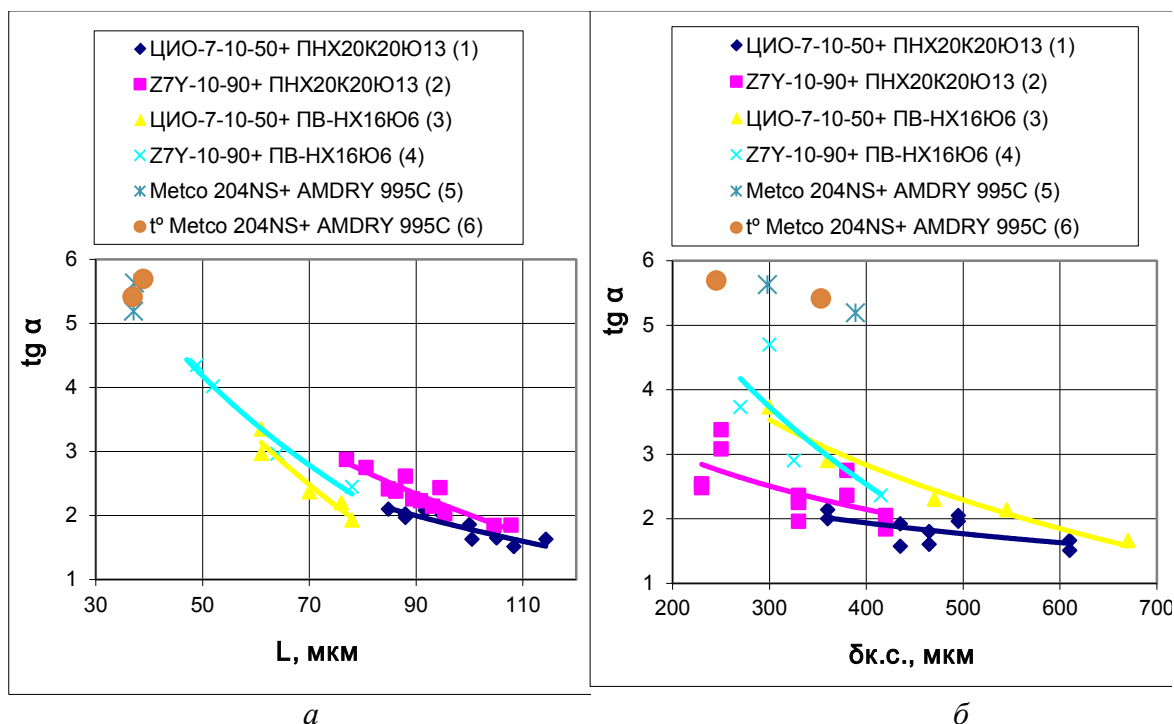


Рис. 4. Взаимосвязь жесткости системы "Основа - двухслойное покрытие" с величиной абсолютной деформации при $P = 400\text{Н}$ (а); и с толщиной керамического слоя (б)

По кривым деформирования был определен угол наклона кривых, тангенс которого можно идентифицировать с жесткостью системы «покрытие-основа» (рис. 4а, 4б). Установлено, что кривые группируются в зависимости от состава подслоя: более жесткие системы – с подслоем ПВ-НХ16Ю6, менее жесткие – с подслоем ПНХ20К20Ю13. Система ЦИО-7-10-50 с ПВ-НХ16Ю6 имеет наиболее узкий диапазон перемещений при нагружении до 400Н, что свидетельствует о стабильности свойств этой системы в упругой области. Система с покрытием Metco 204-NS+ AMDRY 995C имеет наибольшую жесткость при сопоставимых значениях толщины керамического слоя с остальными изученными системами покрытий.

Проведенные исследования показали высокую чувствительность методики к характеристикам покрытий, поэтому разрабатывается методика более широкого комплексного анализа газотермических покрытий.

Предлагается образцы с покрытием испытывать не только по ранее применявшейся технологии, а внести и другие параметры при учете неизменных параметров – это химический и гранулометрический состав, примерно равная толщина покрытий, одна и та же установка и режимы напыления.

Коррелируемые параметры будут:

1. Образцы выдерживать в печи при 1100 °С с варьированием времени (1,2,10,50,100 часов), таким образом посмотреть как время термообработки влияет на его механические свойства.

2. Испытания проводить нагружения и разгружения до 400, 800, 1200 Н, таким образом посмотреть, как при равном соотношении изменения нагрузки происходит накопления пластических деформации. Если они не равносоотнесимы, то это позволяет судить о новых свойствах поведения газотермических покрытий

в области упругих и пластических деформации и в области предразрушения. В комплексе также провести испытания на разрушения покрытий.

3. При испытаниях на 400, 800, 1200 Н также проводить циклические нагрузки на каждом из этих режимов, тем самым посмотреть на характер накопления напряжений, т.е. проверить, как увеличиваются или уменьшаются пластические деформация, напряжения.

4. Как правило, примерная равная толщина и небольшая разница в несколько микрон влияют на механические свойства, поэтому также актуально посмотреть влияние толщины покрытия на прочностные, деформационные свойства.

5. С учетом вышеописанного необходимо посмотреть в комплексе: пластические деформация и остаточные напряжения при 400, 800, 1200 Н, как степень нагружения и разгружения влияют – это связать с толщиной покрытия, с соотношением с подслоем, а может быть с временем температурной выдержки и малым циклическим испытанием.

6. Необходимо обратить внимание на степень запаздывания при разгрузке. Как оно происходит и в каких случаях быстро или медленно образцы деформируются.

7. Ключевой информативный момент при испытаниях – это сравнение прочности покрытий, т.к. это конструкционный параметр и знание прочности покрытий принципиально важно при проектировании изделий с покрытием, а тот или иной режим может понижать или повышать прочность.

8. Необходимо отметить, что современный комплекс позволяет получать равное количество сигналов в одну единицу времени, тем самым можно сравнить по времени и определить большую жесткость (т.е. малые значения деформации) и скорость деформирования. Как коррелируются во первых по скорости деформирования, во вторых по жесткости при этом.

Необходимо иметь ввиду, что высокая скорость нагружения при 4-х точечном изгибе может не позволить зафиксировать упругие деформация, происходящие в покрытий при разгрузении. В то же время при медленном скорости нагружения, напряжения могут успеть релаксировать, тем самым также не будут отражать реальные свойства системы газотермических покрытий. В то же время при быстром нагружений – это будет приводить к высокой скорости развития трещин, не позволяя извлечь выгоды от применения 4-х точечного изгиба. Исходя из вышеописанной проблемы и зная, что примерная прочность покрытий колеблется от 1000 до 2500 Н при необходимых для этого от получаса до часа и более времени для испытания, определили оптимальную скорость нагружения 300 грамм в секунду.

С учетом получаемых всех переменных на одном эксперименте предполагается, что может быть комплексный подход анализу механических свойств покрытий при 4-х точечном изгибе. И объединяет в себя концепции равносоотнесенных нагружений, влияние циклических испытаний, влияние скорости нагружения на механические свойства газотермических покрытий оксида циркония. Как результат, можно получить широкое распространение в промышленности программно-аппаратного комплекса для оценки напряжений в газотермических покрытиях при 4-х точечном изгибе для повышения их прочности и конструкционных свойств.

Проект направлен на разработку программного аппаратного комплекса для аттестации технологических процессов создания многослойных газотермических покрытий.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ Cu-Cr, СФОРМИРОВАННОГО НА МЕДИ КОМБИНИРОВАННЫМ МЕТОДОМ

Романов Д.А., Громов В.Е.

*Сибирский государственный индустриальный университет,
Новокузнецк, Россия,
romanov_da@physics.sibsiu.ru*

Введение

На изготовление разрывных электроконтактов низковольтной аппаратуры для нужд электротехники используется около четверти мирового потребления серебра [1]. Ввиду относительно высокой стоимости таких контактов, ведутся разработки бессеребрянных разрывных контактов, которые при низких ценах могут обеспечить надежную работу коммутирующих аппаратов. Медь, в качестве заменителя серебра в электроконтактах, обладает набором необходимых свойств, позволяющих создавать на ее основе сплавы с повышенным сопротивлением к электродуговому износу и свариванию. Поэтому композиционные сплавы на основе меди широко применяют в электротехнике в качестве контактного материала для низко- и высоковольтных выключателей, вставок плазмотронов, электродов сварочных машин и др. [2]. В качестве упрочняющих фаз в таких материалах применяют тугоплавкие металлы, карбиды, оксиды и нитриды. Получают композиты методами порошковой металлургии [2, 3] и перспективным методом электро-взрывного напыления (ЭВН) [4–6].

Цель работы – исследование структуры и свойств покрытия на основе Cu–Cr, сформированного на медной подложке комбинированным методом.

Материал и методика исследования

В качестве материала исследования использовали покрытие на основе Cu–Cr, сформированное на медной подложке комбинированным методом, сочетающим ЭВН [4] и последующую обработку высокоинтенсивным импульсным электронным пучком.

Покрyтия наносили на образцы из электротехнической меди марки М00 с размерами 15×15×5 мм. Режим термосилового воздействия на облучаемую поверхность задавали выбором зарядного напряжения емкостного накопителя энергии установки, по которому рассчитывали поглощаемую плотность мощности [7]. Электровзрывное напыление проводили с использованием композиционного электрически взрываемого проводника [8] для нанесения покрытий, который в данной работе представлял собой двуслойную медную фольгу с заключенной в ней навеской порошка хрома. Поглощаемая облучаемой поверхностью плотность мощности при напылении составляла 4,1 ГВт/м², диаметр сопла (из сплава системы Mo–C–Cu) разрядной камеры плазменного ускорителя – 20 мм, расстояние образца от среза сопла – 20 мм. Массы фольги и порошковой навески были одинаковы и составляли 277 мг. Режимы облучения электронным пучком на установке СОЛО (ИСЭ СО РАН) [9] приведены в табл. 1.

Исследование структуры покрытия осуществляли методами сканирующей электронной микроскопии, механические свойства изучали методами нанотвердометрии, трибологические параметры анализировали, определяя износостойкость и коэффициент трения.

Таблица 1. Режимы облучения покрытия на основе Cu–Cr высокоинтенсивным импульсным электронным пучком на установке СОЛО

Режим	Параметры облучения		
	E_s , Дж/см ²	t , мкс	N , имп.
1	45	100	10
2	50	100	10
3	55	100	10
4	60	100	10
5	60	200	20

Результаты исследований и их обсуждение

В структуре сплавов системы Cu–Cr присутствует две фазы: твердые растворы на основе меди (α) и хрома (β) [10]. В системе Cr–Cu при содержании меди (4–45) ат.% при температуре (1768±8) °C наблюдается монотектическое равновесие. При температуре 1074,8 °C выявлено эвтектическое превращение. Эвтектическая жидкость содержит 1,56 ат. % Cr. В диапазоне концентраций меди (18,8–45) ат. % находится область расслоения двух жидкостей L1 и L2.

В твердом состоянии в системе Cu–Cr сосуществуют две фазы: α -твердый раствор хрома в меди и β -твердый раствор меди в хrome [6, 7]. Вследствие весьма малой растворимости меди в хrome в твердом состоянии (при 1150 °C 0,06% и уменьшается практически до нуля при более низких температурах [10, 11]), второй твердой фазой является практически чистый хром.

Следовательно, на основе системы Cu–Cr возможно создание дисперсионно-твердеющих медных сплавов с высокой электропроводностью и твердостью. Это позволяет считать систему Cu–Cr перспективной основой для разработки жаропрочных сплавов высокой электро- и теплопроводности на медной основе.

Чистая медь обладает сравнительно низкой прочностью. Добавки тугоплавких металлов (Cr, W, Ta, Nb, Mo, V) и/или их карбидов, оксидов и нитридов упрочняют медь при комнатной и повышенных температурах [2, 3]. Получают такие композиты методами порошковой металлургии.

Для повышения надежности и безопасности работы разрывных электроконтактов (в том числе, дугогашения) в состав электроконтактных материалов вводят различными способами графит [12]. В этом случае медь является токопроводящим, W, Ti, Mo, Cr и Nb – упрочняющими, а графит – дугостойким компонентом. Главная проблема получения таких сплавов заключается в отсутствии смачивания в системе Cu–C, в связи с чем все работы по получению дугостойких углеродсодержащих материалов проводятся методами порошковой металлургии [12]. Однако при всех достоинствах процесс механического сплавления порошков является энергоемким и многостадийным, технологии порошковой металлургии не позволяют получить беспористые композиты.

Важно отметить, что некоторые из карбидов (WC, Cr₃C₂) плавятся инконгруэнтно с выделением чистого графита [11]. При высоких температурах (при дуговом разряде между разрывными электроконтактами) в присутствии кислорода воздуха графит, начиная с 600 °C, будет окисляться до CO и CO₂, которые выполняют роль газовой «подушки» и защищают поверхность контактов от дальнейшего окисления. Кроме того, закись углерода CO является восстановителем для образовавшихся оксидов меди [12, 13]. Следовательно, дополнительное формирование в покрытии системы Cu–Cr карбидов вольфрама и хрома позволяет существенно улучшить служебные характеристики электроконтактов.

Таблица 2. Элементный состав модифицированного слоя (ат. %; Si остальное)

[illegible]

Формирующееся покрытие является многослойным (рис. 1). Анализ структуры поперечных шлифов методами сканирующей электронной микроскопии позволил выявить 4 слоя. Выполненные исследования показывают, что выявленные слои отличаются не только структурой, но и элементным составом. Результаты микрорентгеноспектрального анализа элементного состава покрытия представлены в табл. 2. Анализируя результаты, представленные в табл. 2, можно отметить, что основным элементом слоя №1 является углерод, концентрация которого зависит от режима облучения электронным пучком и изменяется в пределах от 66 ат.% до 40 ат.%. При удалении от поверхности облучения концентрация углерода снижается и в слое №4 (слое, расположенном на границе раздела покрытия и подложки) изменяется в пределах от 7 ат. % до 52 ат. %. Следовательно, углерод, являясь карбидообразующим элементом, в достаточной мере присутствует в сформированном покрытии, что указывает на принципиальную возможность образования в покрытии карбидов хрома.

Концентрация хрома в покрытии изменяется нелинейным образом, достигая максимального значения, независимо от режима облучения, в слое №2 и №3. Кроме атомов хрома в исследуемом покрытии выявлены сопутствующие карбидообразующие элементы, а именно, Ti и Mo, концентрация которых неоднозначным образом зависит и от режима облучения и от номера слоя. В качестве примеси в покрытии присутствуют атомы железа и никеля. Во всех образцах обнаружено наличие атомов кислорода. Независимо от режима облучения, кислород обнаруживается преимущественно в слое, расположенном на границе раздела покрытия и подложки. Можно предположить, что причиной появления атомов кислорода в покрытии является окисная пленка, присутствующая на поверхности образцов меди перед напылением покрытия.

Как уже отмечалось выше, наличие в покрытии атомов хрома и углерода указывает на возможность формирования карбидной фазы. Действительно, исследования, выполненные методами рентгенофазового анализа, выявили присутствие карбидов состава Cr_3C_2 , Cr_7C_3 и Cr_{23}C_6 .

Таким образом, анализ результатов, полученных при исследовании структуры, элементного и фазового состава, позволяют констатировать, что комбинированным методом, сочетающим электровзрывное напыление и последующее облучение высокоинтенсивным импульсным электронным пучком, удастся сформировать на поверхности меди многослойные многофазные покрытия на основе системы Cu–Cr, содержащие, наряду с медью и хромом, карбиды хрома.

Физико-механические свойства покрытия исследовали путем определения нанотвердости и модуля Юнга. Анализ результатов, представленных на рис. 2а, свидетельствует о том, что график зависимости твердости HV от нагрузки P можно условно разделить на два участка. При малых значениях нагрузки ($P \leq 100$ мН) твердость существенным образом зависит от величины P ; при $P \geq 100$ мН твердость покрытия практически не зависит от нагрузки на индентор.

Очевидно, что величина твердости при малых нагрузках ($P \leq 100$ мН) обусловлена не столько свойствами покрытия, сколько особенностями взаимодействия алмазного наконечника с материалом [15]. С учетом этого допущения твердостью покрытия следует считать величину $HV \approx 3,5$ ГПа, которая соответствует среднему значению твердости участка 2 графика, представленного на рис. 2а. Отметим, что твердость сплава Cu–Cr $\approx 0,6$ ГПа. После проведения отжига на дисперсионное твердение твердость может увеличиться до 1,4 ГПа. Микротвердость образцов бронзы в состоянии поставки – 1,2 ГПа [2]. Следовательно, твердость покрытия, сформированного на меди комбинированным методом, превышает

твердость сплава Cu–Cr, подвергнутого дополнительной упрочняющей термической обработке, в 2,5 раза.

Подобным образом зависит от нагрузки на индентор и величина модуля Юнга покрытия (рис. 2б). При $P \geq 100$ мН модуль Юнга покрытия практически не зависит от нагрузки на индентор и равен ≈ 125 ГПа. Модуль Юнга меди 110 ГПа, бронзы – 100 ГПа [2]. Следовательно, модуль Юнга покрытия превышает модуль Юнга меди в $\approx 1,15$ раза.

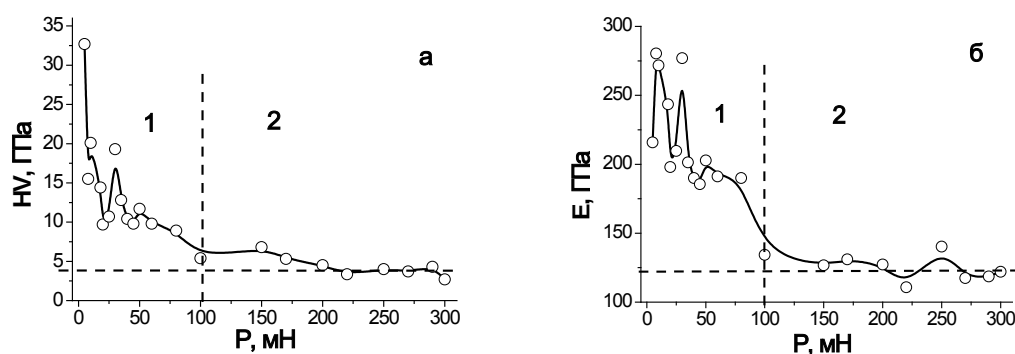


Рис. 2. Зависимость твердости (а) и модуля Юнга (б) от нагрузки на индентор; покрытия на основе Cu–Cr. Режим обработки №1.

Таким образом, выполненные исследования показывают, что предлагаемый комбинированным метод, сочетающий электровзрывное напыление и последующее облучение высокоинтенсивным импульсным электронным пучком, позволяет формировать на меди высокотвердые высокомодульные покрытия на основе системы Cu–Cr.

Одной из важных характеристик электроконтактов является их износостойкость. Результаты испытаний на износостойкость покрытия, сформированного по режиму №1, представлены в табл. 3. Анализ представленных в табл. 3 результатов показывает, что сформированное на поверхности меди покрытие на основе системы Cu–Cr характеризуется более высокими значениями скорости изнашивания и коэффициента трения по сравнению с образцами исходной меди. Учитывая высокие значения твердости покрытия и предполагая наличие в нем высокопрочных частиц карбидной фазы, можно допустить, что низкие значения износостойкости покрытия обусловлены выкрашиванием частиц карбидной фазы и последующим саморазрушением покрытия при трении в условиях присутствия абразивного материала.

Таблица 3. Результаты трибологических испытаний покрытия, сформированного по режиму №1

режим	$V, 10^{-6},$ мм ³ /Н·м	$\frac{V(\text{исх})}{V(\text{покрытие})}$	$\langle \mu \rangle$	$\mu(\text{min})$	$\mu(\text{max})$
Сu исходный	76,7		0,332	0,116	0,412
Cu–Cr–C	301,8	0,25	0,627	0,157	0,708

Заключение

Электронно-плазменным комбинированным методом, сочетающим электро-взрывное напыление и последующее облучение высокоинтенсивным импульсным электронным пучком, на поверхности меди сформировано многослойное многофазное покрытие на основе системы Cu–Cr, содержащее, наряду с медью и хромом, карбиды хрома, и характеризующееся высокими значениями твердости и модуля Юнга.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-32-60032 мол_а_дк, при финансовой поддержке Гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук МК-4166.2015.2, госзаданий Минобрнауки №№ 2708 и 3.1496.2014/К на выполнение научно-исследовательской работы. Данная работа была выполнена с частичным использованием оборудования Центра коллективного пользования «Материаловедение» СибГИУ. Выбор оптимальных режимов и облучение поверхности покрытий высокоинтенсивным импульсным электронным пучком на установке СОЛО выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-29-00091).

Список литературы

1. Stockel, D. Entwicklungsrichtungen den Werkstoff für Elektrische Kontakte / D. Stockel // Metall (W. Berlin). – 1983. – № 1. – S. 30-36.
2. Березин, В.Б. Справочник электротехнических материалов: 3-е изд. / В.Б. Березин, Н.С. Прохоров, Г.А. Рыков, А.М. Хайкин. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 399 с.
3. Zuhailawati, H. Synthesis of copper-niobium carbide composite powder by in situ processing / H. Zuhailawati, R. Othman, B.D. Long, M. Umemoto // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – Vol. 464. – P. 185-189.
4. Romanov D.A., Budovskikh E.A., Gromov V.E. Surface Relief and Structure of Electroexplosive Composite Surface Layers of the Molybdenum–Copper System // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques – 2011. – Vol. 5. – No. 6. – P. 1112–1117
5. Budovskikh E.A., Gromov V.E., Romanov D.A. The Formation Mechanism Providing High-Adhesion Properties of an Electric-Explosive Coating on a Metal Basis // Doklady Physics – 2013. – Vol. 58. – № 3. – P. 82–84
6. Structure of Electroexplosive TiB₂–Ni Composite Coatings after Electron Beam Processing / D.A. Romanova, E.N. Goncharova, E.A. Budovskikh et al. // Inorganic Materials: Applied Research – 2015. – Vol. 6. – No. 5. – P. 536–541
7. Романов Д.А., Будовских Е.А., Громов В.Е., Иванов Ю.Ф. Электровзрывное напыление износостойких и электроэрозийноустойчивых покрытий. - Новокузнецк: Изд-во «Полиграфист», 2014. – 203 с.
8. Патент РФ № 2478732 на изобретение «Композиционный электрически взрываемый проводник для электровзрывного напыления покрытий или электровзрывного легирования поверхности металлов и сплавов» / Романов Д.А., Будовских Е.А., Громов В.Е.; заявл. 13.09.2011; опубл. 10.04.2013, Бюл. № 10. 8 с.
9. Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф. Наноструктурирование поверхности металлокерамических и керамических материалов при импульсной электронно-пучковой обработке // Известия вузов. Физика. - 2008. - №5. - С. 60-70.

10. Дриц, М.Е. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди: Справочник / М.Е. Дриц, Н.Р. Бочвар, Л.С. Гузей и др. – М.: Наука, 1979. – 248 с.
11. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – Т. 1. – 992 с.
12. Гершман, И. С. Испытание на дуговое воздействие материалов систем Cu-C, Cu-Cr, Cu-Cr-C / И. С. Гершман, Е. О. Харитонов, А. Н. Бардин // Вестник ВНИИЖТ. – 2006. – № 4. – С. 42-44.
13. Гершман, И. С. Токосъемные углеродно-медные материалы / И. С. Гершман // Вестник ВНИИЖТ. – 2002. – № 5. – С. 15-20.
14. Багаутдинов А.Я., Будовских Е.А., Иванов Ю.Ф., Громов В.Е. Физические основы электровзрывного легирования металлов и сплавов. – Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2007. – 301 с.
15. Головин Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикроробъектах, тонких приповерхностных слоях и пленках (Обзор) // ФТТ. - 2008. - Том 50, Вып. 12. - С. 2113–2142.

DEFORMATION AND FRACTURE OF Gd NANOWIRES

Aish M. M.

Physics department, Faculty of science, Menoufia university, Menoufia, Egypt
mohamedeash2@yahoo.com

In the paper feature of atomic transformation was considered of Gd nanowires during dynamic deformation. the transformation of atomic planes displacements and defects forming during tension has been studied. The investigation was revealed three main deformation processes, Quasi-elastic deformation, slipping and alloy fracture.

Mathematical and Computer Simulation Model

Molecular Dynamics (MD) simulations have been carried out on pure Platinum with face-centered cubic (FCC) lattice upon application of uniaxial tension at nanolevel. The experiment was made on the calculated block of crystal simulating three-dimensional Gd nanowires. To calculate the dynamics of the atomic structure, the method of molecular dynamics using Morse pair potentials was used [6]:

$$\varphi(r_{ij}) = D\beta e^{-\alpha r_{ij}} (\beta e^{-\alpha r_{ij}} - 2), \quad (1)$$

where D – energy parameter corresponding to the depth of the potential hole, α – the parameter determining the stiffness of the interatomic bonds, $\beta = e^{\alpha \cdot r_0}$, r_0 – some average equilibrium distance in the focal areas where the interaction between atoms takes place. The interaction between atoms is taken into account up to the first three coordination spheres. The duration of one iteration was equal to 10^{-14} s⁻¹ at the calculation by the molecular dynamics method.

The use of Morse potential justifies well at the research of the majority of defects formed during structure-energetically transformations in the deformation process.

The potential energy of a system of N atoms is represented as:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1, i \neq j}^N \sum_{j=1}^N \varphi_{KL}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (2)$$

Where $\mathbf{r}_i$ – radius vectors of i -th atom.

The potential is determined, the atomic force F is given as the derivative of the potential energy, namely

$$F = \frac{d\varphi_{KL}(r)}{dr} \quad (3)$$

Mathematical model of the molecular dynamics method [2] describes a system of ordinary differential equations of motion of Newton. The equation of motion in the classical form is represented by:

$$m_i \frac{dv_i}{dt} = F_i \frac{dr_i}{dt} = v_i, i = 1, 2, \dots, N \quad (4)$$

Where m_i and v_i – mass and velocity of i -th atom - time.

To solve the system of ordinary differential equations by numerical Euler method with half-step. Temperature of the atoms in a perfect crystal, calculated using the formula:

$$T = \frac{2k}{3Nk_b} = \frac{1}{3Nk_b} \sum_i^N m_i v_i^2, \quad (5)$$

where k_b , Boltzmann constant and K , is the total Kinetic energy.

A computer experiment is performed at a temperature corresponding to 10 K, 200K and 300 K, at any stage of deformation involving the possibility of chilling calculation unit for detailed analysis of the structural changes occurring in it.

There are many researches of the behavior of the defects of various types using the given potential as for two-dimensional models, so for three-dimensional models [6-9]. The Morse potential is widely applied at the research of such defects as grain boundaries and anti-phase boundaries which are of great importance for deformation processes of intermetallic compounds and ordered alloys [1-5].

Results and discussions

Structural-energetic changes taking place of the ordered alloy of Gd nanowires with Fcc crystal lattice under the influence of uniaxial tension deformation in the directions $\langle 001 \rangle$ and $\langle 100 \rangle$ were studied by the method of molecular dynamics. in this part we will discuss a series of experiments for the deformation of 24x24x48 (atomic layer) of Gd nanowire at 300K in detail and compare with another series of experiments for different size and orientation of Gd nanowires at different temperature.

Having studied the graphs behavior «stored energy – time of deformation» (fig.1.). In the graphs, four main stages of structure-energetic transformations: quasi-elastic deformation, plastic deformation, flow (necking) and destruction can be distinguished.

The initial stage — quasi-elastic deformation, when small displacements of atoms take place and the defects are not observed. In the given section of the graph, the stored energy according to a parabolic law. The first stage comes to the end at the point of energy bifurcation.

Consecutive splitting of the family of atomic planes in $\{100\}$ into monatomic ones, was observed at the first stage due to the differences in the distances between the atomic layers in the directions $\langle 100 \rangle$ and $\langle 010 \rangle$.

The intensity of energy and deformation time for all stages depends on experiment temperature. With the growth of temperature, duration of quasi-elastic deformation decreases, and duration of plastic deformation and a flow stages increases. It is shown that anisotropy of structure- energetic changes taking place in alloys depends on orientation of the alloy. In particular, the development of plastic deformation stages in the direction $\langle 001 \rangle$ occurs the formation of anti-phase boundaries and C-domains.

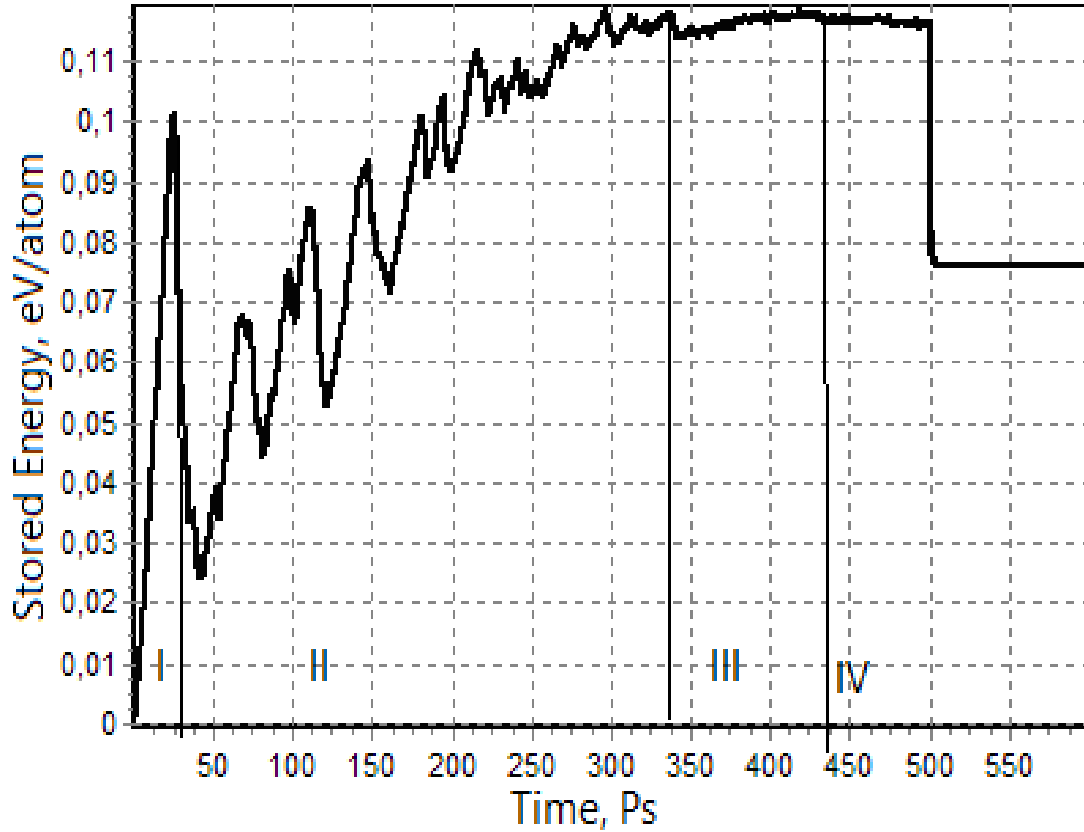


Fig. 1. The change of the stored energy of 24 X 24 X 48 Gd nanowire during the deformation in the direction $\langle 100 \rangle$ at 300K.

Conclusion

The process of formation of defects in the dynamic deformation of Fcc metallic Gd nanowires at low temperature deformation at all three stages was studied. Structural differences between the structural and energy transformations were as follows:

As a result of studies of structural and energy transformations during tensile deformation of Gd nanowires at low temperature, identified four stages of structural and energy transformations: the quasi-elastic, plastic, flow and fracture.

1. The first stage of structural and energy transformations in the deformation process ends with formation sliding on the substructure of Gd nanowires. At the first stage of deformation, we can see rotation the central portion of nanwire and C-domain formation in the second stage of deformation.

2. It was found that the features of structural and energy transformations for cubic symmetry of nanowires in the second stage of deformation affects the orientation of the axis of tension. The first step is the formation of vacancies, Frenkel pairs and interstitials. In the second stage occur collective atomic bias, the formation of dislocations and grain boundaries
3. The neck area occur in the third stage of structural and energy transformations. Stored strain energy in that period varies only slightly. In the third step, formation of grain boundaries and twins.
4. The nature of the destruction of blocks corresponds to brittle fracture at low temperatures. After fracture of nanowire for all size, found planar defects such as twins and packing defects.
5. The influence of temperature on the mechanisms of deformation and fracture was investigated. The change of the part of atoms with an ideal short order in the process of deformation was considered. Experiments have shown that when the temperature decreases the elastic region deformation, the plastic deformation increases, and in the neck area intensively developing a process disorder. Experiment with the crystal unit completely disordered showed that the first stage of deformation is narrowed, and the second stage increases.

References

1. M.M. Aish, M.D. Starostenkov, Effect of volume on the mechanical properties of nickel nanowire// Materials Physics and Mechanics, vol. 18, no. 1, (2013) pp. 53–62.
2. M.D. Starostenkov, M.M. Aish, A.A. Sitnikov, S. A. Kotrechko, Deformation of different nickel nanowires at 300 K // Letters on Materials, V.3 is.3, (2013), P.180-183.
3. Starostenkov M.D., Aish M.M. Effect of length and cross-sectional area on Ni₃Fe alloy plasticity // Advanced Materials Research. (2014). V.1013. P. 242-248.
4. MD Starostenkov, MM Aish, Molecular dynamic study for ultrathin Nickel nanowires at the same temperature, Materials Physics and Mechanics, (2014), vol. 21, no. 1, p. 1-7.
5. M.D. Starostenkov, M.M. Aish, Feature of deformation and breaking of Ni nanowire // Letters on Materials, V.4 is.2, (2014), P.89-92.
6. X. Yang, L. Liu, P. Zhai, Q. Zhang // Computational Materials Science 44 (2009) 1390.
7. M. Colin de Verdiere, A.A. Skordos, A.C. Walton, Michael May, Influence of loading rate on the delaminating response of unstuffed and tufted carbon epoxy non-crimp fabric composites/Mode II, Engineering Fracture Mechanics, (2012), V96,p. 1-10.
8. K.L. Nielsena, C.F. Niordsona, J.W. Hutchinson, Strain gradient effects on steady state crack growth in rate-sensitive materials, Engineering Fracture Mechanics, (2012), V96,p. 61-71.
9. Xin Wang, Two-parameter characterization of elastic–plastic crack front fields: Surface cracked plates under uniaxial and biaxial bending, Engineering Fracture Mechanics, (2012), V96,p. 122-146.

РАСЧЕТ МАТЕМАТИЧЕСКОГО КРИТЕРИЯ ПОДОБИЯ ДЛЯ БАЗОВЫХ ФЕРРОМАГНЕТИКА И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА

Макаров В.Н., Каныгина О.Н.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург, Россия,
makarsvet13@gmail.com

Ранее [1,2] был предложен способ идентификации ферромагнитных и сегнетоэлектрических свойств материалов на основе теории подобия, выбраны кристаллы с тетрагональной сингонией: интерметаллид золото-марганец (Au_4Mn) и титанат бария (BaTiO_3) в качестве базовых ферромагнетика и сегнетоэлектрика. В данной работе авторами представлены результаты расчета математического критерия подобия K_{me} .

Построены модели кристаллических решеток на основе пространственной группы и известных параметров (включая смещение атомов кислорода и атома титана для BaTiO_3) [3,4]. Как отмечалось в [2], кристаллы интерметаллида золото-марганец (Au_4Mn) и титаната бария (BaTiO_3) имеют металлическую и ковалентную связи. Ковалентная связь в титанате бария обеспечивается шестью атомами кислорода, а в интерметаллиде золото-марганец - за счет атомов золота, имеющих свободные электроны на d электронной оболочке.

Для обоих кристаллов проведен расчет кулоновской энергии и энергии обменного взаимодействия.

Длина связи для элементарной ячейки Au_4Mn и BaTiO_3 рассчитывается как средняя длина между центрами всех атомов кристалла:

$$\lambda_1 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i,$$

где n – количество связей; d_i - длина связи между атомами элементарной ячейки соответствующего кристалла.

Для кристалла интерметаллида золото–марганец значение $n = 210$, а для кристалла титанат бария это значение составляет 36. Длина связи для интерметаллида золото–марганец (Au_4Mn) $\lambda_1(\text{Au}_4\text{Mn}) = 3,9 \text{ \AA}$, а для титаната бария (BaTiO_3) $\lambda_1(\text{BaTiO}_3) = 4,77 \text{ \AA}$.

Значение величины радиуса сферы Вигнера–Зейтца оценивали по формуле:

$$r_s = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot \lambda_1^3}{8 \cdot \pi}} [5].$$

Для кристалла интерметаллид золото-марганец (Au_4Mn) значение радиуса сферы $r_s(\text{Au}_4\text{Mn}) = 1,92 \text{ \AA}$, а для кристалла титанат бария (BaTiO_3) это значение составляет $r_s(\text{BaTiO}_3) = 2,35 \text{ \AA}$.

Атомы в элементарной ячейке кристаллов интерметаллида Au_4Mn и титаната бария BaTiO_3 рассматривались как точечные заряды, локализованные в узлах, а электроны – как компенсирующий фон с отрицательным зарядом. Модель элементарной ячейки представляет собой два точечных положительно заряженных иона, находящихся на расстоянии длины связи, между которыми находится электронный газ. Данная модель "грубо" оценивает значение обменной и кулоновской энергии, однако, она будет рассмотрена в качестве предварительной качественной оценки [6].

Для расчета, тетрагональную кристаллическую решетку рассматривали как кубическую, используя коэффициенты приведения тетрагональной решетки к кубическому виду.

Величина кулоновской энергии в рамках используемой модели равна:

$$W_0 = k \cdot \left| -\frac{24,35}{(r_s/a_0)} \right| \text{ эВ/атом [6-8]},$$

где k – коэффициент приведения тетрагональной сингонии к кубической; a_0 – боровский радиус, $a_0 = 0,53 \text{ \AA}$.

Для интерметаллида золото-марганец значение кулоновской энергии $W_0(\text{Au}_4\text{Mn}) = 7,45 \text{ эВ/атом}$, а для титаната бария (BaTiO_3) это значение составляет $W_0(\text{BaTiO}_3) = 5,48 \text{ эВ/атом}$.

Величину энергии обменного взаимодействия можно найти по формуле:

$$U = k \cdot \left| -\frac{12,5}{(r_s/a_0)} \right| \text{ эВ/атом [6]}.$$

Для кристалла золото-марганец Au_4Mn значение энергии обменного взаимодействия $U(\text{Au}_4\text{Mn}) = 3,82 \text{ эВ/атом}$, а для кристалла титаната бария BaTiO_3 это значение составляет $U(\text{BaTiO}_3) = 2,81 \text{ эВ/атом}$.

Для более точной оценки энергии обменного взаимодействия кристаллов введена поправка на величину энергии ковалентной связи. Шесть атомов кислорода в элементарной ячейке титаната бария рассмотрим как три молекулы кислорода. Энергия ковалентной связи в молекуле кислорода равна $2,56 \text{ эВ}$, длина ковалентной связи $1,21 \text{ \AA}$ [9]. Средняя арифметическая длина ковалентной связи равна $\lambda_2(\text{BaTiO}_3) = 3,07 \text{ \AA}$. После "грубой" экстраполяции, величина ковалентной энергии для трех молекул кислорода равна $E_k(\text{BaTiO}_3) \approx 3,03 \text{ эВ/атом}$. Таким образом, результирующая энергия обменного взаимодействия равна:

$$U_0(\text{BaTiO}_3) = U(\text{BaTiO}_3) + E_k(\text{BaTiO}_3),$$

где $U_0(\text{BaTiO}_3) = 5,84 \text{ эВ/атом}$.

Для расчета энергии ковалентной связи атомов золота в интерметаллиде Au_4Mn рассмотрим радиус сферы Вигнера–Зейтца как среднюю арифметическую длину ковалентной связи $\lambda_2(\text{Au}_4\text{Mn}) = 3,243 \text{ \AA}$. Подставляя эту величину в формулу для нахождения обменного взаимодействия, нашли энергию ковалентной связи:

$$E_k(\text{Au}_4\text{Mn}) = \left| -\frac{12,5}{\lambda_2(\text{Au}_4\text{Mn})/a_0} \right|,$$

где $E_k(\text{Au}_4\text{Mn}) \approx 2,04 \text{ эВ/атом}$.

Таким образом, результирующая энергия обменного взаимодействия равна:

$$U_0(\text{Au}_4\text{Mn}) = U(\text{Au}_4\text{Mn}) + E_k(\text{Au}_4\text{Mn}),$$

где $U_0(\text{Au}_4\text{Mn}) = 5,86 \text{ эВ/атом}$.

При расчете гамильтониана обменного взаимодействия необходимо учитывать негейзенберовские члены взаимодействия, не содержащиеся в уравнении, описывающие модель обменного взаимодействия Гейзенберга [10]. В дальнейшем, при использовании более точной модели, авторы предполагают делать поправку и на основании указанных выше параметров.

По параметрам обменного и кулоновского взаимодействия для двух элементарных ячеек определены математические критерии подобию:

$$Kme = \frac{U_0}{W_0}.$$

Для кристалла интерметаллида золото-марганец Au_4Mn $Kme(Au_4Mn) = 1,27$, для кристалла титаната бария $BaTiO_3$ это значение составляет $Kme(BaTiO_3) = 0,94$. Результаты расчетов сведены в таблицу 1:

Таблица 1. Результаты расчета математического критерия подобия базовых ферромагнетика и сегнетоэлектрика

Кристаллы	$\lambda_1, \text{\AA}$	$W_0, \text{эВ/атом}$	$U_0, \text{эВ/атом}$	Kme
Au_4Mn	3,90	7,45	5,84	1,27
$BaTiO_3$	4,77	5,48	5,86	0,94

Таким образом, для интерметаллида золото-марганец значение математического критерия подобия больше в 1,35 раза. Интерметаллид золото-марганец (Au_4Mn) является ферромагнетиком и должен обладать большим значением математического критерия подобия, что и показал расчет.

Использованная методика будет проверена на других материалах с тетрагональной структурой. Если она окажется полезной для идентификации ферромагнитных и сегнетоэлектрических свойств кристаллов, будет создана более приближенная к реальному кристаллу модель с использованием методов квантовой химии.

Список литературы

1. Макаров, В.Н. К вопросу об обменном и кулоновском взаимодействиях в ферромагнетиках и сегнетоэлектриках [Текст]/ В.Н. Макаров, О.Н. Каныгина// Физика прочности и пластичности материалов: сб. тез. XIX Международной конференции/ Ответственный редактор А.М. Штеренберг. - Самара: Самар. гос. тех. ун-т, 2015. - С. 72.
2. Макаров, В.Н. Выбор базовых ферромагнетиков и сегнетоэлектриков для идентификации ферромагнитных и сегнетоэлектрических свойств материалов [Текст]// Современные тенденции развития науки и технологий/ Сборник научных трудов по материалам VI Международной научно-практической конференции. - Белгород, 2015. Ч.1. - С. 51-53.
3. Physics of Ferroelectrics. A Modern Perspective [Text] / K. Rabe, Ch.H. Ahn, J.-M. Triscone (Eds.). - New York: PACS, 2007. - P. 383.
4. Watanabe, D. The Crystal Structure of the Ordered Alloy Au_4Mn [Text]/ D. Watanabe// Acta Crystallogr. - 1957. - 10. - P. 483-485.
5. Киттель, Ч. Квантовая теория твердых тел [Текст]/ Ч. Киттель. - М.: Наука, 1967. С. 381.
6. Ашкрофт, Н. Физика твердого тела. Том 2 [Текст]/ Н. Ашкрофт, Н. Мермин. - М.: Мир, 1979. - С. 422.
7. Sholl C.A. The calculation of electrostatic energies of metals by plane-wise summation [Text]// Proc. Phys. Soc./ - 1967. - V.92., - P. 434-445.
8. Phillips, J. C. The chemical bond and solid-state physics [Text]// Physics today/ . - 1970. - V.23., N.2., - P. 23-30.
9. Физические величины. Справочник [Текст]/ под ред. И.С Григорьева, Е.З. Мейлихова. - М.: Энергоатомиздат, 1991. - 1232 с.
10. Нагаев, Э.Л. Магнетики со сложными обменными взаимодействиями. - М.: Наука., 1988. - С. 232.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО ПОТОКА ЧАСТИЦ ВОЛЬФРАМА НА СТРУКТУРУ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ КОНСТРУКЦИОННОЙ СТАЛИ

Петров Е.В., Трофимов В.С.

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
г. Черноголовка, Россия,
petrow-ewgeni@mail.ru*

При исследовании материалов, обработанных высокоскоростным потоком частиц, как правило, основное внимание обращают на приповерхностную зону. Такой подход очевиден, так как основные процессы происходят именно в этой области. Соударение потока частиц с металлической преградой приводит к остановке большей их части в приповерхностной зоне и образованию на поверхности преграды структуры из кратеров и покрытия из остановившихся частиц. Наблюдаемое в экспериментах проникание отдельных частиц в металлическую преграду на глубину, не превышающую десяти их исходных диаметров, можно объяснить в рамках гидродинамической теории, в которой преграда рассматривается как несжимаемая жидкость.

Однако, при размерах частиц порядка 8–100 мкм, разогнанных энергией взрыва до скоростей в пределах 1000–3000 м/с, наблюдается их проникание в преграду на глубину, которая превышает размер исходных частиц в сотни раз и воздействие на структуру материала преграды. Данное явление было обнаружено в 70-х годах 20 века советскими учеными при проведении опытов по упрочнению металлов с помощью взрывного воздействия и получило название – сверхглубокое проникание потока частиц [1]. Несмотря на то, что природа данного явления не установлена, его уже сейчас можно использовать в технологических процессах, в частности, для упрочнения металлических материалов.

В качестве стальной преграды выбраны образцы из конструкционной стали Ст.3 диаметром 20 мм и высотой 30 мм, форма образцов обуславливалась удобством проведения экспериментов. В качестве материала порошка выступал вольфрам, с размером частиц 10–16 мкм. Схема эксперимента была следующей: образец помещался в направляющий канал диаметром 22 мм и высотой 100 мм, сверху которого располагалось кольцо высотой 10 мм с порошком вольфрама насыпной плотностью массой 3 г. На кольцо устанавливался заряд взрывчатого вещества с детонатором. В качестве взрывчатого вещества использовался гексоген насыпной плотности. Заряд взрывчатого вещества имел цилиндрическую форму диаметром 35 мм и высотой 100 мм, что отвечает условию реализации стационарной детонационной волны. Как известно при отношении $l/d \geq 2 - 2.5$ параметры детонационной волны и время реакции в ее фронте не зависят от длины заряда [2]. При детонации ударная волна и продукты взрыва разгоняли порошок и вместе с ним воздействовали на исследуемый образец. При выполнении работы были проведены две серии экспериментов:

- обработка поверхности образцов потоком частиц вольфрама, а затем обработка этой же поверхности только ударной волной;
- двукратная обработка поверхности образцов потоком частиц вольфрама.

Масса и тип взрывчатого вещества, схема обработки во всех экспериментах были одинаковые.

При исследовании поверхности стальных преград с помощью электронного микроскопа было показано, что после воздействия потока частиц вольфрама на поверхности происходит формирование покрытия и образование переходной зоны.

Толщина покрытия имеет неравномерное распределение по поверхности стальной преграды и варьируется в пределах от 10 мкм до 30 мкм (рис. 1). При исследовании образцов, обработанных частицами вольфрама и ударной волной, было обнаружено, что при второй обработке поверхности ударной волной, поверхностный слой вольфрама уменьшается, а местами полностью удаляется с поверхности образца.

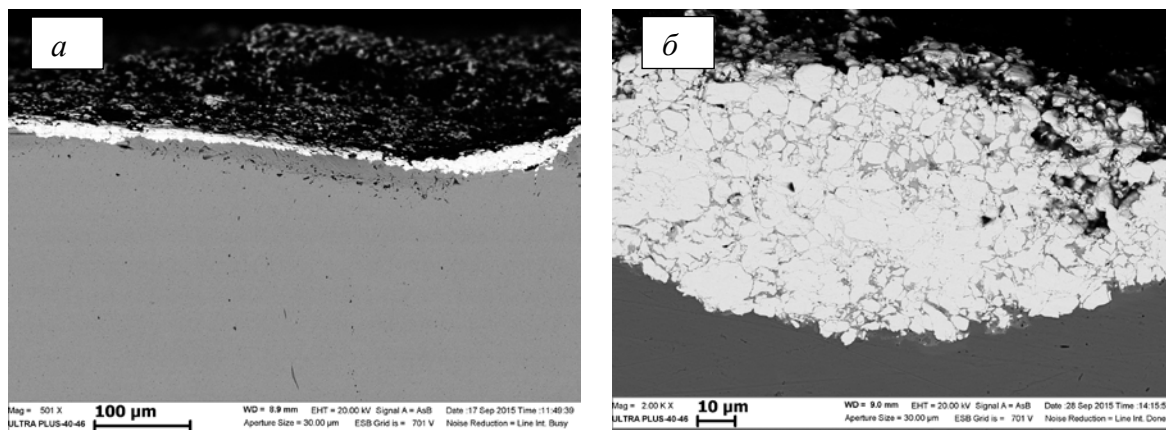


Рис.1. Фотографии микрошлифов поверхности образцов после обработки потоком частиц вольфрама. а) $\times 501$; б) $\times 2000$

На рис. 2 а показана поверхность образца, после двукратной обработки потоком частиц вольфрама, на котором видно, что на границе раздела фаз вольфрама и железа образуются выделения, которые окружают частицы вольфрама. Это свидетельствует о протекании реакционной диффузии на межфазной границе с образованием интерметаллидных соединений на основе исходных компонентов. Такие же выделения на границе раздела фаз в результате диффузионного взаимодействия получены в работе [3] в СВС системе Ni–Al–W. На рис.2 б видно, что реакционная диффузия приводит к образованию зародышей новой фазы на границе раздела между вольфрамом и железом глобулярной формы, размером около 200 нм. Однако рентгеноструктурные исследования на поверхности образцов не показали наличие интерметаллидной фазы, скорее всего из-за того, что они образуются на глубине поверхности, ближе к границе раздела стального образца и покрытия из частиц вольфрама.

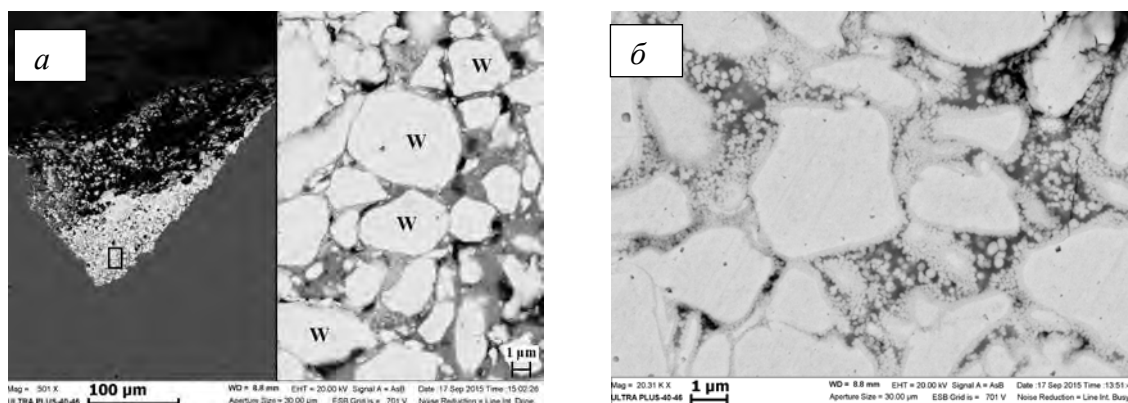


Рис. 2. Фотографии микрошлифов слоя частиц вольфрама на поверхности образцов после обработки. а) $\times 501$; б) $\times 20310$

При исследовании границы раздела образца и покрытия после двукратной обработки потоком частиц с помощью электронного микроскопа были обнаружены пе-

реходные зоны (рис. 3 а) состоящие из частиц вольфрама (белая зона), железа (серая зона) и их интерметаллидного соединения (светло-серая зона). При более крупном увеличении (рис. 3 б) видно, что по границам зерен интерметаллидного соединения проявляется вольфрам в виде белых полос. Данные энергодисперсионного анализа представлены в таблице 1.

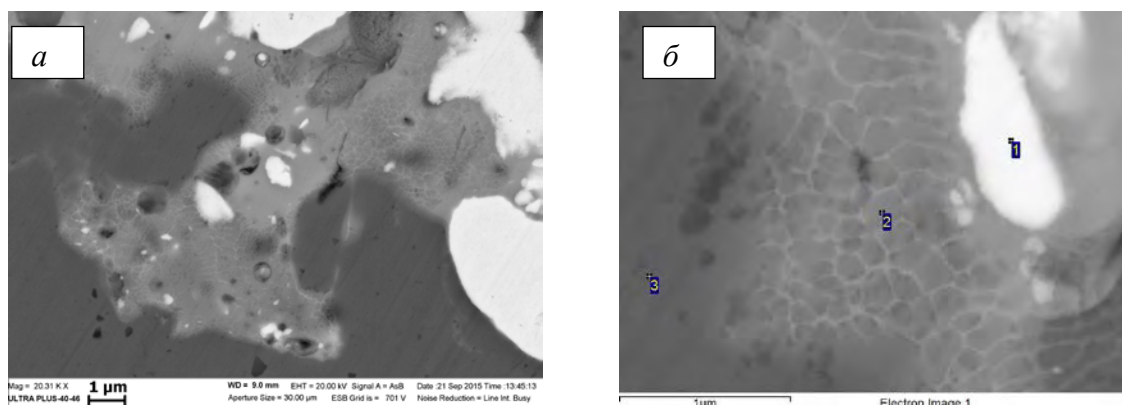


Рис. 3. Микроструктура интерметаллидных соединений в поверхностном слое образцов. а) $\times 2031$; б) $\times 100000$

Таблица 1. Микроанализ поверхностного слоя преграды (weight %)

Spectrum	Fe	W
1	12.95	62.89
2	59.90	13.30
3	74.99	---

Исследование распределения микротвердости по толщине образцов, измеренной по Виккерсу на микротвердомере ПМТ-3, показало (рис. 4), что происходит увеличение твердости при всех видах обработки высокоскоростным потоком частиц. Из рисунка 4 видно, что максимальное увеличение микротвердости образцов при всех видах обработки происходит на глубине 2 мм.

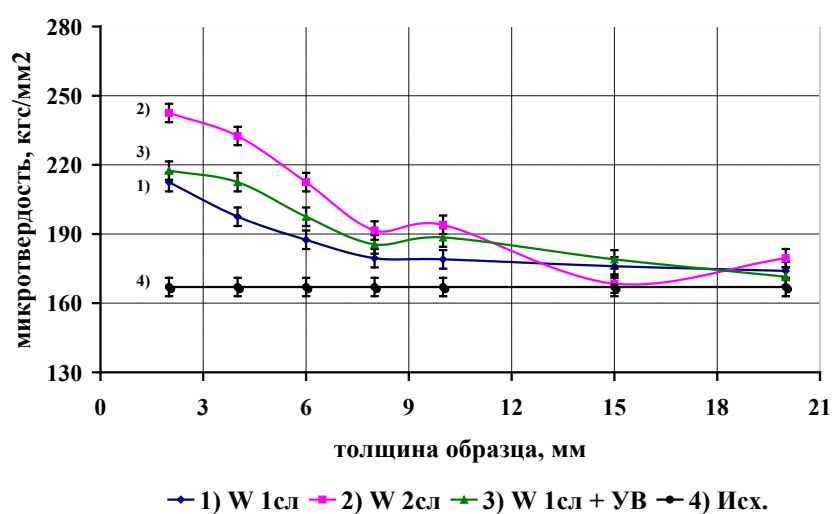


Рис. 4. Распределение микротвердости по толщине образцов

Далее значения микротвердости по толщине образцов уменьшаются и на глубине 15–20 мм от поверхности у всех образцов одинаковы и составляют около 170 единиц твердости, как у исходного материала Ст.3, так как с увеличением толщины образца наблюдается уменьшение влияния ударной волны и частиц порошка вольфрама. Максимальное увеличение микротвердости наблюдается у образцов при двукратной обработке частицами вольфрама.

Результаты измерений микротвердости в приповерхностном слое на глубине 2, 4 и 6 мм представлены в таблице 2, из которой видно, что максимальное увеличение микротвердости на 45 % и 39 % происходит при двукратной обработке частицами вольфрама на глубинах 2 и 4 мм. Из результатов изменения микротвердости можно сделать вывод, что обработка образцов ударной волной также вносит свой вклад в увеличении твердости образцов.

Таблица 2. Значение микротвердости по толщине образцов

Тип образца	Микротвёрдость, HV		
	2 мм	4 мм	6 мм
Однократная обработка частицами W	210–215 ↑27%	195–200 ↑18%	185–190 ↑12%
Двукратная обработка частицами W	240–245 ↑45%	230–235 ↑39%	210–215 ↑27%
Обработка частицами W и УВ	215–220 ↑30%	210–215 ↑27%	195–200 ↑18%
Ст.3	165–170		

Таким образом, показано, что соударение потока частиц с преградой приводит к формированию покрытия из частиц вольфрама, представляющего собой композиционный материал, состоящий из вольфрама, железа и их интерметаллидного соединения. При реакционной диффузии на границе раздела фаз вольфрама и железа образуются интерметаллидные соединения в виде глобулярных выделений. Исследование микротвердости поверхностного слоя преграды после обработки потоком частиц вольфрама показало, что происходит увеличение значений микротвердости при всех видах обработки минимум на 12 %, а максимальное увеличение значений микротвердости происходит на 45 % на глубине 2 мм при двукратной обработке частицами вольфрама.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-08-00571 а

Список литературы

1. Роман О.В., Андиленко С.К., Карпенко С.С., Романов Г.С., Шилкин В.А. Эффект сверхглубокого проникания. Современное состояние и перспективы // ИФЖ, 2002. Т.75. №4. С. 187-199.
2. Дремин А.Н., Савров С.Д., Трофимов В.С., Шведов К.К. Детонационные волны в конденсированных средах // Изд-во. Наука, 1970. 164 с.
3. Сычев А.Е., Vrel D., Колобов Ю.Р., Ковалев И.Д., Голосов Е.В., Щукин А.С., Вадченко С.Г. Особенности структуро- и фазообразования в системе Ni-Al-W в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Композиты и наноструктуры, 2013, №2. С. 51-58.

СВОЙСТВА ПОКРЫТИЯ TiN НА НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ И ХАРАКТЕР ЕГО РАЗРУШЕНИЯ ПРИ ОДНООСНОМ НАГРУЖЕНИИ

Орлова Д.В.¹, Гончаренко И.М.², Данилов В.И.¹

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

²Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск, Россия

dvo@ispms.tsc.ru

1. Введение

Среди способов поверхностной модификации материалов особое распространение получил метод ионно-плазменного нанесения функциональных покрытий на основе непрерывной вакуумной дуги [1-4]. Этот метод широко используется, в частности, для получения износостойких тонких (нескольких микрон) пленок нитридов переходных металлов, обладающих повышенными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками.

Традиционные подходы по изучению прочности и долговечности покрытий базируются, в основном, на сопоставлении разработанных технологических параметров формирования тонких покрытий, трибологических свойств и микроструктурных исследований. Не меньшее значение имеет величина пластичности покрытия на подложке, то есть способность пленочного материала покрытия выдерживать деформации без разрушения, до растрескивания или отслаивания последнего.

В настоящей работе исследовали механические свойства и характер разрушения при активном нагружении покрытия TiN, нанесенного на стальную подложку.

2. Материалы и методы испытаний

Эксперименты по формированию покрытий вакуумно-дуговым методом проводились на специализированной установке, прототип которой широко описан в многочисленных литературных источниках, например, [5]. Для активации рабочего газа установка оснащена помимо испарителя оригинальным плазмогенератором с накаливаемым катодом [6].

Покрытие наносилось на плоские образцы типа «двойная лопатка» из отожженной хромоникелевой нержавеющей стали марки 12X18H10T (C–0,12%, Cr–18%, Ni–10%, HV~3,5 ГПа, $E \sim 200$ ГПа) [7]. Размеры рабочей части образцов 40×6×1 мм. При выбранном режиме распыления катода из технически чистого титана в газоразрядной плазме азота были получены две группы образцов, отличающихся временем конденсации покрытий – 90 и 180 минут.

Толщину покрытий определяли с помощью прибора Calotest CSEM. Определение твердости (H), модуля упругости (E) и упругого восстановления (W_e) пленок измерялись динамическим методом Оливера-Фарра на приборе NHT-S-AX-000X (CSEM Instruments). С помощью высокоточной измерительной установки для получения 3D-микрофотографий высокого разрешения “Micro Measure 3D station” проводили изучение морфологических особенностей и шероховатости поверхности покрытий.

Испытания на растяжение проводились на универсальной испытательной машине Walter+Bay LFM-125 при комнатной температуре. Скорость деформирования составляла $6,6 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹. Топографию поверхности недеформированных и деформированных покрытий TiN разной толщины изучали на растровом электронном микро-

скопе EVO-50 и атомно-силовом микроскопе Solver PH47-PRO контактным и полуконтактным методами.

3. Результаты экспериментов

Толщина пленок TiN, полученных за 90 и 180 минут осаждения составила 1 мкм и 2 мкм, соответственно. При исследовании поверхностей полученных покрытий с помощью оптической микроскопии обнаружена их неоднородность, вызванная выпадением микрокапель различного диаметра (продукты эрозии катода дугового испарителя). Из-за этого шероховатость образцов с покрытиями увеличилась по сравнению с исходными образцами до напыления пенки, примерно, в 10 раз от значений $Ra = 0,0236$ мкм до $Ra = 0,2462$. Кроме того, на поверхности образцов с покрытием TiN толщиной 2 мкм, в отличие от образцов с толщиной 1 мкм, наблюдаются трещины и следы деламинации (отслоения) материала. Этот факт может косвенно свидетельствовать, во-первых, о высоком уровне остаточных напряжений в материале пленки, и, во-вторых, о низкой прочности сцепления на границе с подложкой.

Результаты оптической микроскопии дополняют более информативные данные атомно-силовой микроскопии. На рис. 1 представлены изображения поверхности покрытия TiN толщиной 1 мкм, полученные на АСМ.

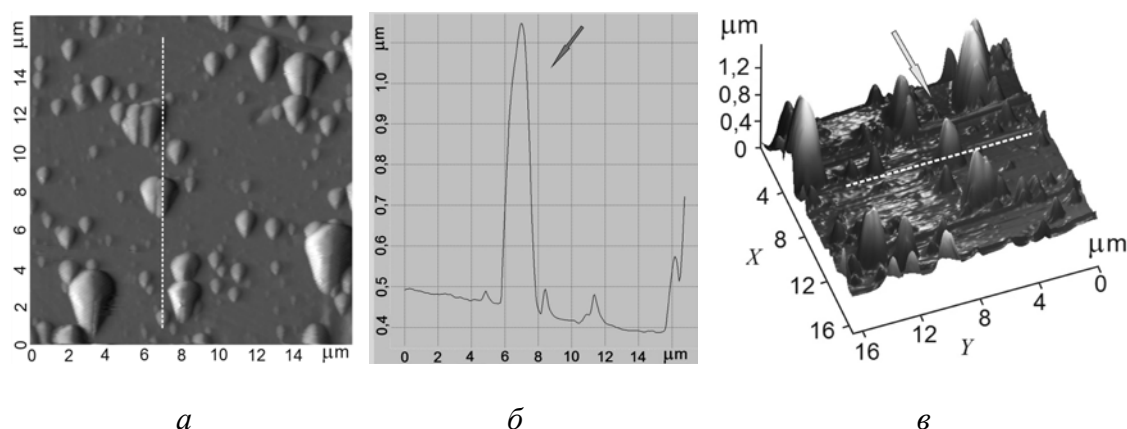


Рис. 1. Изображения покрытия TiN толщиной 1 мкм, полученные на атомно-силовом микроскопе: а) 2D изображение поверхности; б) профилограмма, построенная по указанной на изображении (а или в) линии; в) 3D изображение поверхности.

На 2D и 3D изображениях (рис. 1 а, в) четко просматривается характерное для вакуумно-дугового метода нанесения покрытий наличие капельной фракции по всей поверхности образца. Методика АСМ с соответствующими вычислительными программами позволяет количественно оценить размеры капель путем построения профилограмм по выбранному сечению (рис. 1 б). В среднем по рабочему полю высота капель варьируется от 100 нм до 1,5 мкм, размер поперечного сечения (диаметр) от 0,5 до 10 мкм.

3.1. Микротвердость и наноиндентирование

Для выяснения особенностей механических свойств поверхностей образцов с покрытиями TiN сначала были проанализированы диаграммы внедрения алмазного индентора Виккерса, полученные в результате динамического тестирования по методу Оливера и Фара по 9-ти циклам «нагрузки – разгрузки» для каждой поверхности (рис. 2). Локализованная деформация пленок инициировалась при нагрузке 30 мН. Глубина проникновения индентора при используемой нагрузке не превышала 20% толщины пленки.

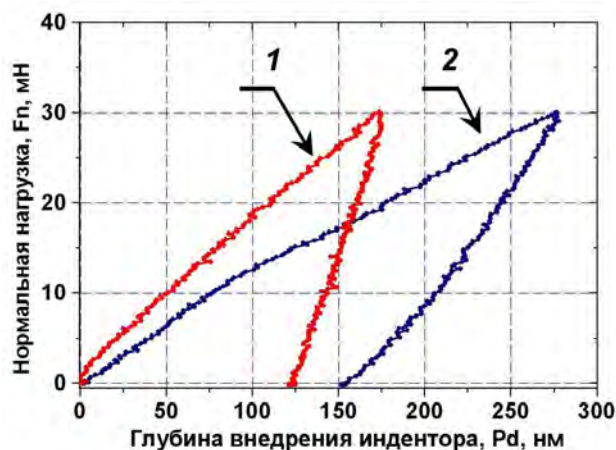


Рис.2. Экспериментальные кривые индентирования для покрытий TiN толщиной 1 мкм (1) и 2 мкм (2), осажденных на подложки из нержавеющей стали 12Х18Н10Т при распылении титанового катода вакуумно-дуговым методом в газоразрядной плазме азота.

В результате проведенных испытаний было установлено, что значения твердости для пленок TiN толщиной 1 и 2 мкм отличаются и равны 32 и 15,5 ГПа соответственно, а модули упругости – 899 и 220 ГПа. Для покрытия толщиной 1 мкм эти экспериментальные данные существенно выше, а для покрытия толщиной 2 мкм – существенно ниже общеизвестных значений, указанных в литературе, например [8], для соединения TiN стехиометрического состава ($H = \sim 22$ ГПа, $E = \sim 490$ ГПа). Данное обстоятельство, по-видимому, связано с различием в распределении остаточных напряжений в пленочных покрытиях в процессе охлаждения до комнатной температуры в зависимости от толщины осажденного материала. Для покрытия толщиной 2 мкм, уровень остаточных напряжений, судя по трещинам и фрагментальным отслоениям, превысил предел прочности на границе сопряжения со стальной подложкой. В результате нарушения сплошности покрытия произошла существенная релаксация остаточных напряжений, которая в итоге привела к снижению значений как твердости так и модуля упругости. При меньшей толщине пленки (~ 1 мкм) остаточные напряжения не достигли значений предела прочности материала, но при этом, по-видимому, сохранили высокие значения. Поэтому, в данном покрытии, при сохранении его сплошности на всей площади контакта с подложкой, экспериментально измеренные твердость и модуль упругости имеют повышенные значения.

Пленка толщиной 2 мкм обладает максимальной величиной упругого восстановления ($\sim 80\%$), в то время как при толщине 1 мкм данное покрытие, наоборот, характеризуется невысоким значением упругого восстановления (42%) и повышенной для данного типа материалов пластической деформацией (58%). Вместе с тем, рассчитанные из измеренных значений твердости и модуля упругости параметры H/E и H^3/E^2 , характеризующие стойкость материала к упругой деформации разрушения и стойкость к пластической деформации не превышают предельные значения и не противоречат данным из литературы [9,10]. В наших экспериментах эти параметры имеют значения для пленки толщиной 1 мкм $H/E=0,03558$, $H^3/E^2=0,0405$ ГПа и для пленки толщиной 2 мкм $H/E=0,07086$, $H^3/E^2=0,07806$ ГПа, соответственно. Показатель стойкости материала к пластической деформации (H^3/E^2) у пленки толщиной 2 мкм выше примерно в 2 раза.

3.2. Испытания на активное нагружение. Диаграммы растяжения образцов с покрытиями и без покрытия

Механические характеристики (табл. 1) образцов в исходном и упрочненном состоянии определялись по диаграммам одноосного растяжения (рис. 3).

Таблица 1. Результаты испытаний исходных и упрочненных стальных образцов на активное нагружение

Состояние образца	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	Удлинение при разрушении, %
Исходное	193,4±8,2	578,3±9,9	63,2±0,9
С покрытием TiN толщиной 1 мкм	178,2±22,0	576,2±65,0	59,9±8,4
С покрытием TiN толщиной 2 мкм	172,3±4,8	593,7±88,0	60,9±8,9

Кривые нагружения образцов в исходном отожженном состоянии и с нанесенным покрытием TiN толщиной 1 мкм имеют параболический вид (рис. 3 а). По результатам диаграмм нагружения, следует, что нанесение покрытий не оказывает существенного воздействия как на предел прочности, так и на относительное удлинение до разрушения. По-видимому, это означает, что разрушение покрытия происходит при сравнительно малых значениях деформации.

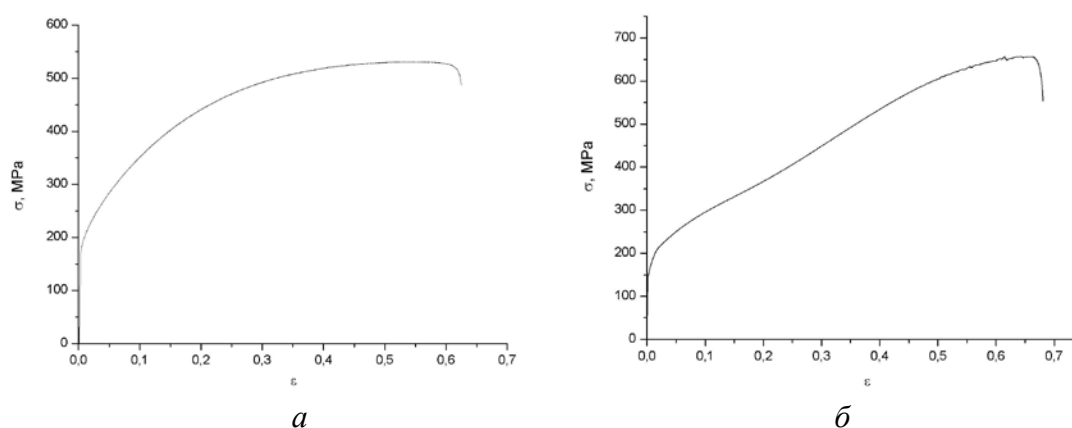


Рис. 3. Диаграммы нагружения отожженной стали 12Х18Н10Т:
а) в исходном состоянии; б) с покрытием TiN толщиной 2 мкм

При увеличении толщины покрытия диаграмма имеет несколько иной вид. Вероятно дело в том, что напряжения в таком образце до 20 % деформации растут медленнее, проявляется более высокая стойкость к пластической деформации (рис. 3 б). Однако по мере увеличения общей деформации образца происходит интенсивное растрескивание покрытия, уменьшение ширины фрагментов и увеличение ширины границ между фрагментами. При этом интенсифицируется деламинация элементов покрытия. В то же время увеличивается коэффициент упрочнения системы образец-покрытие, становится равным значению исходного материала (рис. 3 б).

3.3. Исследования характера разрушения покрытия TiN при помощи растровой электронной микроскопии

Было установлено, что после предела текучести к достижению деформации 0,03 растрескивание покрытия сначала происходит слабо выраженными трещинами на фрагменты в несколько десятков раз превышающих толщину покрытия (рис. 4 а). Фрагменты перпендикулярны к оси растяжения образца и пересекают все его сечение. Ширина фрагментов от 2 до 10 мкм.

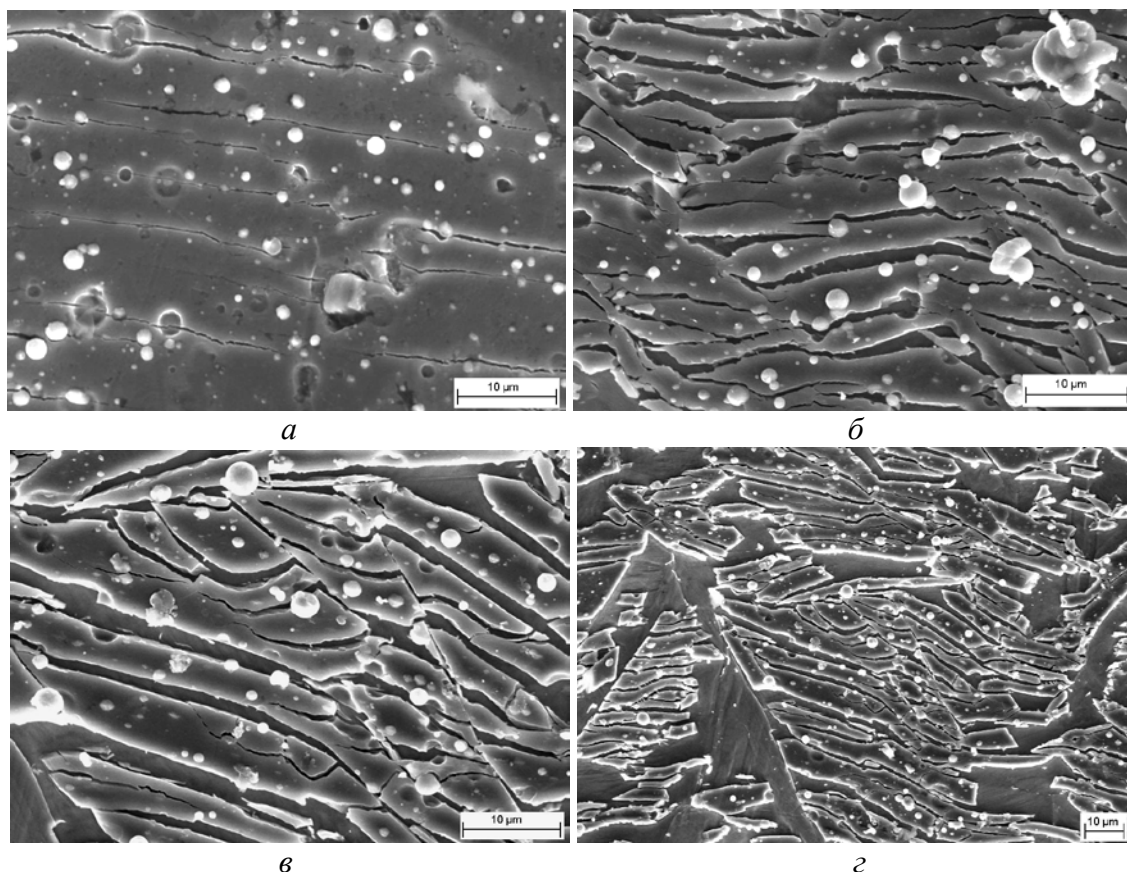


Рис. 4. Изображения поверхности покрытия при одноосном растяжении:
 а) $\varepsilon \approx 0,03$; б) $\varepsilon \approx 0,1$; в) $\varepsilon = 0,5$ г) вблизи шейки разрушения;
 растровая электронная микроскопия.

При дальнейшем деформировании покрытие продолжает разбиваться трещинами, которые пронизывают все покрытие до основного металла (рис. 4 б), причем зарождение и рост новых трещин происходит приблизительно в середине фрагментов, расположенных между уже существующими трещинами. Ширина фрагментов от 1 до 4 мкм. Такая высокая плотность трещин, проходящих перпендикулярно оси растяжения, свидетельствует о хрупком разрушении TiN.

По мере накопления величины пластической деформации (более 10 %) наступает стадия насыщения, на которой новые трещины в покрытиях почти не образуются. Наблюдается увеличение расстояния между фрагментами и разворот фрагментов покрытия и их переориентация под 45 % к оси растяжения, что соответствует закономерностям вязкого разрушения материала подложки (рис. 4 в, г). При этом наблюдается отслоение покрытий на все больших поверхностях. Этот процесс сильнее выражен для покрытия 2 мкм, так как при аналогичных величинах деформации покрытие толщиной 1 мкм сохраняется на большей площади образца. Даже вблизи шейки разрушения фрагменты покрытия ужимаются, но плотно прилегают к подложке.

4. Заключение

В результате нанесения покрытий вакуумно-дуговым методом толщиной до 1 мкм формируется хрупкое покрытие с высоким модулем упругости и хорошей адгезией. Покрытие толщиной 2 мкм имеет меньший модуль упругости, более высокое сопротивление пластической деформации, но худшую адгезию. По-видимому, из-за высоких внутренних напряжений при нагружении выше предела текучести подложки оба покрытия растрескиваются, расслаиваясь на фрагменты, границы которых

нормальны к оси растяжения. Когда величина деформации существенно превышает предел текучести подложки (примерно после 3%) начинается отслаивание покрытия. Этот процесс более интенсивно протекает в покрытии большей толщины.

Литература

1. Аксенов И.И., Падалка В.Г., Хороших В.М. Формирование потоков металлической плазмы: Обзор. – М.: ЦНИИатоминформ, 1984. – 83 с.
2. Гринченко В.Т., Ивановский Г.Ф., Зимин С.В. Источники и оборудование вакуумного плазменно-дугового нанесения покрытий // ВТТ. – 1992. – Т. 2, № 4. – С. 42-46.
3. Anders A. Cathodic Arcs. From Fractal Spots to Energetic Condensation //Springer. 2009. - 544 P.
4. Крипакова М.В., Гончаренко И.М., Лобач М.И. Зависимость физико-механических свойств покрытий от материала подложки при использовании фильтрованного многокомпонентного потока вакуумно-дуговой плазмы. // Упрочняющие технологии и покрытия. - 2013. - № 5. – С. 26-32.
5. Андреев А.А., Саблев Л.П., Шулаев В.М., Григорьев С.Н. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005. – 236 с.
6. Винтизенко Л.Г., Григорьев С.В., Коваль Н.Н., Толкачев В.С., Лопатин И.В., Щанин П.М. Дуговые разряды низкого давления с полым катодом и их применение в генераторах плазмы и источниках заряженных частиц.// Известия ВУЗов. Физика. - 2001. - №9. - С. 28-35.
7. Сорокин В.Г., Волосникова А.В., Вяткин С.А. и др. Марочник сталей и сплавов. – М.: Машиностроение, 1989. – 640 с.
8. Верещака А.С. Работоспособность режущего инструмента с износостойкими покрытиями. М: «Машиностроение», 1993.
9. Штанский Д.В., Кулинич С.А., Левашов Е.А., Моогс J.J. Особенности структуры и физико-механических свойств наноструктурных тонких плёнок // Физика твёрдого тела. – 2003. – Т.45, вып.6. – С.1122 – 1129.
10. Францевич И.Н., Воронов Ф.Ф., Бакута С.А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. – К.: Наукова думка, 1982.

ОСОБЕННОСТИ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ НА НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЯХ ДЕФОРМАЦИИ В СПЛАВЕ ALMG

Шашков И.В.

*Институт физики твёрдого тела РАН, Черноголовка, Россия,
shav@issp.ac.ru*

Изучена акустическая эмиссия, сопровождающая начальные стадии пластической деформации сплава AlMg. Обнаружено, что при средних и низких скоростях деформации акустическая эмиссия имеет дискретный характер, отражающий лавинообразный характер пластических процессов. Рассмотрена необычная (скачкообразная) мода распространения полос Людерса-Чернова, которая могут быть связана с последовательным возникновением статических полос деформации.

Введение

Пластическое течение алюминий-магниевого сплава часто характеризуется неустойчивым, скачкообразным поведением, обусловленным макроскопической пространственно-временной локализацией пластической деформации, которая проявляется в виде деформационных полос на поверхности образца и зубцов на кривой

деформации [1]. Микроскопический механизм неустойчивости обычно объясняют старением дислокаций. Оно приводит к чередованию процессов пиннинга и отрыва дислокаций от примесных атомов в процессе пластического течения. Тем не менее, для возникновения макроскопической неустойчивости требуется коллективное движение огромного числа дислокаций. На сегодняшний день, большое внимание уделяется исследованию процессов пластической неустойчивости, вызванных динамическим деформационным старением дислокаций, - эффект Портевена-Ле Шателье (ПЛШ). В зависимости от экспериментальных условий таких как, температура, скорость деформации, наблюдаются три основных типа данного явления, которые описываются различными нелинейными динамическими режимами в системе дислокаций. Другое проявление неустойчивости – явление Людерса-Чернова, вызвано статическим деформационным старением дислокаций, также характеризуется высокой степенью самоорганизации в ансамбле дислокаций, исследовано в меньшей степени. Данное явление возникает в тех же сплавах, что и эффект ПЛШ, и обычно состоит в распространении одиночной полосы деформации вдоль образца с углом порядка 50° - 55° по отношению к оси образца.

Применение акустической эмиссии (АЭ) к исследованию пластической деформации позволяет исследовать процессы коллективной динамики дислокаций на более коротких временных масштабах. В частности этим методом было установлено, что макроскопически гладкая пластическая деформация многих чистых материалов является внутренне прерывистым, лавинообразным процессом, характеризуемым степенными распределениями энергии пластических событий [2]. Недавно было показано, что АЭ в случае эффекта ПЛШ так же имеет прерывистый характер, а распределение энергий событий АЭ подчиняется степенному закону $P(E) \sim E^{-\beta}$, который характерен для процессов лавинообразной природы [3]. Тем не менее, в случае неустойчивости ПЛШ показатели степени β больше показателей, наблюдаемых при деформации чистых материалов, и сильно зависят от скорости деформации и микроструктуры. Такое поведение ставит вопрос о влиянии конкретных микроскопических механизмов на коллективную динамику дефектов.

В данной статье подробно изучается природа АЭ на ранних стадиях пластической деформации в алюминий-магниевом сплаве, который является модельным материалом при исследовании пластической неустойчивости. Основной целью работы является рассмотрение коллективных явлений в самом начале возникновения АЭ на этапе перехода от упругой к пластической деформации, которая сопровождается распространением полосы Людерса-Чернова.

Эксперимент

Образцы из поликристаллического алюминиевого сплава AA5182 (Al – 5% Mg) были вырезаны в форме собачьей кости из холодно-прокатанного листа вдоль направления прокатки. Деформация проводилась как сразу после вырезания образцов из листа, так и после их отжига в течение 2 ч при температуре 400°C с последующей закалкой в воде. Образцы с характерным размером $30 \times 7 \times 1 \text{ мм}^3$ имели средний размер зерна около 4-6 мкм после прокатки и в два раза больший после термической обработки.

Все образцы деформировались растяжением при комнатной температуре с постоянной скоростью перемещения захватов, которая соответствовала начальной скорости деформации: $\dot{\epsilon}_a = 2 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ – $\dot{\epsilon}_a = 2 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Захват АЭ производился пьезоэлектрическим датчиком с полосой пропускания 200–900 кГц, который прикреплялся к смазанной поверхности образца близи одного из захватов. Сигнал с датчика был предварительно усилен на 40 дБ и затем записан с помощью Euro Physical

Acoustics system, которая имеет 18 битное разрешение по амплитуде и позволяет записывать непрерывный сигнал с частотой оцифровки 2 МГц.

Статистический анализ событий АЭ проводился аналогично [4]. А именно, вычисление плотности вероятности проводилось для квадрата амплитуды A^2 акустического события, которая пропорциональна энергии E , излученной пластическим событием генерирующим соответствующий всплеск АЭ.

Результаты

Исследуемый алюминиевый сплав представляет типичное для стареющих сплавов механическое поведение. Пластическая деформация начинается с распространения полосы Людерса-Чернова, за которой следует эффект Портевена-Ле Шателле. В зависимости от приложенной скорости деформации $\dot{\epsilon}_a$ наблюдаются все три общепринятых типа деформационных кривых С, В, и А¹. Термическая обработка образцов приводит к некоторому разупрочнению материала, характеризуемому снижением предела текучести и повышением пластичности образцов, а также к уменьшению деформации Людерса ϵ_L . Стоит отметить, что при этом не наблюдается видимых изменений в характере пластической неустойчивости. В случае высокой и промежуточной величин скоростей деформации пластическая неустойчивость начинается практически сразу после прохождения полосы Людерса.

Начало акустической эмиссии.

Хотя, возникновение поддающегося детектированию акустического отклика на пластическую деформацию требует коллективного движения сотен или тысяч дислокаций, различные авторы сообщают о наблюдении сигнала АЭ практически с самого начала нагружения образца [5,6,7]. Раннее появление АЭ обычно объясняется с помощью микропластичности имеющей место в процессе макроскопически упругой деформации. Настоящие результаты позволили исследовать начало АЭ более аккуратно. Рисунок 1 представляет начальные части деформационных кривых и сопровождающие акустические события для разных скоростей деформации. Применение измерительных приборов с высоким разрешением делает возможным наблюдение первого отклонения от линейного упругого поведения, которое начинается очень рано по отношению к традиционному пределу текучести. Можно увидеть, что АЭ почти полностью отсутствует до этого “истинного предела упругости”. Некоторые случайные события АЭ, записанные в этой области могут быть рассмотрены как случайные прорывы дислокационных скоплений. Чтобы быть точным, такие события могут быть также вызваны шумовыми наводками. Тем не менее, проверка записей режима ожидания показала, что шумовые события с такой амплитудой возникают значительно реже. Активность АЭ явно начинает увеличиваться после этого начального периода. Активность и интенсивность АЭ резко возрастают в области соответствующей лёгкому изгибу на деформационной кривой, который показан в высоком разрешении на вставке.

Техника записи потока данных выявила, что уже на этой стадии при всех скоростях деформации появляется АЭ в форме отдельных всплесков наложенных на непрерывный сигнал, как проиллюстрировано на Рис. 2. При низкой скорости деформации (Рис. 2с) над непрерывным шумом появляются короткие изолированные всплески с временем нарастания несколько микросекунд и длительностью несколько десятков микросекунд. Такие всплески также детектируются и при самой высокой $\dot{\epsilon}_a$. В то же время, наблюдается тенденция увеличения АЭ, как можно было ожидать

¹ Подробное описание АЭ сопровождающей эффект ПЛШ в данном материале было рассмотрено в статье [4].

из-за увеличения интенсивности процессов деформации, необходимых для поддержания более высоких приложенных скоростей деформаций. К тому же, увеличение не является однородным.

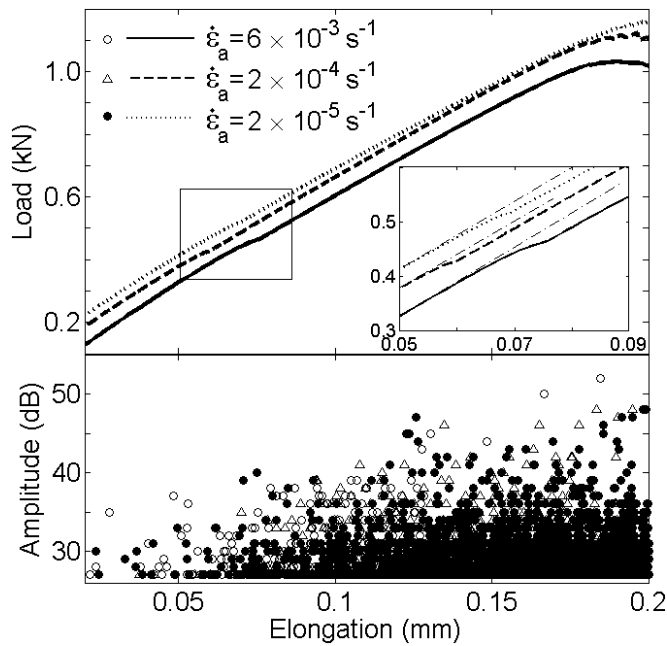


Рис. 1. Иллюстрация начала АЭ в образцах AlMg: куски деформационных кривых (сверху) и сопровождающие акустические события (снизу).

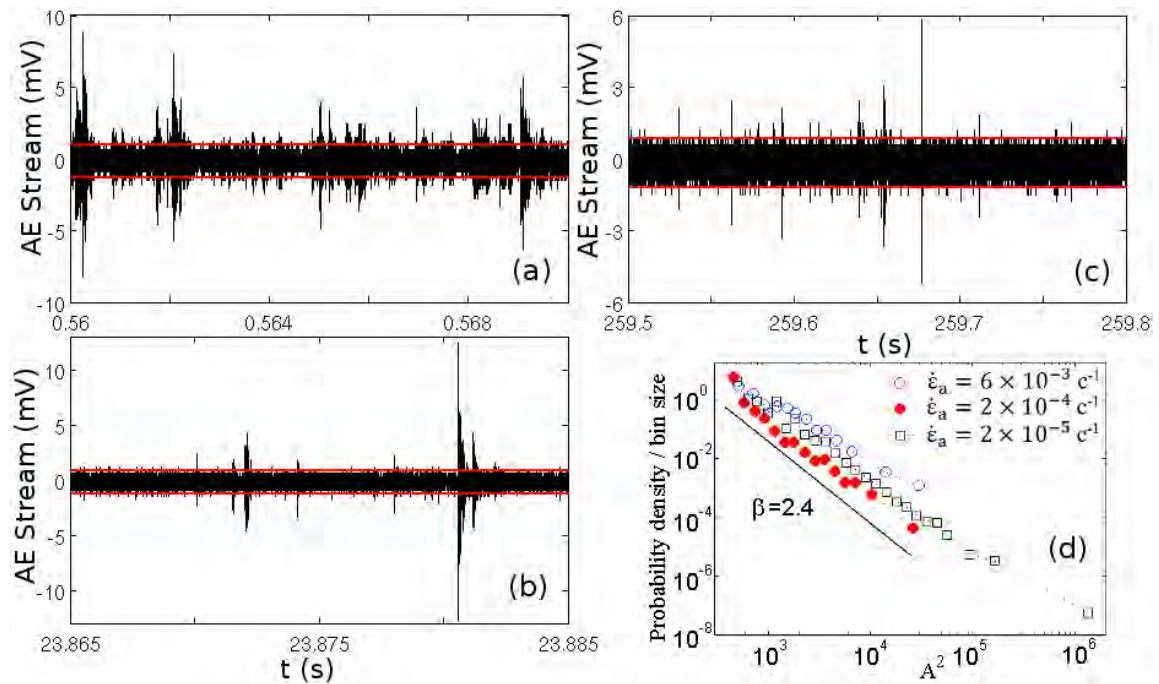


Рис. 2. Примеры потока данных АЭ во время макроскопически упругих частей деформационных кривых (a) $\dot{\epsilon}_a = 6 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$; (b) $\dot{\epsilon}_a = 2 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$; (c) $\dot{\epsilon}_a = 2 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$; (d) – распределения событий АЭ выделенных из сигналов (a)-(c).

В частности, формируются события большой длительности из-за кластеризации и слияния отдельных всплесков. Слияние относительно слабое при $\dot{\epsilon}_a = 2 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ (рис. 2b), так что многие из этих событий имеют короткое время нарастания, таким образом, позволяя различить основной начальный всплеск. При самых высоких скоростях деформации, огромные всплески имеют значительно более длинные волновые фронты, длительность приближается к миллисекунде, а так же часто ха-

рактируются сложной структурой, всё это указывает на то, что такой всплеск отражает развивающийся процесс деформации (рис. 2a). Кроме того, общее увеличение частоты маленьких импульсов приводит к сигналу непрерывного типа, превышающему уровень шума.

Рисунок 2d представляет статистические распределения квадратов амплитуд событий АЭ выделенных на макроскопически упругих участках деформационных кривых. Для представленных трех скоростей наблюдаются степенные зависимости плотности вероятности от амплитуды на двух и более порядках величины A^2 . Наклоны распределений лежат в диапазоне значений от 2.0-2.5. Для самой высокой скорости деформации $\dot{\epsilon}_a = 2 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ не удалось набрать достаточное количество данных для статистического анализа, из-за практически непрерывного сигнала АЭ, вызванного сильным наложением событий друг на друга.

Поведение во время площадки Людерса

Рисунок 3 сравнивает механический и акустический отклики материала для трёх величин скоростей деформации во время явления Людерса-Чернова. При $\dot{\epsilon}_a = 2 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ (Рис. 3a) деформационная кривая иллюстрирует достаточно гладкий характер с низко-амплитудными флуктуациями напряжения, соответствующими квазинепрерывному распространению полосы Людерса, как она обычно схематически изображается для простоты.

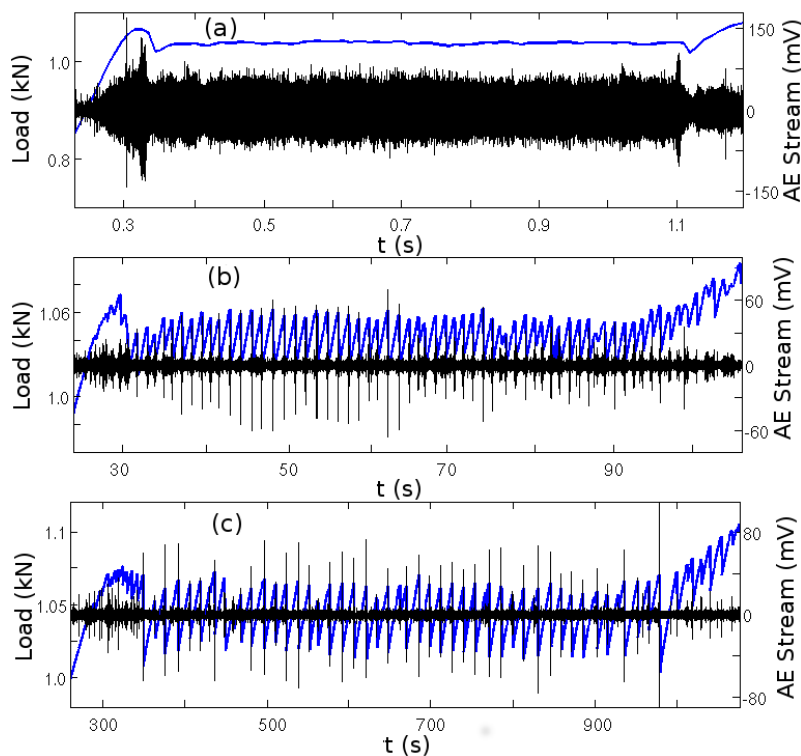


Рис. 3. Активность АЭ сопровождающей распространение полосы Людерса: (a) $\dot{\epsilon}_a = 2 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$; (b) $\dot{\epsilon}_a = 2 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$; (c) $\dot{\epsilon}_a = 2 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$.

В целом АЭ возрастает очень сильно так, что волновая форма на рис. 2a развивается в непрерывный сигнал с увеличением амплитуды на порядок величины, тем не менее, её импульсный характер всё еще может быть угадан. Волновые формы, наблюдаемые при уменьшении скорости деформации, существенно отличаются. Площадка на деформационной кривой приобретает зубчатую форму типа релаксационных колебаний, подтверждая прерывистое распространение полосы Людерса. В

условиях низких скоростей деформации может быть установлено, что амплитуда этих скачков напряжения близка к амплитуде малых скачков нагрузки предшествующих началу неустойчивости типа С эффекта ПЛШ (см. [3, 4]). Как показано на рис.4а, наблюдаемая между скачками нагрузки АЭ, является слабой и имеет дискретный характер. При приближении к вершине зубца частота возникновения акустических событий увеличивается, а в момент падения напряжения возникают очень мощные акустические события с длительностью достигающей долей секунды. Последовательное увеличение таких событий показывает, что они выглядят практически стационарными на миллисекундной шкале (рис.4б). Стоит отметить, что амплитуда непрерывной АЭ в случае высоких скоростей деформации и амплитуда событий во время скачков нагрузки при низких скоростях деформации имеют приблизительно равную величину (рис.3).

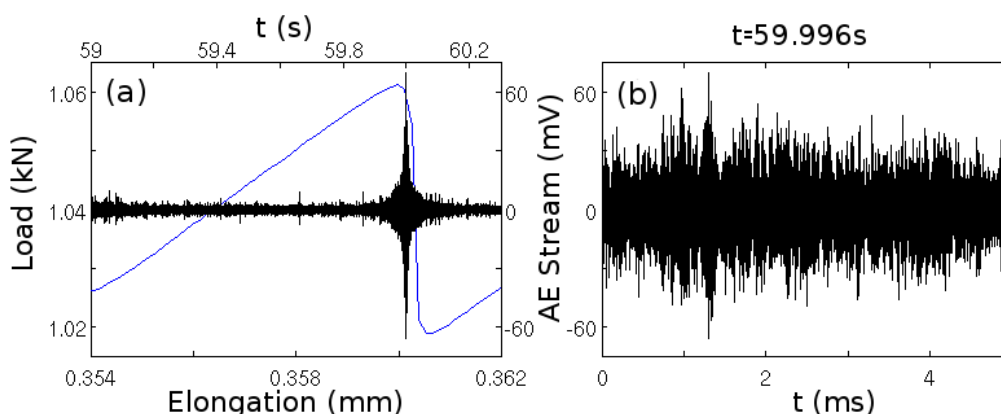


Рис. 4. Волновая форма сигнала АЭ события сопровождающего падение напряжения на площадке Людерса. $\dot{\epsilon}_a = 2 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$.

В случае низких скоростей деформации был также проведен статистический анализ амплитуд событий, возникающих между глубокими скачками нагрузки и непосредственно в моменты падений напряжения. В обоих случаях были получены степенные зависимости с близкими величинами наклонов $\beta = 2.2$ и 3.1 для неотожженных и отоженных образцов соответственно.

Дискуссия и выводы

В целом поведение АЭ, наблюдаемой в настоящей работе, согласуется с результатами предыдущих исследований неустойчивой пластической деформации интерпретированных с точки зрения возникновения АЭ из-за размножения и движения дислокаций (например, [5,8,9]). Дальнейшее обсуждение будет развиваться в рамках дислокационного механизма АЭ. Однако, следует упомянуть, что сигналы АЭ регистрируемые во время упруго-пластического перехода могут возникать из-за трения захватов испытательной машины о поверхность площадок образца, как было предложено в работе [8]. Тем не менее, в нашей работе начало АЭ сопровождалось изгибом на деформационной кривой, который был характерен только для изучаемого сплава AlMg и не наблюдался для образцов, сделанных из других материалов, с точно такими же геометрическими параметрами. Таким образом, этот изгиб, вероятно, соответствует усилению микропластической деформации в этом материале. Это наблюдение подтверждает, что АЭ на данном этапе вызвана (коррелированным) движением дислокаций. Этот вывод подтверждают результаты статистического анализа, в самом деле, наклоны степенных распределений, определенные в данной ра-

боте, близки к наклонам, наблюдаемым на более поздних стадиях деформации в этом материале ($\beta \approx 2.2 \div 3$), и значительно выше наклонов наблюдаемых в случае сухого трения ($\beta \approx 1$)[10]. Возникновение изгиба также свидетельствует об АЭ как чувствительном индикаторе начала дислокационных движений.

Другое важное наблюдение следует из сопоставления АЭ и деформационных кривых на площадке Людерса. А именно, обычное равномерное распространение деформационных полос от одного конца образца к другому, обнаружено только при высоких скоростях деформации. При более низких скоростях наблюдается достаточно необычная прерывистая мода распространения полосы Людерса. Схожий характер скачков нагрузки наблюдается при неустойчивости типа В эффекта ПЛШ [1], когда каждое падение напряжения является результатом статической деформационной полосы зарождающейся вблизи предыдущей. Анализ АЭ также подтверждает предположение о прыжковом распространении полосы Людерса. В этом случае, появление огромных по длительности акустических событий, как и в случае эффекта ПЛШ, вероятно, отражает синхронизацию деформационных процессов, которые ответственны за большие скачки напряжения [3]. Предположение о синхронизации пластических процессов при низких скоростях деформации связано с тем, что возникновение полосы деформации приводит к возникновению больших внутренних напряжений, которые эффективно ослабевают за время медленной нагрузки следующей за падением напряжения. Тем не менее, когда один из участков образца достигнет порога неустойчивости, соседние участки также будут близки к порогу. Таким образом, возникновение дислокационной лавины в одном из таких участков может запустить цепную реакцию в соседних участках, что приведет к возникновению акустического сигнала большой длительности. Эта гипотеза также подтверждает усиление акустической активности при приближении к вершине зубца. Цепная реакция приведет к возникновению новой полосы и как следствие падению напряжения, которое отодвинет систему далеко от порога неустойчивости. При дальнейшей деформации процесс будет повторяться до того как полоса не пройдет весь образец. Тем не менее, этот вывод требует дальнейшего экспериментального исследования с использованием аппаратуры позволяющей локализовать источник пластической деформации в пространстве.

В заключение, отметим, что уже на ранних стадиях пластическая деформация сплава AlMg обусловлена коллективной динамикой дислокаций, которая проявляется через степенные распределения энергий пластических событий.

Список литературы

1. Kubin LP, Fressengeas C, Ananthakrishna G. In: Nabarro FRN, Duesbery MS, editors. Dislocations in Solids, vol. 11. Amsterdam: Elsevier Science; 2002. p. 101.
2. J. Weiss, T. Richeton, F. Louchet et al, Phys.Rev.B 76, 224110 (2007).
3. Lebyodkin MA, Kobelev NP, Bougherira Y. et al. Acta Mater 60, 3729, (2012).
4. I. V. Shashkov, M. A. Lebyodkin, and T. A. Lebedkina, Acta Mater. 60, 6842 (2012)
5. Chmelik F, Ziegenbein A, Neuhauser H, Lukac P. Mater Sci Eng A, 324,200 (2002).
6. D.L. Armentrout, S.H. Carpenter, J.of Acoustic Emission, 15(1-4), 43-52,(1997).
7. Vinogradov A, Lazarev A. Scripta Mater, 66,745, (2012).
8. Т.В. Муравьев, Л.Б. Зуев, Журнал технической физики, 78(8), 135-139,(2008)
9. J. Kumar, R. Sarmah, and G. Ananthakrishna, Phys. Rev. B, 92, 144109 (2015).
10. J. M. Carlson, J. S. Langer, and B. E. Shaw, Rev. Mod. Phys., 66, 657(1994).

ВЛИЯНИЕ СИЛЬНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПРОЦЕССЫ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДЕФОРМИРОВАННЫХ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Милютин В.А., Гervasьева И.В.

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург,
v.a.milutin@gmail.com

Приложение сильного магнитного поля при отжиге материалов может быть перспективным методом воздействия на структуру, кристаллографическую текстуру, фазовый состав и, соответственно, на получение необходимых функциональных свойств. В последние годы интерес к этой области исследований возрос в связи с появлением мощных установок по созданию сильных постоянных магнитных полей до 30 Тл и более с возможностью поддержания высоких температур внутри таких электромагнитов. Появились работы, в которых обобщаются накопленные экспериментальные данные по влиянию магнитного поля на протекание первичной рекристаллизации, фазовых превращений и кристаллизации из аморфного состояния [1-3]. В этих работах подчеркивается, что термическая обработка в сильном магнитном поле может быть действенным инструментом для создания заданной структуры и свойств в промышленно важных материалах. Однако, очевидно, что на данной стадии развития исследований имеется много противоречивых результатов по влиянию внешнего магнитного поля на процессы, происходящие при отжиге материалов, а также в настоящее время нет общепризнанных представлений о механизмах и теоретическом объяснении такого влияния.

Представленная статья посвящена изучению образования структуры при отжигах холоднокатаных лент из сплавов Fe–3%Si и Fe–50%Ni, а также аморфных лент Fe₈₁Si₇B₁₂ в магнитных полях величиной до 20 Тл. Часть данных опубликована в статьях [4,5], другие данные приводятся впервые.

Отжиг в магнитном поле проводился в Гренобле, Франция в Лаборатории сильных магнитных полей (LNCMI), которая входит в состав Европейской лаборатории магнитных полей (EMFL). Использовался резистивный магнит с внутренним диаметром 50 мм, позволяющий получать максимальное постоянное магнитное поле 20 Тл. Внутрь вставлялся спиральный SiC нагреватель длиной 200 мм. Образцы длиной 20 мм и шириной 5 мм, находящиеся в вакууме в запаянных ампулах, помещались в узкую трубку из нержавеющей стали и затем опускались в рабочую кварцевую трубку установки в середину нагревательного элемента. Использовалось поле величиной 10 и 20 Тл. Отжиг производился посадкой в печь на заданную температуру. Отжиг без поля проводился в тех же условиях. Охлаждение всех образцов происходило вне установки без приложения внешнего поля.

Исследование структуры и свойств отожженных образцов выполнялось в Институте физики металлов УрО РАН (Екатеринбург). Анализ структуры и ориентировок в отожженных образцах Fe–3%Si и Fe–50%Ni проводили методом дифракции обратно отраженных электронов (EBSD), заключающемся в расшифровке картин Кикучи с помощью специальной приставки фирмы EDAX в сканирующем электронном микроскопе «FEI Quanta 200». Шаг при сканировании составлял, в зависимости от обработки, от 1 до 4 мкм, увеличение 200 или 400.

Структура отожженных образцов Fe₈₁Si₇B₁₂ была изучена методом дифракции обратнорассеянных электронов (EBSD) с помощью сканирующего микроскопа вы-

сокого разрешения Carl Zeis Auriga с предварительной пробоподготовкой методом ионного травления в Центре коллективного пользования Уральского федерального университета (Екатеринбург). Шаг при съёмке составлял 2 или 3 нм.

Отжиг прокатанных образцов сплава Fe-3%Si

Исходным материалом служили образцы электротехнической стали (технический сплав Fe-3%Si с ОЦК-решеткой), взятой после холодной прокатки в заводских условиях до толщины 0,75 мм (66 %). Точка Кюри этого сплава составляет примерно 742°C. Отжиг в магнитном поле напряженностью 10 и 20 Тл, а также без поля проводился при температуре 450°C в течение 10 минут. Направление магнитного поля совпадало с направлением прокатки.

Температура 450°C является ниже температуры начала первичной рекристаллизации, а также ниже температуры Кюри, т.е. дорекристаллизационный отжиг проходил в ферромагнитном состоянии. Известно, что в структуре при этой температуре происходят процессы возврата. Низкотемпературный отжиг после холодной прокатки сплава со степенью деформации около 70% приводит к созданию ячеистой структуры, к освобождению ячеек от дислокаций, утонению стенок и началу роста одних ячеек за счет других.

Степень протекания процессов возврата можно оценить по величине значений микротвердости. Известно также, что в деформированном материале расшифровка картин Кикучи затруднена, и чем выше напряженное состояние материала, тем труднее оценить структуру методом EBSD. В программе EBSD имеется специальная опция - “Image Quality” (IQ), показывающая степень расшифровки картин Кикучи в исследованном образце. На рис.1 представлены картины качества линий Кикучи для образцов сплава Fe-3%Si после отжига в магнитном поле различной величины. Видно, что с повышением величины прикладываемого поля площадь темных участков возрастает, что означает, что степень расшифровки линий Кикучи ухудшается. При этом на ориентационных картах практически не различимы отдельные участки структуры, что характерно для сильно деформированных материалов.

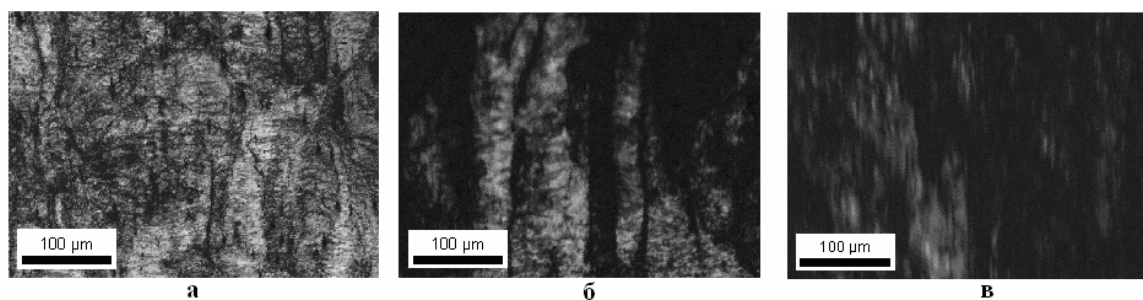


Рис.1. Картины качества линий Кикучи в образцах сплава Fe-3%Si после магнитного отжига при 450°C, 10 минут: а – 0 Тл; б – 10 Тл; в – 20 Тл.

Числовые значения IQ приведены в табл.1. В этой же таблице приведены значения микротвердости. Измерения микротвердости проводили с помощью микротвердомера ПМТ-3М с нагрузкой 100 г с усреднением 15 измерений по всей площади образца. Величина микротвёрдости увеличивается с повышением величины поля при отжиге, а качество расшифровки картин Кикучи уменьшается, что указывает на то, что приложение магнитного поля при отжиге деформированного сплава задерживает процессы протекания возврата.

Таблица 1. Микротвердость (H_{μ}^{100}), величина качества картин Кикучи (IQ) и магнитная индукция ($B_{192 \text{ кА/м}}$) в поле 2400 Э (192 кА/м) в образцах сплава Fe–3%Si после магнитного отжига при 450°C, 10 минут

$H = 0 \text{ Тл}$			$H = 10 \text{ Тл}$			$H = 20 \text{ Тл}$		
H_{μ}^{100} , МПа	IQ	$B_{192 \text{ кА/м}}$, Тл	H_{μ}^{100} , МПа	IQ	$B_{192 \text{ кА/м}}$, Тл	H_{μ}^{100} , МПа	IQ	$B_{192 \text{ кА/м}}$, Тл
2260	2120	1,85	2500	1560	1,93	2600	1200	1,91

Для всех обработанных образцов были измерены петли гистерезиса (с помощью вибромагнитометра Lake Shore 7407). Как известно, намагниченность насыщения материала не меняется при изменении структуры и кристаллографической текстуры. Однако удалось установить различие в значениях величин магнитной индукции при промежуточных значениях намагничивающего поля, до насыщения. В качестве промежуточного было выбрано значение поля 2400 Э (192кА/м). Величина намагниченности при этом значении поля приведена в табл.1. Можно видеть, что при измерении петли гистерезиса процесс намагничивания происходит с большей скоростью для образцов, подвергнутых обработке в сильном магнитном поле. Для образцов, отожженных в магнитном поле 10 и 20 Тл величины намагниченности в пределах ошибки примерно одинаковы, в то время как для образца, отожженного без поля, величина намагниченности заметно ниже. Эти данные косвенно свидетельствуют о том, что образцы, отожженные в сильном магнитном поле, содержат больше структурных составляющих с направлением легкого намагничивания $\langle 001 \rangle$.

Отжиг холоднокатаных лент сплава Fe–50%Ni

Лента из сплава Fe–50%Ni была получена холодной прокаткой на 99% на лабораторном прокатном стане с полированными валками в ИФМ УрО РАН. Известно, что при рекристаллизации прокатанных лент из этого сплава с ГЦК-решеткой образуется острая однокомпонентная кубическая текстура. Направлением легкого намагничивания в сплаве Fe–50%Ni является ребро куба $\langle 001 \rangle$, точка Кюри сплава – 500°C, температура начала рекристаллизации около 550°C.

Отжиг в магнитном поле 10 и 20 Тл, а также без поля проводили при температуре 490°C с выдержкой 15 минут. При этой температуре сплав находился в ферромагнитном состоянии и ещё не претерпевал рекристаллизационного превращения. Кроме того, образцы, подвергнутые дореакристаллизационному отжигу при 490°C в поле и без поля, отжигались затем в лабораторной вакуумной печи без магнитного поля в Институте физики металлов при температуре 600°C – 30 минут.

При анализе структуры и свойств образцов, отожженных на 490°C, использовались те же методы, что и для сплава Fe–3%Si, нагрузка на микротвердомере составляла 70 г. Значения микротвердости и качества расшифровки картин Кикучи приведены в табл.2. Значения качества расшифровки картин Кикучи уменьшаются с повышением напряженности поля, а величина микротвердости после отжига в поле 20 Тл существенно выше, чем после отжига без поля. Таким образом, также как и в сплаве Fe–3%Si, косвенными методами показана тенденция замедления процессов разупрочнения материала при отжиге в магнитном поле.

Причиной этого явления можно считать торможение движения дислокаций магнитным полем в ферромагнитном материале, что более подробно обсуждается в работе [5].

Таблица 2. Микротвердость (H_{μ}^{70}) и величина качества картин Кикучи (IQ) в образцах сплава Fe–50%Ni после магнитного отжига при 490°C, 15 минут

$H = 0$ Тл		$H = 10$ Тл		$H = 20$ Тл	
H_{μ}^{70} , МПа	IQ	H_{μ}^{70} , МПа	IQ	H_{μ}^{70} , МПа	IQ
2192	2288	2146	2012	2509	1941

Для образцов Fe-50%Ni после дорекристаллизационного отжига были построены петли гистерезиса. Так же как и в сплаве Fe-3%Si обнаружено повышение значений намагниченности в полях до насыщения, что может свидетельствовать о преимущественном формировании в процессе магнитного отжига структурных областей с направлением легкого намагничивания, чем в процессе отжига без поля. Для того чтобы проверить такое предположение, был проведен последующий рекристаллизационный отжиг этих образцов при 600°C в течение 30 минут без приложения магнитного поля. Ориентационные карты рекристаллизованных образцов, полученные на сканирующем электронном микроскопе, приведены на рис.2.

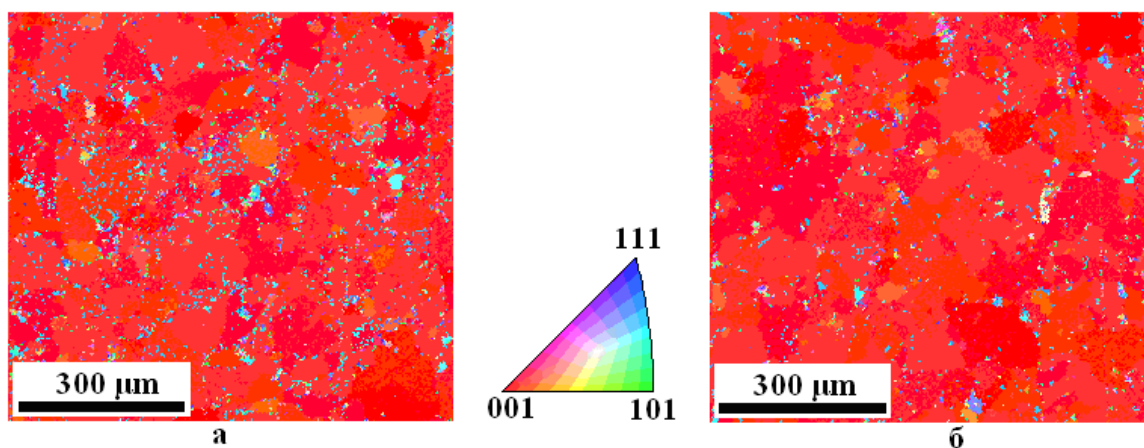


Рис.2. Ориентационные карты образцов после отжига при 600°C, 30 минут, и предварительного отжига при 490°C без поля (а) и в поле 20 Тл (б)

Видно, что кубическая текстура более полно реализуется в образце, предварительно отожженном в магнитном поле. Объемная доля ориентировки $\{100\}\langle 001\rangle$ ($\pm 10^\circ$) составляет 90,7% и 94,1% для предварительного отжига в поле 0 и 20 Тл, соответственно. Это происходит потому, что в образце, подвергнутому дорекристаллизационному отжигу в магнитном поле, больше субзерен с более острой кубической ориентировкой, способных к дальнейшему росту при температуре рекристаллизации.

Кристаллизация аморфного сплава $\text{Fe}_{81}\text{Si}_7\text{B}_{12}$

Аморфная лента из сплава $\text{Fe}_{81}\text{Si}_7\text{B}_{12}$ толщиной 25 мкм и шириной 2,5 мм была получена путём закалки на барабан в Институте физики металлов УрО РАН. Отжиг производился посадкой в печь на температуру 580°C с выдержкой 30 минут. Величина поля составляла 0, 6 и 20 Тл.

Исследование проводилось с помощью метода EBSD на высокоразрешающем микроскопе. Съёмка для каждого образца производилась несколько раз с различных участков. С помощью прилагающегося программного обеспечения определён средний линейный размер зерна в каждом образце после отжига, получено количествен-

ное соотношение аморфной и кристаллической фаз, рассчитана объемная доля текстурных компонент в плоскости образца с рассеянием $\pm 10^\circ$. На рис.3 представлены ориентационные карты кристаллизованных образцов.

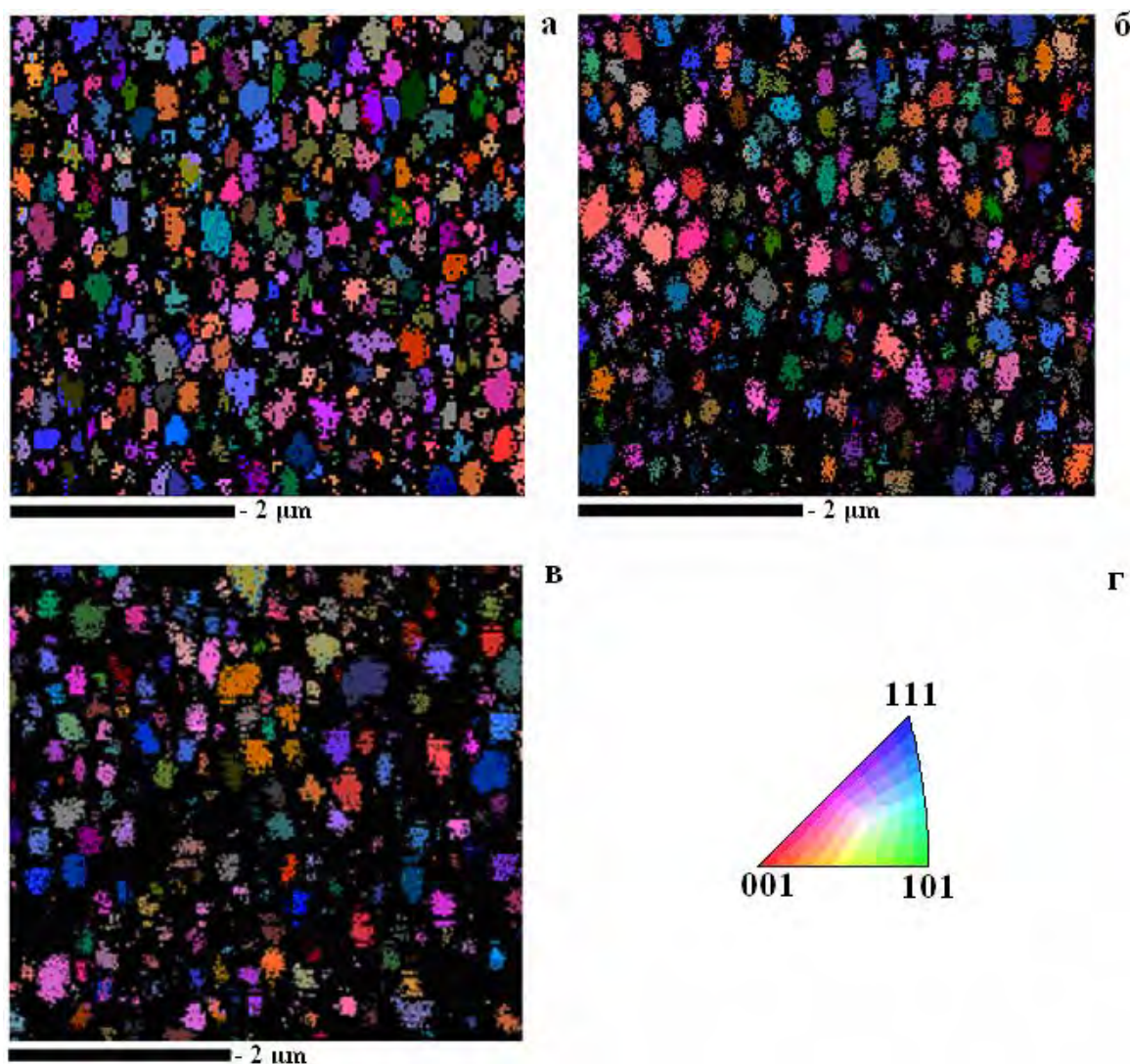


Рис.3. Ориентационные карты образцов, отожженных при 580°C в течение 30 минут без поля (а), в поле 6 Тл (б), в поле 20 Тл (в) и обратная полюсная фигура для расшифровки ориентировок (г)

Чёрным цветом отображается аморфная фаза, т.к. линии Кикучи в ней не образуются, поэтому эти участки остаются нерасшифрованными. Из изображений структуры видно, что доля аморфной фазы с повышением величины внешнего магнитного поля увеличивается, т.е. скорость кристаллизации уменьшается. Кроме того, средний линейный размер зерна для образцов, отожженных с приложением магнитного поля, существенно меньше (приблизительно на 30%), чем для аналогичных образцов, отожженных в тех же условиях, но без приложения внешнего поля. В табл.3 приведены характеристики структуры, полученные с помощью обработки данных в программе EBSD.

Таблица 3. Структурные характеристики образцов из сплава $\text{Fe}_{81}\text{Si}_7\text{B}_{12}$, усреднённые по двум съёмкам различных участков

Показатель	$H = 0$ Тл	$H = 6$ Тл	$H = 20$ Тл
Количество аморфной фазы, %	60	69	78
Количество кристаллической фазы, %	40	31	17
Размер зерна, нм	134	93	99

Замедление кристаллизации из аморфного состояния в магнитном поле предположительно можно объяснить замедлением процессов диффузии при воздействии сильного магнитного поля.

Расчет объемной доли компонент $\{100\}$, $\{110\}$, $\{111\}$ и $\{112\}$ в плоскости образцов, подвергнутых отжигу, не показал преимуществ какой-либо одной из них при воздействии магнитного поля.

В работе [6] показано, что приложение магнитного поля величиной 6 Тл вдоль направления ленты в процессе кристаллизующего отжига сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ приводит к появлению преимущественной плоскостной ориентировки $\{110\}$. Авторы не смогли дать четкого объяснения этому явлению. В нашей работе не выявлено влияния магнитного отжига на текстуру, показано только влияние магнитного поля на замедление процесса кристаллизации. Различие в полученных данных может быть связано с небольшими вариациями химического состава сплавов.

Заключение

В работе показано, что отжиг кристаллических ферромагнитных сплавов $\text{Fe}-3\%\text{Si}$ и $\text{Fe}-50\%\text{Ni}$ в сильном постоянном магнитном поле при температурах до начала рекристаллизации замедляет процессы возврата и способствует формированию структурных областей с направлением легкого намагничивания.

Процесс кристаллизации аморфного сплава $\text{Fe}_{81}\text{Si}_7\text{B}_{12}$ замедляется при приложении сильного магнитного поля, образования какой-либо преимущественной ориентировки при этом не выявлено.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Магнит», № 01201463328).

Список литературы

1. Watanabe T., Tsurekawa S., Zhao X., Zuo L., Esling C. *J. Mater.Sci.*, 41 (2006), 7747-7759.
2. Y. Zhang, C. Esling, X. Zhao and L. Zuo. *Materials Science Forum*, 638-642 (2010), 202-207.
3. Rivoirard S. *JOM*, 65 (2013), 901-909.
4. Гервасьева И.В., Милютин В.А., Бинон Э., Родионов Д.П., Хлебникова Ю.В., Волкова Е.Г., Шишкин Д.А. *ФММ*, 116 (2015), 171-178.
5. Gervasyeva I. V., Beaunon E., Milyutin V. A., Volkova E.G., Rodionov D.P., Khlebnikova Y.V., Shishkin D.A. *Physica B*, 468 (2015), 66-71.
6. Fujii H., Tsurekawa S., Matsuzaki T., Watanabe T., *Philosophical Magazine Letters*, 86 (2006), 113-122.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПЛАСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ В ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ

Надежкин М.В.^{1,2}, ИONOва Н.А.³

¹*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН*

²*Национальный исследовательский Томский политехнический университет*

³*Национальный исследовательский Томский государственный университет*

г. Томск, Россия

ionova_tsu@mail.ru

Введение

Несмотря на многовековую историю изучения вопросов прочности и пластичности материалов к настоящему моменту нет полного понимания процессов, происходящих при пластическом течении материалов и однозначных прогнозов по запасу прочности конечных изделий либо конструкций. Долгое время считалось, что пластическое течение в материале развивается равномерно, вплоть до образования макроскопической шейки разрушения, хотя к настоящему времени достоверно известно, что деформация локализована с самого начала пластичности [1-3]. Коллектив лаборатории физики прочности ИФПМ СО РАН под руководством Л.Б. Зуева разработал правило соответствия пластического деформирования материалов, согласно которому дается объяснение поведению макроскопических локальных зон пластичности в материале под нагрузкой [3]. Уникальные результаты по исследованию кинетики зон локализации пластической деформации удалось получить благодаря разработанному в лаборатории комплексу ALMEC [4]. Принцип действия установки основывается на неразрушающей оптической методике контроля, используемой для обработки визуальных данных с поверхностей нагружаемых изделий или конструкций. Усовершенствованный комплекс ALMEC_TV был внесен в «Перечень уникальных стендов и установок научных и образовательных организаций, а также уникальных объектов инфраструктуры науки и образования» (Письмо заместителя руководителя Федерального агентства по науке и инновациям (Роснаука) от 06.10.05).

Современные высокие требования к конструкционным материалам выгодно выделяют титановые сплавы, характеризующиеся температурной и коррозионной стойкостями, высокими прочностными характеристиками при достаточно малом удельном весе, а также хорошей биосовместимостью. Это делает титан универсальным конструкционным материалом для высокотехнологичных отраслей производства, таких как: авиастроение и ракетостроение, атомная энергетика, судостроение, медицинская, пищевая и химическая промышленность, электроника и т.п.

Исходя из выше сказанного, исследование деформационного поведения титановых сплавов позволяет не только получить фундаментальное знание о поведении очагов пластичности в материале под нагрузкой, но и открывает возможности для расширения реальных технических решений в практическом использовании.

Материалы и методы

В данной работе исследования локализации пластического течения проведены на образцах технически чистого титана ВТ 1-0 и титанового сплава ВТ6 со средним размером зерна 12,5 мкм и 8 мкм, соответственно.

Образцы были изготовлены в форме двухсторонней лопатки с размерами рабочей части 40x10x2 мм. Механические испытания на одноосное растяжение проводи-

ли при комнатной температуре на испытательной машине LFM-125 при постоянной скорости движения подвижного захвата $V_{\text{mash}} = 3,33 \cdot 10^{-6}$ м/с.

Метод двух экспозиционной спекл-фотографии реализованный в установке ALMEC [4], позволяет получать последовательность интерференционных картин, освещаемой монохроматическим лазерным излучением поверхности деформируемого объекта. Данные картины несут информацию о поле векторов перемещений областей материала, откуда путем пересчета можно восстановить продольные ε_{xx} , поперечные ε_{yy} , сдвиговые ε_{xy} и поворотные ω_z компоненты тензора пластической дисторсии. Развитие цифровой техники позволило дополнить фотографический метод непрерывной регистрацией полей перемещений высокоразрешающей цифровой камерой в установке ALMEC_TV. Установка позволяет получать данные о кинетике зон локальных деформаций в режиме реального времени [5-6].

Результаты исследований

Механические испытания на растяжение показали соответствие механических

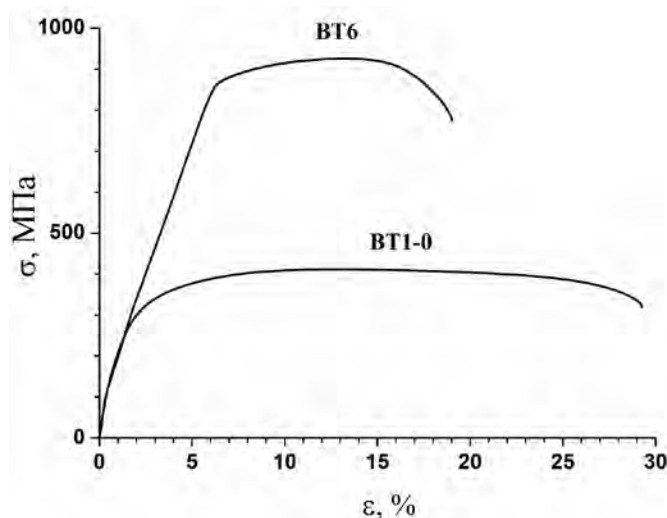


Рис. 1. Деформационные кривые сжатия образцов ВТ1-0 и ВТ6.

характеристик исследуемых материалов со справочными данными. На рисунке 1 приведены типичные деформационные зависимости титана ВТ1-0 и ВТ6.

За счет легирования титана алюминием и ванадием в сплаве ВТ6 удастся получить более чем в два раза высокие показатели предела прочности (σ_B) и пластичности (σ_T) (табл.1.) Также титан обладает достаточной пластичностью, которая может достигать 30 и 20 % общей деформации (ε_{tot}) для ВТ1-0 и ВТ6 соответственно.

Таблица 1. Механические свойства

Образцы	σ_T , МПа	σ_B , МПа	$\varepsilon_{\sigma B}$, %	ε_{tot} , %
ВТ1-0	323±10	411±10	12,8±0,5	29,2±1
ВТ6	830±5	910±10	13,5±0,5	20±2

Метод двухэкспозиционной спекл-фотографии позволил отследить процесс эволюции картин макролокализации, для режима активного нагружения исследуемых материалов. На рисунке 2 представлено распределение локальных удинений ε_{xx} с течением времени. Ось X соответствует длине образца, ось Y – численное значение величины деформации в исследуемой точке. Из рисунка видно, что со временем происходит уменьшение количества действующих очагов пластичности, до момента, когда сохраняется только один активный очаг соответствующий зоне разрушения материала.

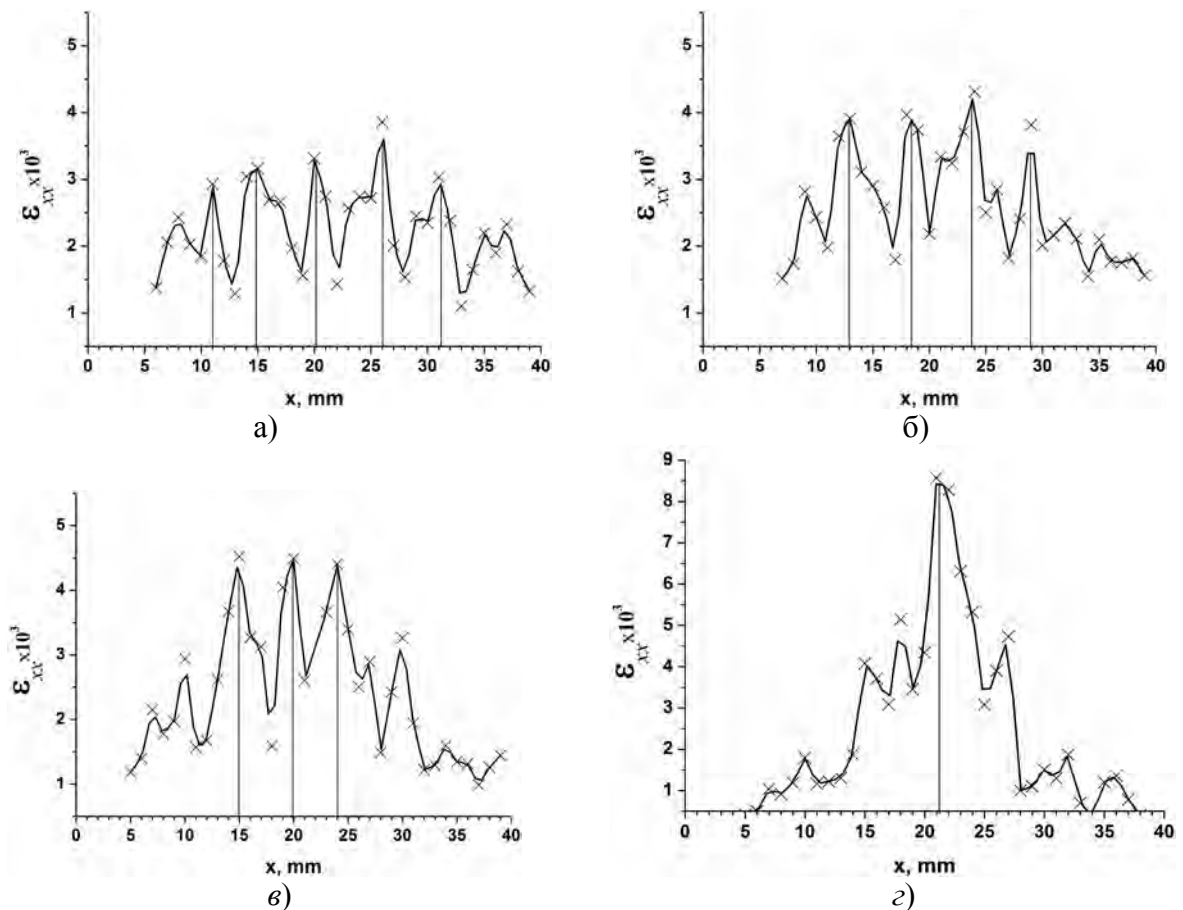


Рис. 2. Распределение компоненты ε_{xx} тензора дисторсии по длине образца BT1-0 при $\varepsilon_{tot} = 6,5\%$ (а), $\varepsilon_{tot} = 7,8\%$ (б), $\varepsilon_{tot} = 11,1\%$ (в), $\varepsilon_{tot} = 16,6\%$ (г)

Используемая форма обработки и представления результатов не позволяет заранее идентифицировать очаг ответственный за макроскопическое разрушение. Поэтому было решено провести суммирование деформаций в очагах в зависимости от времени деформирования. Пример такого суммирования приведен на рисунке 3. Суммирование локальных удлинений ε_{xx} по средней линии образца сплава BT1-0 показывает, что при общей деформации $\varepsilon_{tot} = 5.8\%$ (кривая 1) максимумы стационарных очагов локализации деформации находятся на одном уровне (нижний пунктир), однако уже при $\varepsilon_{tot} = 6.9\%$ (кривая 2) центральный максимум превышает все остальные (верхний пунктир). Как оказалось позднее, данная координата ($x = 23$ мм) являлась местом образования шейки и разрыва образца (рисунок 4). Однако разрушение образца произошло только при $\varepsilon_{tot} = 25.8\%$, а предел прочности, после которого лишь через некоторое время появляется возможность визуально наблюдать шейку, наступил при $\varepsilon_{tot} = 12.5\%$. Следовательно, данное представление результатов эксперимента является наиболее информативным и открывает реальные возможности заблаговременной локации зоны разрушения до наступления предела прочности изделия и визуального проявления шейки разрушения.

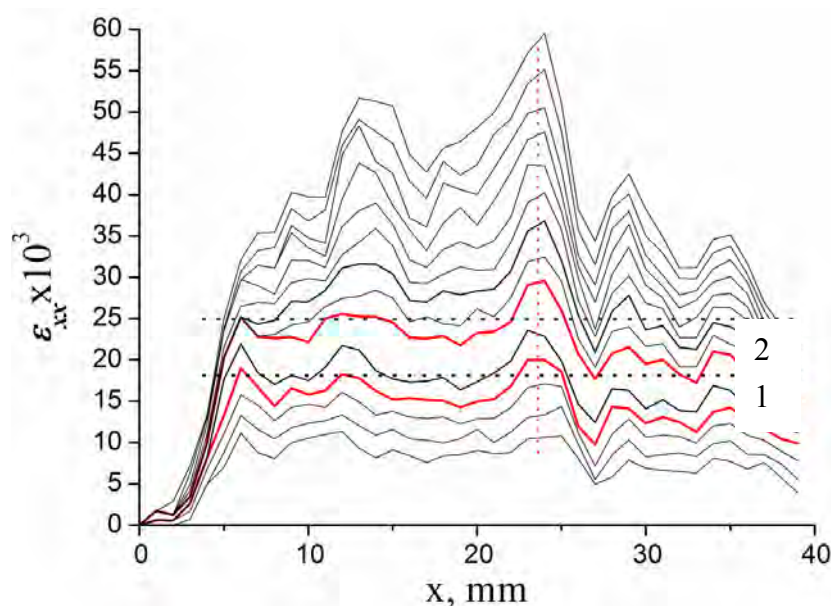


Рис. 3. Суммирование локальных удлинений ϵ_{xx} по средней линии образца BT1-0

Сопоставление полутонного изображения суммы локальных удлинений от времени для исследуемых образцов однозначно коррелирует с местом образования макроскопической шейки и разрушением образца (рис. 4).

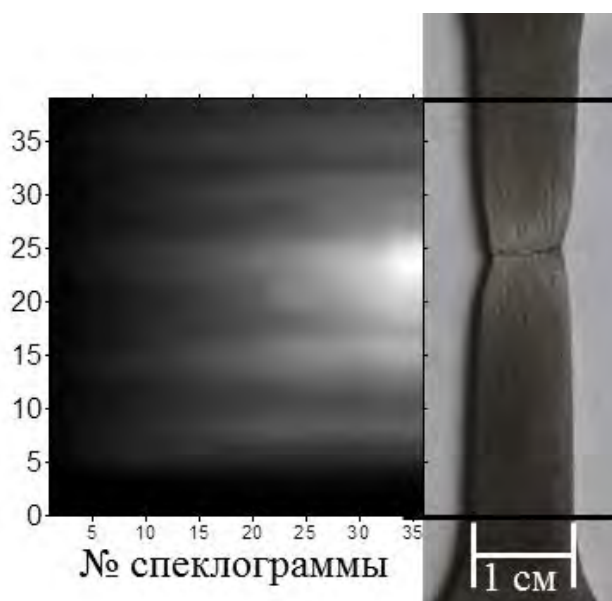


Рис. 4. Совмещение места образования шейки и суммарных локальных удлинений ϵ_{xx} в зависимости от времени растяжения образца BT1-0.

С появлением высокоразрешающих видеокамер появилась возможность использования метода цифровой спекл-фотографии для определения зон локализации деформации в процессе нагружения в реальном времени. Метод электронной спекл-фотографии обладает меньшей чувствительностью по сравнению с двухэкспозиционной спекл-фотографией. Для сравнения разрешающая способность фото эмульсии используемой в методе двухэкспозиционной спекл-фотографии составляет 5000 линий/мм, что на порядок выше разрешающей способности используемой цифровой камеры. Действие отдельных очагов локальной пластичности различимо лишь при

деформациях больше 15 %. Их самосогласованное движение к месту формирования разрыва наблюдается после деформации $\varepsilon_{tot} \approx 17,5\%$, а разрушение происходит при $\varepsilon_{tot} \approx 21,4\%$ (рис. 5). При этом скорость движения активной зоны составляет $\approx 1,3 \cdot 10^{-5}$ м/с, что приблизительно в четыре раза выше скорости движения подвижного захвата испытательной машины $V_{mash} = 3.33 \cdot 10^{-6}$ м/с.

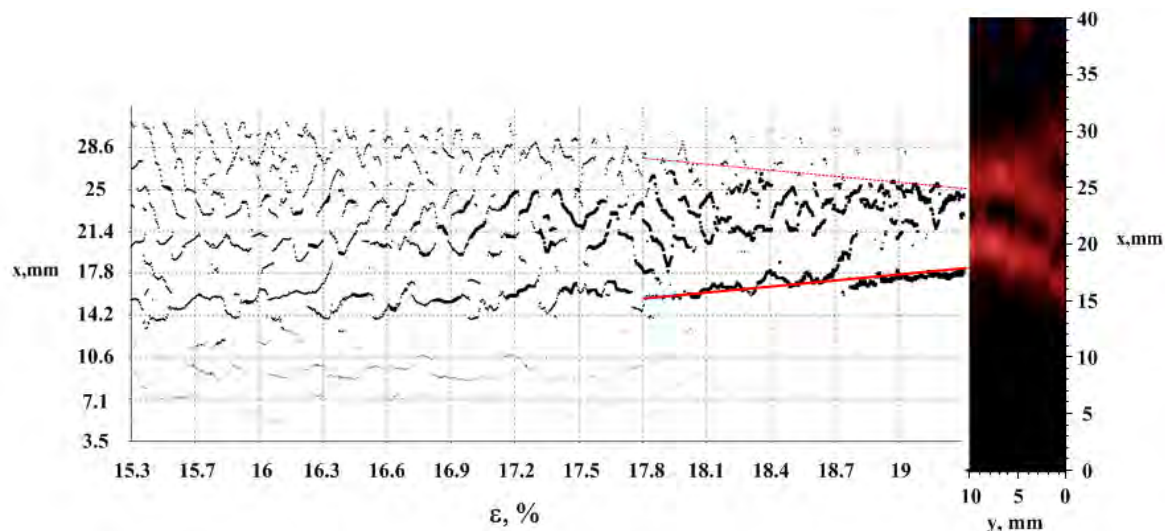


Рис. 5. Кинетика максимумов локальных удлинений ε_{xx} на средней линии образца в зависимости от степени деформации (слева). И визуализация зон локализации деформации на рабочей поверхности образца при общей деформации $\varepsilon_{tot} = 19.3\%$ (справа)

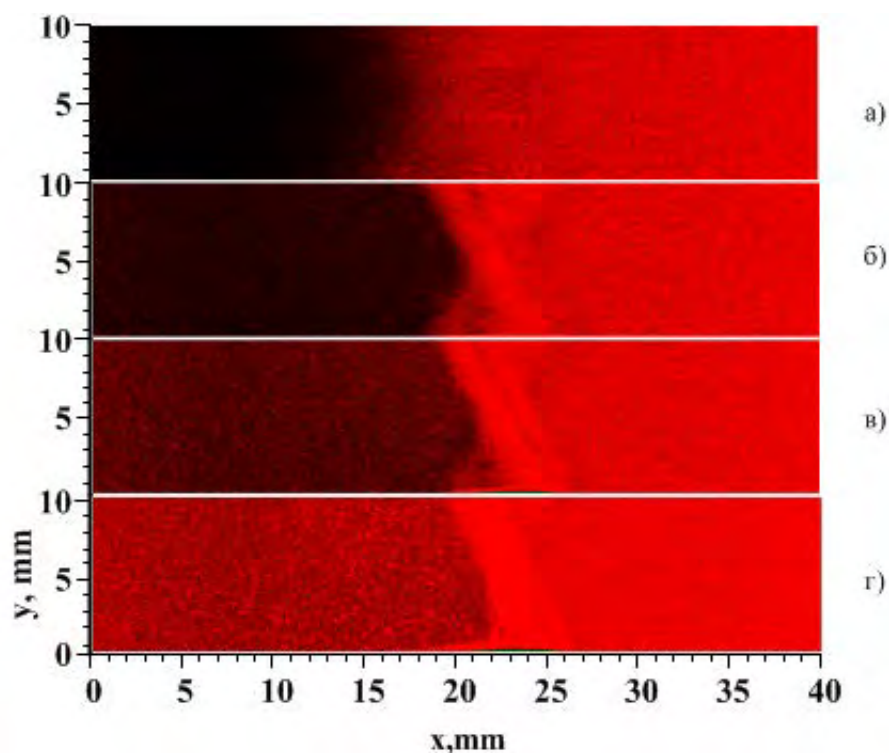


Рис. 6. Последовательное формирование шейки разрушения в образце сплава ВТ6 в зависимости от деформации: (а) $\varepsilon_{tot} = 15,9\%$; (б) $\varepsilon_{tot} = 16,1\%$; (в) $\varepsilon_{tot} = 16,8\%$; (г) $\varepsilon_{tot} = 17\%$.

Использование непрерывной записи информации о положениях локальных зон пластической деформации, полученных методом цифровых спекл-изображений ALMEC-TV (рис. 6) позволяет отследить формирование очага разрушения, начиная с 16% общей деформации. Ориентация очага соответствует действию максимальных касательных напряжений действующих при одноосном растяжении.

Цифровая спекл-фотография позволяет выявлять распространение полос Людерса на площадке текучести, а также фиксировать локальное место разрушения лишь незадолго до появления шейки, т.е. место с достаточно большими локальными деформациями. Зафиксировать четкое распределение локальных деформаций согласно стадийности кривой течения пока не удастся. Однако развитие цифровых методов анализа нагружаемых изделий является весьма перспективной задачей.

Заключение

Деформирование титановых сплавов происходит локализовано на всем протяжении пластического течения, вплоть до образования макроскопической шейки разрушения. Наблюдаемые локальные зоны статичны до наступления предела прочности материала, когда в процессе разупрочнения происходит стягивание зон локализации деформации в один активный очаг, где и наблюдается разрушение. Скорость движения активной зоны при этом составляет $1,3 \cdot 10^{-5}$ м/с.

Методы цифровой спекл-фотографии, работающие с изображениями образца в режиме реального времени позволяют визуализировать распространение полос деформации, наиболее ярко выраженных на начальных стадиях (площадка текучести) и заключительных стадиях деформирования (образование шейки). Метод двухэкспозиционной спекл-фотографии, использующий фотопластинки с высоким разрешением (5000 линий/мм), является наиболее более информативным, поскольку позволяет наблюдать зоны локализации деформации на всем протяжении пластического течения от предела текучести и предсказывать за 5% до предела прочности место образования шейки разрушения.

Список литературы

1. E.C. Aifantis, On the role of gradients in the localization of deformation and fracture, Int. J. Engrg. Sci. – 1992. - №30, p.1279-1299.
2. Sun X, Choi K S, Liu W N and Khaleel M A Predicting failure modes and ductility of dual phase steels using plastic strain localization Int. J. Plast.- 2009.- №25 - p.1888-1909.
3. Зуев, Л.Б. Физика макролокализации пластического течения / Зуев Л.Б., Данилов В.И., Баранникова С.А. - Новосибирск: Наука, 2008. - 327 с.
4. Данилов В.И., Зуев Л.Б., Горбатенко В.В., Гончиков К.В., Павличев К.В. Использование спекл-интерферометрии для исследования локализации пластической деформации // Западская лаборатория. Диагностика материалов. – 2006. – Т. 72. – № 12. – С. 40–45.
5. Горбатенко В.В., Маркова И.И. Патент РФ RU 2403536 C1.– заявка № 2009114096/28, 13.04.2009
6. Zuev L. B., Gorbatenko V. V., Pavlichev K. V. Elaboration of speckle photography techniques for plastic flow analyses // Measur. Sci. Technol. 2010. V. 21, №5. P. 054014–054019.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛИЗАЦИИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА МЕТОДОМ ЦИФРОВЫХ СПЕКЛ-ИЗОБРАЖЕНИЙ

Ли Ю.В.¹, Баранникова С.А.^{1,2}

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Россия, г. Томск,

²Томский государственный университет, Россия, г. Томск,

jul2207@mail.ru

Изучение влияния коррозионных процессов на механические характеристики конструкционных металлов и сплавов представляет собой важную инженерную задачу [1]. Термически упрочняемые алюминиевые сплавы, к которым, безусловно, относят дуралюмины, обладают достаточными прочностными характеристиками и, одновременно с этим, высокой степенью сопротивления коррозионным процессам, ввиду наличия на поверхности инертной оксидной пленки. Все вышесказанное, а также относительная доступность алюминия и его сплавов, позволяет находить широкое применение данным материалам во многих отраслях промышленности, в том числе, авиационной, кораблестроительной, в качестве конструкционных узлов различного рода сооружений и др. Широкое применение алюминиевых сплавов предполагает возможность воздействия на них различных факторов окружающей среды, которые инициируют утонение верхнего слоя защитной оксидной пленки, что приводит к развитию коррозионных процессов и снижает общую безопасность конструкций. Алюминиевые сплавы в целом инертны к коррозионным процессам, однако, это справедливо только лишь для сплавов с малой степенью пересыщения твердого раствора. Сплавы с высокой концентрацией легирующих элементов, к которым относят сплавы системы дуралюмин, при условии существования в агрессивных средах, напротив подвержены коррозионному растрескиванию. Причиной такого растрескивания, в том числе, может служить водород [2-6]. В связи с этим представляется важным установить влияние насыщения водородом электролитическим методом на деформационное поведение термически упрочняемых алюминиевых сплавов.

Применение новых методов анализа неоднородности полей деформаций позволило значительно продвинуться в понимании природы локализации пластической деформации и разрушения металлов и сплавов [7, 8]. Несмотря на исследования процесса образования полос деформации при прерывистой текучести в алюминиевых сплавах к настоящему моменту времени [9] многие вопросы остаются открытыми. Экспериментальные результаты [10], на которых базируется автоволновой подход к описанию локализованной пластической деформации, получены с использованием уникального измерительного комплекса ALMEC для фотографической регистрации спекл-изображения [11]. В настоящей работе применение комплекса ALMEC-tv для цифровой регистрации спекл-изображения позволило повысить быстродействие прибора, обеспечить возможность регистрации процессов формоизменения и разрушения в реальном времени, а также повысить пространственное разрешение при исследовании неоднородности фронтов деформации в алюминиевом сплаве Д1 при одноосном растяжении в исходном состоянии и подверженного электролитическому насыщению водородом в течение 100 ч. Поскольку наводороживание алюминиевых сплавов инициирует различные структурные изменения [12].

Для исследований выбран дисперсионно-твердеющий сплав системы дуралюмин Д1. После штампования из горячекатаного листа образцы были подвергнуты искусственному старению при $T = 340^{\circ}\text{C}$ в течение 3 ч с охлаждением в печи. Водоро-

родное насыщение исследуемого сплава проводилось электролитическим методом при постоянном контролируемом катодном потенциале в 1N растворе серной кислоты в течение 100 ч в трехэлектродной электрохимической ячейке [13]. Механические испытания образцов в форме двойной лопатки с размерами рабочей части 50×10×2 мм проводились при 300 К по схеме одноосного растяжения со скоростью растяжения $6,67 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ на испытательной машине LFM-125, снабженной для изучения макролокализации деформации автоматизированным лазерным измерительным комплексом для анализа цифровых спекл-изображений (ALMEC-tv).

Кривые нагружения сплава Д1 в исходном состоянии (1) и подверженного электролитическому насыщению водородом в течение 100 ч (2), представленные на рисунке 1, имеют пилообразный вид. Спады напряжений достигают 4-5 МПа, природа которых обусловлена эффектом Портевена-Ле Шателье. Без учета зубчатости подобные кривые можно отнести к диаграммам общего типа, которые принято описывать параболической функцией вида:

$$\sigma = \sigma_0 + K\varepsilon^n, \quad (1)$$

где K – коэффициент деформационного упрочнения; $n \leq 1$ – показатель деформационного упрочнения.

Использование метода логарифмирования позволяет представить кривую нагружения в системе функциональных логарифмических координат $\ln(s - s_0) = f(\ln e)$ и определить наличие участков на деформационной кривой, где показатель n является постоянным и меняется дискретно от участка к участку, где s – истинное напряжение, без учета изменения поперечного сечения рабочей части в ходе одноосного растяжения, МПа; e – истинная деформация.

Коррозионные свойства полуфабрикатов из сплавов системы Al–Cu–Mg определяются фазовым составом выделений, их распределением по границе и объему зерна, а также степенью обеднения приграничных областей медью. Последнее обстоятельство в основном определяется условиями термической обработки.

Микротвердость сплава Д1 в исходном состоянии и после его насыщения атомами водорода измерялась стандартным методом с использованием наконечника Виккерса на микротвердомере ПМТ-3. Нагрузка на индентор составила $P = 0,15 \text{ Н}$. Индентированию подвергалась полированная поверхность рабочей части образца. Полученные данные представлены с использованием стандартных приемов математической обработки результатов физического эксперимента.

Количественные данные механических характеристик: $\sigma_{0,2}$ – условный предел текучести, МПа; σ_B – предел прочности, МПа; δ – относительное удлинение до разрыва, %, приведены в таблице 1. Деформирование сплава Д1 в исходном состоянии (1) заканчивается образованием макроскопической шейки, свидетельствующей о приближении вязкого разрушения. Анализ стадийности деформационных кривых сплава в исходном состоянии в функциональных логарифмических координатах, позволил достаточно четко выделить три продолжительных прямолинейных участка, для которых показатель деформационного упрочнения n остается постоянным. Таким образом на диаграмме нагружения сплава в исходном состоянии удалось выделить три стадии пластического течения: стадию линейного упрочнения с показателем $n = 1$ на участке от 1,3 до 2,3% общей деформации; стадию параболического упрочнения, где $n \approx 1/2$ на интервале от 3,6 до 6,1% общей деформации и стадию предразрушения с показателем $n \approx 0,3$ на участке от 6,9 до 13,8% общей деформации. Полученные данные согласуются с данными выполненных ранее исследований [10].

Таблица 1. Механические характеристики сплава Д1 в исходном состоянии (1), после электролитического насыщения водородом в течение 100 ч (2)

	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	H_{μ} , МПа	Линейная стадия, $n \approx 1$		Параболическая стадия, $n \approx 1/2$		Стадия предразрушения, $n \leq 0,3$	
					ε_H , %	ε_K , %	ε_H , %	ε_K , %	ε_H , %	ε_K , %
1	76	180	15	251,0 $\pm$ 1,5	1,3	2,3	3,6	6,1	6,9	13,8
2	77	175	12	271,9 $\pm$ 4,9	1,1	2,4	3,4	5,5	5,9	11,1

Анализ кривой нагружения сплава после электрохимического насыщения водородом в течение 100 часов показал наличие трех стадий деформационного упрочнения – линейной, параболической и стадии предразрушения. При этом сокращается их продолжительность, поскольку насыщение водородом привело к уменьшению пластичности (см. таблицу 1).

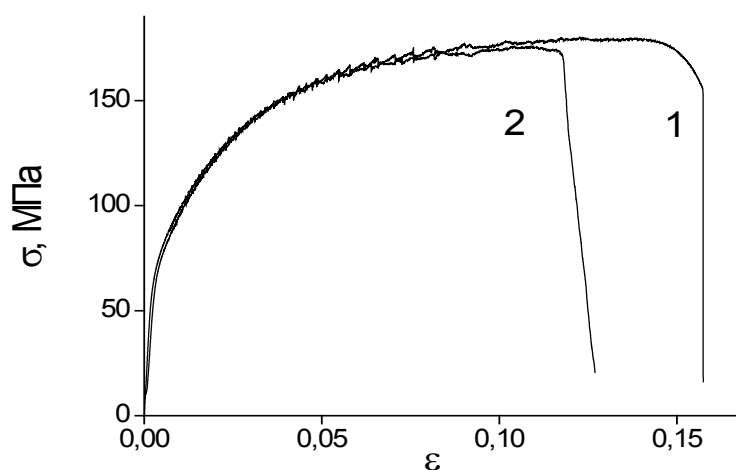


Рис.1. Кривые нагружения сплава Д1 в исходном состоянии (1) и после электролитического наводороживания $t = 100$ ч (2).

Фрактографический анализ поверхностей изломов показал, что для образцов исследуемого сплава в исходном состоянии характерно формирование вытянутых ямок сдвига, тогда как поверхность разрушения образцов подверженных электролитическому наводороживанию представляет собой преимущественно систему равноосных ямок и ямок отрыва (рис. 2). Для исследуемых состояний 1 и 2 средний размер ямок отрыва $\bar{x}$ составил 7,6 $\pm$ 0,9 мкм и 8,2 $\pm$ 1,3 мкм. Статистическая обработка данных методом двойного t-критерия показала, что полученные значения отличаются незначительно, однако анализ индивидуальных размеров ямок отрыва позволил установить, что при одинаковом минимальном размере сформированных пор $x \approx 1,5$ мкм максимальные размеры возрастают и составляют 15 и 19 мкм соответственно.

При обработке цифровых спекл-изображений методикой, основанной на измерении скорости мерцания спеклов, наблюдаются периодически перемещающиеся одиночные фронты локализованной деформации, аналогичные полосам Чернова-Людерса. Пример таких фронтов локализации пластической деформации показан на рисунке 3.

Последовательность координат X , соответствующих положениям полос деформации вдоль оси растяжения с течением общей деформации или времени t аппроксимировали прямыми линиями. Из зависимостей $X(t)$ определяются скорость и рас-

стояние между полосами локализованной деформации, которые служат информативным дополнением к обычным механическим характеристикам материала.

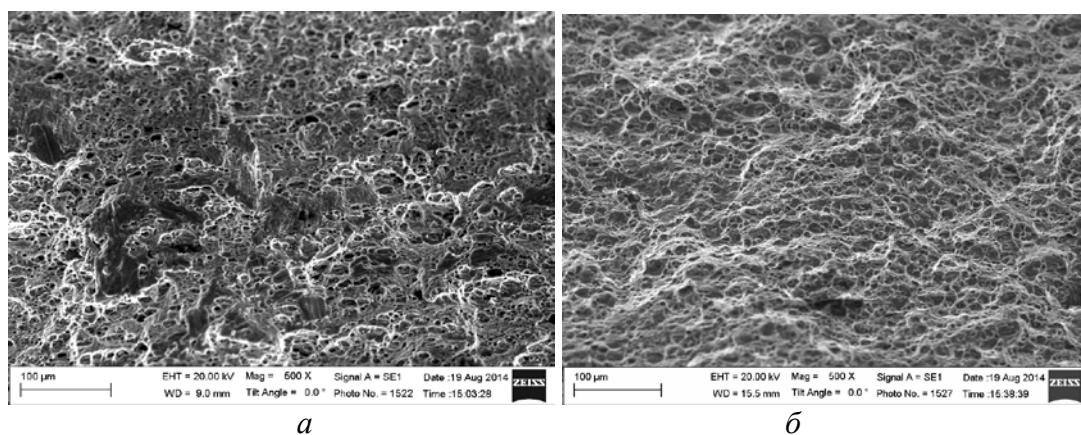


Рис. 2. Рельеф поверхности изломов Д1: *a* – в состоянии (1) и *б* – в состоянии (2).

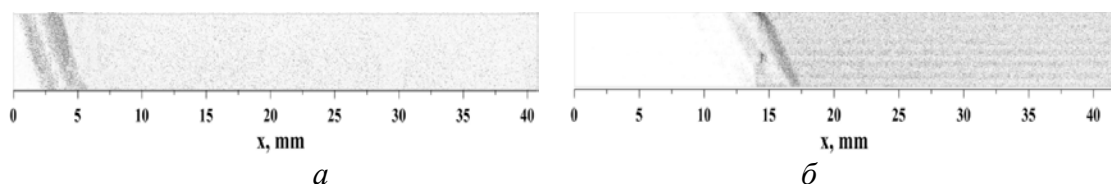


Рис. 3. Визуализация полос макролокализации деформации на поверхности образца Д1 в состоянии (1) при общей деформации 1,1% (*a*) и в состоянии (2) при общей деформации 5,1% (*б*)

Анализ картин локализации пластической деформации в образцах сплава Д1 показал преимущественное распространение одиночных фронтов деформации по всей длине образца. Зарождение новых полос локализованной пластической деформации происходит вблизи неподвижного захвата (рис. 4). Скорость полос локализации пластической деформации и расстояние между ними снижаются по мере роста общей деформации как в исходном состоянии (1), так и после предварительного насыщения водородом (2). На стадии предразрушения к моменту формирования шейки перемещение фронтов деформации ограничено узкой областью — местом будущего разрушения (рис. 4).

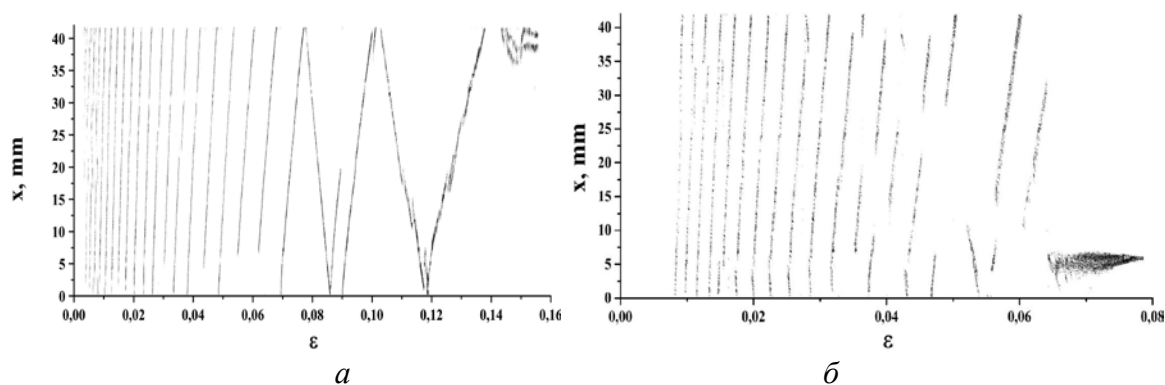


Рис. 4. Кинетические диаграммы полос локализованной деформации с ростом общей деформации в сплаве Д1 в исходном состоянии (*a*) и после электролитического насыщения (*б*)

В настоящей работе показано влияние насыщения водородом алюминиевого сплава марки Д1 электролитическим методом на локализацию пластического течения. Показано, что насыщение водородом образцов в течение 100 ч в значительной степени влияет на пластичность сплава по сравнению с исходным состоянием. При этом остается неизменным число присутствующих стадий пластического течения, а именно, линейная, параболическая и стадия предразрушения, однако сокращается их продолжительность. Водород усиливает локализацию пластической деформации и меняет количественные параметры локализации пластической деформации: скорость фронтов локализации пластической деформации и расстояние между ними [14-16].

Анализ экспериментальных данных показывает [2-6], что водород, образующийся в результате электрохимических реакций, участвует в процессе коррозионного растрескивания алюминиевых сплавов систем Al-Zn-Mg и Al-Cu-Mg. Водород также играет определенную роль и в процессе их коррозионного растрескивания, хотя однозначно механизм охрупчивания, идентичный тому, который имеет место при предварительном наводороживании, не установлен. Различие в характере разрушения при электролитическом наводороживании и коррозионном растрескивании приводит к заключению о существенной разнице в механизмах водородного охрупчивания и коррозионного растрескивания алюминиевых сплавов. В первом случае понижение пластичности и переход к межзеренному разрушению связан с образованием гидридов. На начальной стадии скорость диффузии водорода к границам невелика и поэтому для формирования гидридов требуется определенное время. При коррозионном растрескивании водородное охрупчивание имеет место наряду с разрушением по электрохимическому механизму, например, путем периодического разрушения пассивной пленки за счет локальной пластической деформации у границ зерен и преимущественного локального растворения в этих местах.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Государственной академии наук в 2013-2020 гг. и Программы «Научный фонд им. Д.И. Менделеева Томского государственного университета» в 2015 г.

Автор выражает признательность и глубокую благодарность за проведение совместных экспериментов и обсуждение результатов работы кандидатам технических наук А.В. Бочкаревой и А.Г. Луневу.

Список литературы

1. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии / Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов. - М.: Физмалит, 2002. - 335 с.
2. Lunarska, E. Effect of precipitates on hydrogen transport and hydrogen embrittlement of aluminum alloys / O. Chernyaeva // Materials Science. - 2004. - Vol. 40, №3. - P.399-407.
3. Kannan, M. Hydrogen embrittlement susceptibility of over aged 7010 Al-alloy/ V.S. Raja // Journal of Materials Science. - 2006. - Vol. 41. - P.5495-5499.
4. Kim, S.J. Electrochemical characteristics of Al-Mg alloy in seawater for leisure ship: Stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement/ M.S. Han, S.K. Jang // Korean Journal of Chemical Engineering - 2009. - Vol. 26, №1. - P.250-257.
5. Kumar, S. Precipitation hardening and hydrogen embrittlement of aluminum alloy AA7020/ T. Namboodhiri // Bulletin of Materials Science. - 2011. - Vol. 34, №2. - P.311-321.
6. Nykyforchyn, H.M., Ostash O.P., Tsyryl'nyk O.T., Andreiko I.M., Holovatyuk Yu.V. Electrochemical evaluation of the in-service degradation of an aircraft aluminum alloy/ O.P. Ostash, O.T. Tsyryl'nyk et al. // Materials Science. - 2008. - Vol. 44, №2. - P.254-259.

7. Плехов, О.А. Экспериментальное исследование процессов накопления и диссипации энергии в железе при упругопластическом переходе / Н. Саинтье, О.Б. Наймарк // Журнал технической физики. – 2007. – Т. 77. – № 9. – С. 135 – 137.
8. Третьякова, Т. В. Исследование развития трещин при сложных режимах нагружения методом корреляции цифровых изображений/ В. Э. Вильдеман // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – Т. 78. – № 6. – С. 54 – 58.
9. Шибков, А.А. Механизмы зарождения полос макролокализованной деформации / А.Е. Золотов, М.А. Желтов // Известия РАН. Серия физическая. – 2012. – Т. 76. – № 1. – С. 97 – 107.
10. Danilov, V.I. Macrolocalization of deformation in material having unstable plastic flow behavior / A.V. Bochkaryova, L.B. Zuev // Metal Physics and Metal Science. – 2009. – No. 6. – Vol. 107. – P. 660–667.
11. Zuev, L.B. Elaboration of speckle photography techniques for plastic flow analyses / V.V. Gorbatenko, K.V. Pavlichev // Measurement Science and Technology. – 2010. – V. 21. – No. 5. – P. 1 – 5.
12. Takai, K. Lattice defects dominating hydrogen-related failure of metals / H. Shoda, H. Suzuki, M. Nagumo // Acta Materialia. – 2008. – № 56. – P. 5158 – 5167.
13. Yagodzinsky, Y. Hydrogen Solubility and Diffusion in Austenitic Stainless Steels Studied with Thermal Desorption Spectroscopy / O. Todoshchenko, S. Papula, H. Hänninen // Steel Research International. - 2011. - Vol. 82, No. 1. - P. 20–25.
14. Баранникова, С.А. О локализации пластической деформации растяжения монокристаллов аустенитной стали, электролитически насыщенных водородом/ М. В. Надежкин, В. А. Мельничук, Л. Б. Зуев // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37. – №. 17. – С. 9 – 17.
15. Баранникова, С.А. Влияние водорода на локализацию пластического течения при растяжении низкоуглеродистой стали / М.В Надежкин., А.Г. Лунев, В.В. Горбатенко, Г.В. Шляхова, Л.Б. Зуев // Металлофизика и новейшие технологии. – 2014.- Т. 36. - № 2. – С. 229-245.
16. Баранникова, С.А. Картины локализации пластической деформации при электролитическом насыщении низкоуглеродистой стали / М.В Надежкин, А.Г. Лунев, Л.Б. Зуев // Письма в ЖТФ. – 2014. – Т. 40. - № 5. – С. 51-58.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СТРУКТУРЫ И МИКРОТВЕРДОСТИ СТАЛИ 06МБФ В РАЗЛИЧНЫХ ИСХОДНЫХ СОСТОЯНИЯХ ПОСЛЕ КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Кошовкина В.С.¹, Майер Г.Г.², Астафурова Е.Г.²

¹*ФГАОУ ВО Национальный Исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия, koshovkina_vs@mail.ru*

²*ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия*

Введение

В связи с возможностью получения при глубоком деформировании металлических материалов ультрамелкозернистых (УМЗ) состояний, обладающих уникальным комплексом физических и механических свойств, использование интенсивной пластической деформации (ИПД) в последние годы стало одним из наиболее актуальных направлений в физическом материаловедении [1–2]. Интерес к проблеме термической стабильности УМЗ материалов, полученных при ИПД, обусловлен определением границ практического использования их уникальных свойств. Как правило, исследования в этой области направлены на то, чтобы расширить применимость кон-

структурных материалов с регламентированной структурой до более высоких температур [3–4].

В данной работе исследовали границы термической стабильности ультрамелкозернистой структуры, сформированной методом кручения под высоким давлением, и микротвердости в стали 06МБФ.

Методика эксперимента

В качестве объекта исследования была выбрана сталь 06МБФ (Fe–0,1Mo–0,6Mn–0,8Cr–0,2Ni–0,3Si–0,2Cu–0,1V–0,06Nb–0,09C, мас.%) в исходно нормализованном (920°C, 30 мин.) и закаленном (от 920°C, 30 мин. в воду) состояниях. Интенсивную пластическую деформацию (ИПД) проводили кручением под высоким давлением (КВД, 6 ГПа) при комнатной температуре на пять полных оборотов. После КВД получали диски диаметром 10 мм и толщиной 0,2 мм. Отжиги выполняли с использованием электропечи СУОЛ 0,16/11 в интервале температур 400–700°C. Отжиги проводили в кварцевой трубке в среде гелия с часовой выдержкой при заданной температуре.

Исследования структуры проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа Technai G2 FEI при ускоряющем напряжении 200 кВ и растрового электронного микроскопа Quanta 600 FEG. Средний размер элементов структуры рассчитывали методом секущих по темнопольным электронно-микроскопическим изображениям [5].

Рентгеновские исследования выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (с монохроматором) с использованием Cu K α излучения. Расчет параметров тонкого кристаллического строения – микродеформации кристаллической решетки и размеров блоков когерентного рассеяния, выполнен методом аппроксимации [6]. Оценку плотности дислокаций проводили на основе анализа профилей Брегговских максимумов [6].

Измерения микротвердости проводили по методу Виккерса с использованием микротвердомера Duramin 5 при нагрузке на индентор 200 г.

Результаты эксперимента

Исследование исходной структуры стали 06МБФ показало, что после нормализации формируется феррито-бейнитное состояние с содержанием бейнита около 6%. Средний размер зерна феррита составляет 10 мкм. После закалки структура имела морфологию мартенсита самоотпуска со средней толщиной пластин 0,37 мкм.

Деформация кручением под высоким давлением при комнатной температуре закаленной и нормализованной стали приводит к формированию ультрамелкозернистых состояний (рис. 1). Анализ темнопольных изображений (рис. 1 б, г) показал, что средний размер элементов зеренно-субзеренной структуры составляет 91±57 нм в образцах, подвергнутых КВД в нормализованном и 98±72 нм в закаленном состояниях.

Границы элементов структуры после КВД размытые, наблюдается большое количество контуров экстинкции, значительные азимутальные размытия рефлексов на электронограммах. Все это свидетельствует о высоком уровне внутренних напряжений в зернах (рис. 1 а, в). Электронограммы для данных структур носят кольцевой характер (рис. 1 а, в, вклейки). На кольцах электронограмм хорошо различимы отдельные рефлексы, их равномерное распределение по кольцу свидетельствует о наличии высокоугловых разориентировок между структурными элементами. На микродифракционных картинах наблюдаются диффузные кольца, указывающие на присутствие мелкоразмерных карбидов в структуре стали.

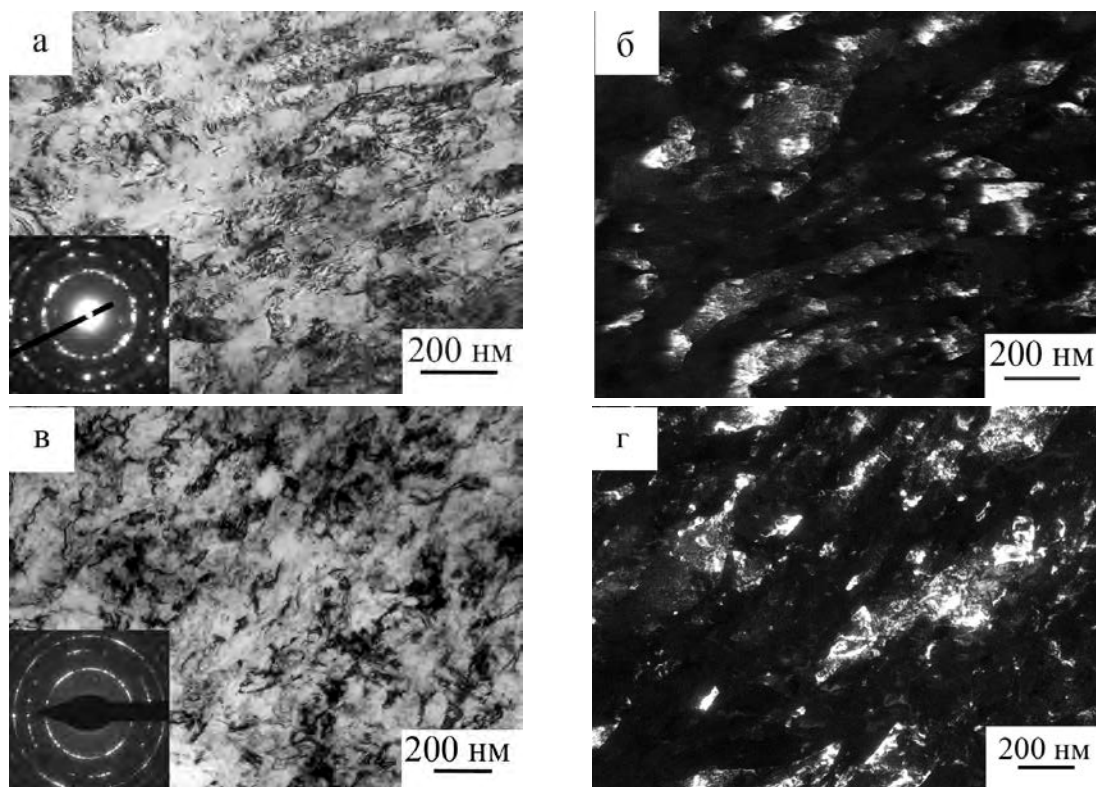


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения структуры стали 06МБФ после КВД, *а, б* – нормализованное состояние; *в, г* – закаленное состояние: *а, в* – светлопольные изображения и микродифракционные картины; *б, г* – темнопольные изображения к (*а, в*), полученные в рефлексах α -Fe (микродифракционные картины сняты с участков фольг площадью $S = 0,95 \text{ мкм}^2$)

Независимо от исходной обработки стали, отжиг при температуре 400°C не вызывает роста элементов структуры, сформированной при КВД. Средний размер (суб)зерна, определенный по темнопольным электронно-микроскопическим изображениям, составляет $85 \pm 52 \text{ нм}$ для нормализованного и $85 \pm 53 \text{ нм}$ – для закаленного состояний.

Отжиг при 500°C приводит к протеканию процессов возврата. Размеры элементов структуры стали возрастают до $152 \pm 81 \text{ нм}$ для исходно нормализованного и до $148 \pm 90 \text{ нм}$ для исходно закаленного состояний (рис. 2 *а, б*, табл. 1).

При температурах 600°C и 700°C в стали, подвергнутой КВД, начинают действовать процессы рекристаллизации и наблюдается интенсивный рост зерен. Средний размер зерна после отжигов 600°C и 700°C составляет $588 \pm 268 \text{ нм}$ и $1910 \pm 970 \text{ нм}$ (рис. 2 *в*, табл. 1) для нормализованного и $930 \pm 410 \text{ нм}$ и $5400 \pm 4100 \text{ нм}$ для закаленного состояний (рис. 2 *г*, табл. 1).

Анализ размеров и расположения карбидов в структуре стали после КВД и отжигов показал, что карбидная подсистема состоит из относительно крупных и ультрадисперсных сферических карбидов M_3C и MC (табл. 1).

В стали с феррито-бейнитной структурой основная часть углерода до КВД находилась в цементите. В процессе КВД за счет приложенного давления происходит измельчение карбидов и их перераспределение по структуре за счет переноса углерода на дефектах кристаллического строения и выделения новых частиц в процессе деформации. Более однородное распределение как крупных, так и мелких карбидов после КВД наблюдается в исходно закаленных образцах, что обусловлено ис-

ходной термической обработкой стали. При отжигах частицы дисперсных фаз увеличиваются в размерах независимо от исходной обработки стали до КВД (табл. 1), и, очевидно, с увеличением температуры отжига слабее препятствуют миграции границ зерен.

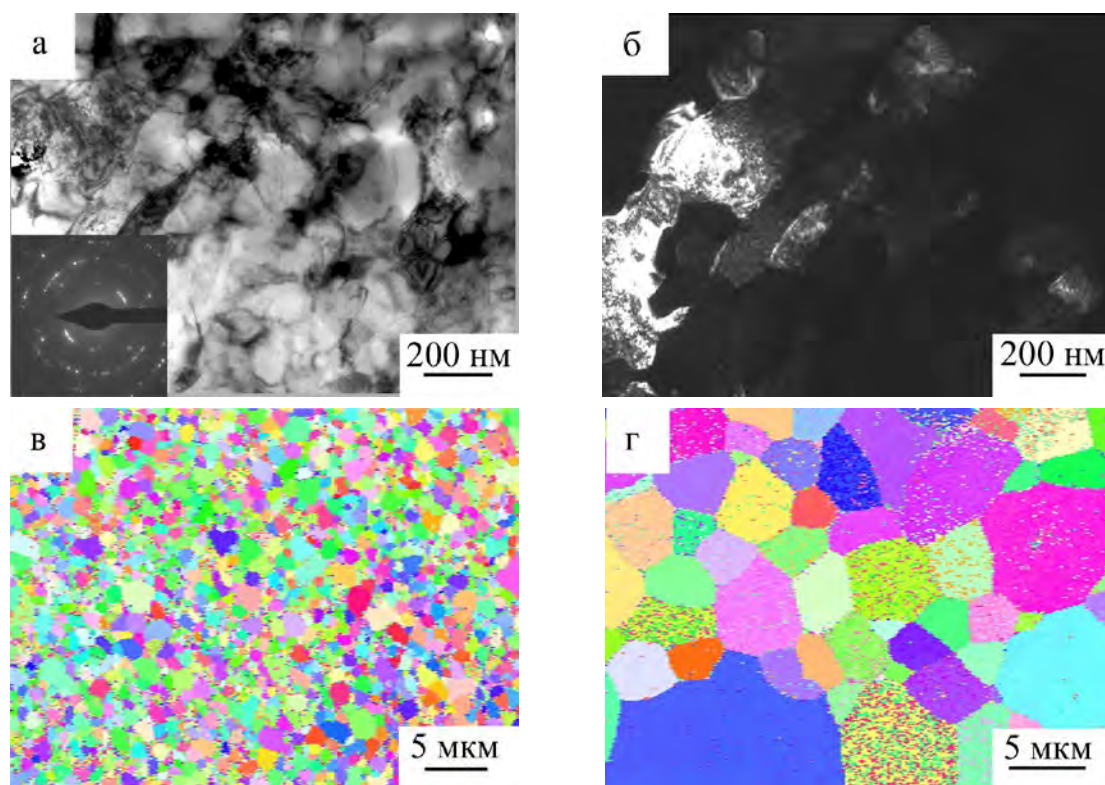


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения (*а, б*) и EBSD-карты зеренной структуры (*в, г*) стали 06МБФ после КВД (закаленное состояние) и отжига при 500 (*а, б*), при 600 (*в*) и при 700°C (*г*): *а* – светлопольное изображение и микродифракционная картина; *б* – темнопольное изображение к (*а*), полученное в рефлексе α -Fe (микродифракционная картина снята с участка фольги площадью $S = 0,95 \text{ мкм}^2$)

Таблица 1. Влияние КВД и последующих отжигов на значения среднего размера (суб)зерна (d , нм), средних размеров крупных ($\langle D_{\text{круп}} \rangle$, нм) и мелких ($\langle D_{\text{мел}} \rangle$, нм) карбидов в стали 06МБФ

Состояние		КВД			
		отжиг 400°C	отжиг 500°C	отжиг 600°C	отжиг 700°C
Нормализованное	$\langle d \rangle$, нм	85±52	152±81	558±268	1910±970
	$\langle D_{\text{круп}} \rangle$, нм	-	31,2±12,3	59,8±29,3	91,2±52,4
	$\langle D_{\text{мел}} \rangle$, нм	-	3,5±1,5	7,8±3,7	16,2±9,5
Закаленное	$\langle d \rangle$, нм	85±53	148±90	930±410	5400±4100
	$\langle D_{\text{круп}} \rangle$, нм	-	23,5±9,3	-	146,3±70,1
	$\langle D_{\text{мел}} \rangle$, нм	-	3,8±1,6	-	24,9±13,1

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что КВД вызывает уменьшение интенсивности и увеличение ширины рентгеновских линий. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) снижается до 46 и 25 нм при КВД в нормализованных и закаленных образцах; значения микродеформации кристаллической ре-

шетки $\Delta d/d$ для исследуемой стали увеличились на порядок от $\sim 10^{-4}$ (исходное состояние) до $\sim 10^{-3}$ (состояние после КВД), что свидетельствует о сильной фрагментации микроструктуры и росте внутренних напряжениях в структурах после КВД. Отжиги приводят к релаксации структуры, уменьшению величины уширения рентгеновских линий после КВД для двух исходных состояний. Данные о размере областей когерентного рассеяния (ОКР) и значения микродеформации кристаллической решетки ($\Delta d/d$) при КВД в нормализованном и закаленном состояниях и отжигах представлены в таблице 2.

Значения $\Delta d/d$ после отжигов снизились на порядок от $\sim 10^{-3}$ после КВД до 10^{-4} после отжигов. Значения ОКР увеличились после КВД и отжига при 500°C для нормализованного и закаленного состояний до 70–75 нм. А после отжигов при температурах 600 и 700°C величина ОКР составила более 200 нм, что связано с активацией процессов возврата и рекристаллизации.

При ИПД кручением под давлением микротвердость стали 06МБФ возрастает по сравнению с исходными состояниями: более чем в 4 раза (от 1,6 до 7,0 ГПа) для исходно нормализованного и 2,5 раза (от 3,2 до 7,7 ГПа) для исходно закаленного состояния (рисунок 3). Степень неоднородности распределения микротвердости по образцу меньше в случае кручения исходно закаленных образцов стали $H_{\mu}(\text{край})/H_{\mu}(\text{центр})=1,2$ в сравнении с нормализованными образцами $H_{\mu}(\text{край})/H_{\mu}(\text{центр})=1,4$.

Таблица 2. Влияние КВД и последующих отжигов на значения размеров областей когерентного рассеяния (ОКР, нм), микродеформацию кристаллической решетки ($\Delta d/d$), плотность дислокаций (ρ , см^{-2}) в стали 06МБФ

	Нормализованное состояние			
	КВД + отжиг 400°C	КВД + отжиг 500°C	КВД + отжиг 600°C	КВД + отжиг 700°C
ОКР, нм	46	75	154	>200
$\Delta d/d$	$0,5 \times 10^{-3}$	$0,5 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$2,7 \times 10^{-4}$
ρ , см^{-2}	$1,5 \times 10^{10}$	$0,9 \times 10^{10}$	$1,0 \times 10^9$	$0,1 \times 10^9$
	Закаленное состояние			
	КВД + отжиг 400°C	КВД + отжиг 500°C	КВД + отжиг 600°C	КВД + отжиг 700°C
ОКР, нм	43	70	>200	>200
$\Delta d/d$	$1,6 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$	$0,8 \times 10^{-4}$	$0,3 \times 10^{-4}$
ρ , см^{-2}	$0,5 \times 10^{11}$	$0,3 \times 10^{10}$	$0,6 \times 10^9$	$0,2 \times 10^9$

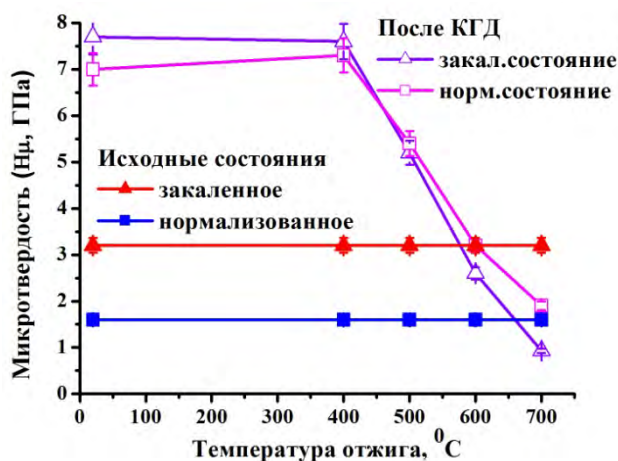


Рис. 3. Зависимость средних значений микротвердости стали 06МБФ в исходных состояниях и после КВД от температуры отжига

Для обоих исходных состояний значения микротвердости образцов, деформированных кручением под высоким давлением при комнатной температуре, близки и слабо изменяются после отжига при температуре 400°C: $H_{\mu} = 7,3$ ГПа для нормализованного и $H_{\mu} = 7,6$ ГПа – для закаленного состояний. Последующее увеличение температуры отжига до 500°C сопровождается понижением значений микротвердости до $H_{\mu} \sim 5,0$ ГПа независимо от исходного состояния стали до КВД. А после отжигов 600°C значения микротвердости снижаются до $H_{\mu} = 2,6$ ГПа для исходно закаленного и до $H_{\mu} = 3,2$ ГПа для нормализованного состояний, соответственно (рисунок 3). После отжига при 700°C значения микротвердости приближаются к значению для исходной (крупнокристаллической) стали 06МБФ: $H_{\mu} = 0,93$ ГПа для исходно закаленного и до $H_{\mu} = 1,9$ ГПа для нормализованного состояний.

Таким образом, высокие значения микротвердости, сформированные в стали 06МБФ методом КВД, сохраняются до температуры отжига 400°C (рисунок 3), что коррелирует с эволюцией зеренно-субзеренной структуры и карбидной подсистемы при отжиге.

Выводы

При ИПД кручением под высоким давлением при комнатной температуре в стали 06МБФ формируются ультрамелкозернистые состояния с близким размером структурных элементов: 91 нм для исходно нормализованного и 98 нм для исходно закаленного состояний. После КВД значения микротвердости стали 06МБФ возрастают более чем в 4 раза (от 1,6 до 7 ГПа) для феррито-бейнитного состояния, в 2,5 раза (от 3,2 до 7, ГПа) для мартенситного состояния. Степень неоднородности распределения микротвердости по диаметру образцов меньше в случае кручения образцов в феррито-бейнитном ($K = 1,4$), чем в мартенситном состоянии ($K = 1,2$). Эти различия вызваны различным исходным состоянием образцов перед кручением – высокой исходной дисперсностью структуры из-за фазового наклепа и большей долей большеугловых границ в закаленном состоянии по сравнению с состояниями после нормализации.

УМЗ характер структуры и высокие значения микротвердости, сформированные в стали 06МБФ методом КВД, стабильны до температуры отжига 400°C. Высокая термическая стабильность сформированной при КВД структуры в стали 06МБФ обусловлена, в первую очередь, дисперсионным твердением.

Авторы выражают благодарность профессору Добаткину С.В., д.т.н. Одесскому П.Д., д.ф.-м.н Найденкину Е.В. за помощь в организации исследований. Исследования проведены с использованием оборудования Новосибирского государственного технического университета.

Список литературы

1. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы. М.: ИКЦ Академкнига, 2007. – 398 с.
2. Zhilyaev A.P., Langdon T.G. Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications/ Progress in Materials Science. – 2008. – V. 53. – P. 893-979.
3. Дегтярев М.В., Воронова Л.М., Чашухина Т.И. Рост зерна при отжиге армко-железа с ультрадисперсной структурой различного типа, созданной деформацией сдвигом под давлением// Физика металлов и металловедение. – 2005. – Т.99. – №3. – С.58-68.
4. Закирова А.А., Зарипова Р.Г. Термическая стабильность УМЗ структуры стали 12Х18Н10Т, сформированной при ИПД кручением под высоким давлением// Перспективные материалы. Специальный выпуск (12) – 2011. – С.161-166.

5. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. – М: Металлургия, 1973. – 584 с.
6. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. – М.: МИСИС, 2002. – 260 с.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЗЕРЕННОЙ СТРУКТУРЫ СВАРНОГО ШВА АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВОГО СПЛАВА, ФОРМИРУЮЩЕЙСЯ ПРИ СВАРКЕ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ

Заикина А.А., Сизова О.В.

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск

aaz@ispms.tsc.ru

Проведены сравнительные исследования микроструктуры сварных швов пластин алюминиево-магниевого сплава разной толщины, полученных методом сварки трением с перемешиванием. Методом оптической микроскопии показано, что в ядре сварного шва формируется мелкозернистая структура с размером зерна около 5 мкм независимо от толщины свариваемых пластин.

Введение

В основе метода сварки трением с перемешиванием (СТП) лежит трение вращающегося инструмента цилиндрической формы между двух соединенных торцами или внахлест пластин металла. Формирующийся при СТП шов по своему строению принципиально отличается от сварных швов, полученных при помощи плавления металла. Это отличие связано со спецификой протекания пластического течения материала в твердом состоянии: в результате перемещения инструмента по стыку свариваемых пластин шов приобретает «грибообразную» форму. Несмотря на достаточно большое количество публикаций, посвященных исследованию метода СТП, существует определенный пробел в области изучения природы и механизмов структурообразования сварных соединений. Подавляющее большинство исследователей отмечает, что структура шва неоднородна, в центре или ядре шва наблюдается чрезвычайно дисперсная равноосная зеренная структура, окруженная чередующимися полосами с интенсивно травящимися границами, получивших название “onion ring” [1]. Мелкозернистая структура центральной части сварного шва различных материалов, наблюдаемая при СТП, вызывает определенный интерес исследователей, так как единого мнения о природе ее формирования до сих пор не существует. Сложнились представления, что измельчение структуры происходит в результате динамической рекристаллизации [2] и собирательной динамической полигонизации [3]. Неясным остается влияние комбинации температурно-деформационных условий на механизм измельчения структуры в центральной части сварного шва, реализующихся при сварке пластин алюминиевых сплавов различной толщины. В связи с вышесказанным становится очевидным, что только по мере накопления экспериментальных данных по сварке сплавов с различным составом можно прийти к достоверным выводам о реально действующих механизмах структурообразования в зоне сварного соединения при сварке трением с перемешиванием.

Целью настоящего исследования было изучение особенностей микроструктуры сварного соединения пластин алюминиево-магниевого сплава различной толщины, полученного методом СТП.

Материалы и методика исследований

Модельным материалом для исследования служил промышленный алюминий-магние-вый сплав в виде пластин толщиной 5,0 и 8,0 мм. Сварка трением с перемешиванием проводилась по следующим режимам: скорость вращения инструмента – 560 об/мин, подача – 500 мм/мин, сила прижима – 26 кН. Образцы для исследований представляли собой вырезанные с помощью электрической дисковой пилы параллелепипеды размером 20–22 мм (на 2–4 мм больше ширины сварного шва), шириной 5–7 мм, а высота соответствовала толщине свариваемых пластин. Исследовали микроструктуру исходного металла пластин и микроструктуру ядра сварного шва в поперечном сечении сварного соединения. Металлографические шлифы были приготовлены методом последовательного шлифования, электрополирования и химического травления исследуемой поверхности. Шлифы для EBSD анализа после механической полировки с дисперсным оксидным абразивом (0,3 мкм) электролитически полировали в электролите состава: CH_3OH – 90% + HClO_4 – 10% при температуре 243 К напряжение $U = 30$ В в течение 5 – 10 с.

Измерение элементов зеренной и субзеренной структуры проводили методами количественной металлографии [4] на микроскопах Neophot-32 и LEXT-OLS4000 при рабочих увеличениях 200 и 2000 крат. Изображения тонкой структуры материала в ядре сварного шва были использованы для идентификации и определения размеров субзерен. Исследование структуры методом EBSD анализа проводили на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss EVO-50 с вольфрамовым термодатчиком, оснащенном детектором обратно рассеянных электронов Nordlys (Oxford Instruments), при ускоряющем напряжении 30 кВ. Анализ данных проводили при помощи пакета программ обработки EBSD данных разработки Oxford Instruments. Размер области сканирования составлял 120×120 мкм, шаг сканирования – 0,4 мкм. За зерно принимали область, окруженную только большеугловыми границами, то есть значение предельного угла задавали 15° . Размер зерна рассчитывали как диаметр круга, площадь которого соответствует площади зерна.

Результаты эксперимента и обсуждение

При сварке трением с перемешиванием пластическое течение и перемешивание материала в сварной зоне обуславливается напряжением трения инструмента и свариваемого металла, которому способствует фрикционный нагрев и локальное повышение температуры в результате превращения энергии деформации в тепло. Нагрев вызывает разупрочнение материала и постепенное вовлечение слоёв, удалённых от инструмента, в пластическое течение. При этом течение металла не является кристаллографическим, а осуществляется в результате массопереноса – движения фрагментов разного масштабного уровня [5-6]. Важную роль в структурообразовании играет распределение температуры в зоне сварного соединения в процессе сварки, поэтому толщина свариваемых пластин может оказать влияние на размер элементов структуры в ядре сварного шва, формирующихся, предположительно, в результате динамической рекристаллизации.

Известно, что при пластической деформации наблюдается довольно четкая корреляция между размером исходного зерна и зерна, сформировавшегося в результате температурно-силового воздействия. Проведение аналогии с существующими представлениями о структурообразовании при сварке трением с перемешиванием представляется весьма затруднительным из-за сложности механизма протекания пластической деформации при СТП. В частности, неясно, каким образом сдвиг металла сопряжённых пластин охватывает достаточно большой объем материала около

вращающегося инструмента, создавая широкую полосу деформированного металла сварного соединения. По некоторым данным, эта деформация является гомогенной, сопровождается перемешиванием вещества, включая пленки поверхностных окислов и адсорбированные атомы из окружающего пространства [7]. Для выявления общих закономерностей и особенностей структурообразования весьма полезно провести прямые структурные наблюдения и сравнительный анализ размеров зерна металла исходных пластин и в зонах максимальной твердости сварного соединения. На рисунках 1-2 представлены результаты этих исследований.

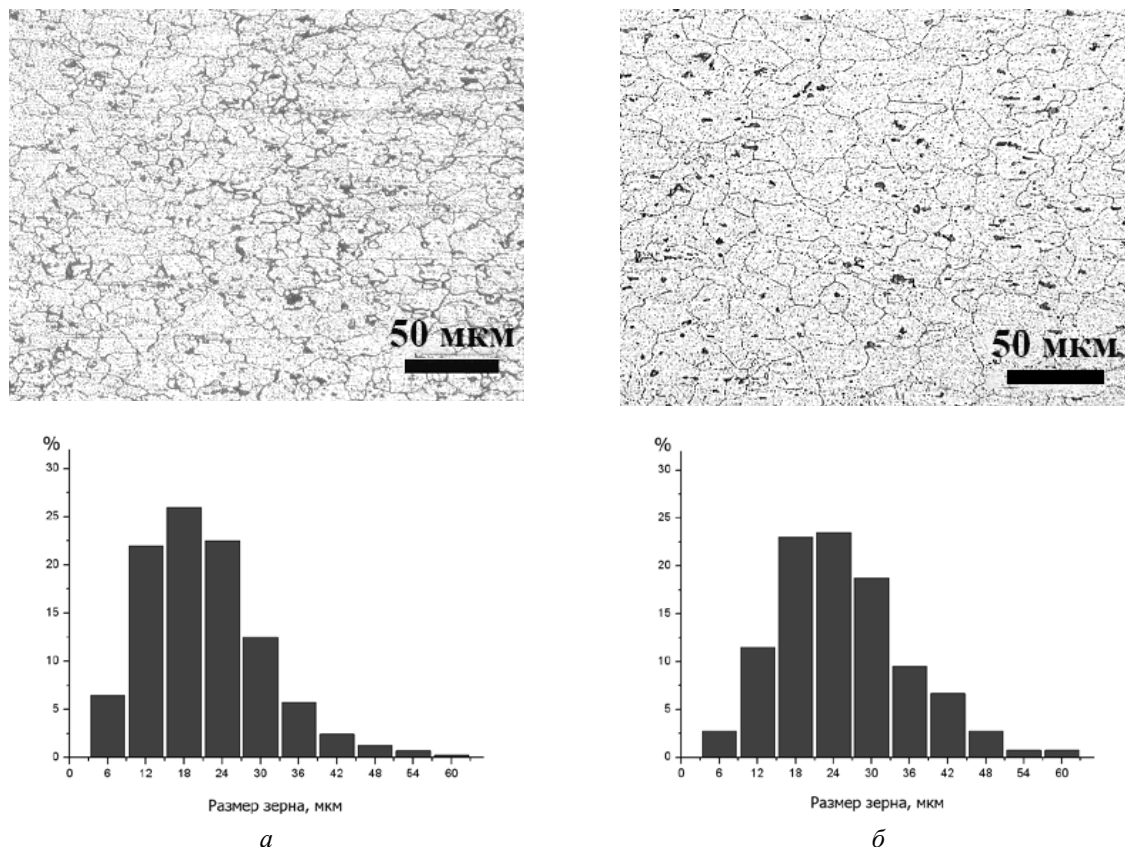


Рис.1. Микроструктуры и гистограммы распределения размеров зерна в исходном сплаве: *а* – толщина свариваемых пластин 5,0 мм; *б* – толщина свариваемых пластин 8,0 мм

Расчет среднего размера зерна в образцах двух исследованных пластин производили методом секущей и получили следующие результаты. Средний размер зерна в пластине толщиной 5,0 мм оказался равным $d_{\text{ср}} = 21 \text{ мкм} \pm 3 \text{ мкм}$, в пластине толщиной 8,0 мм – $d_{\text{ср}} = 25 \pm 3 \text{ мкм}$.

Аналогичные расчеты среднего размера зерна были проведены в сварном шве после сварки этих пластин методом СТП. На рисунке 2 приведены микроструктуры ядра сварного шва, полученные методами лазерно-конфокальной микроскопии и гистограммы распределения размеров зерна, которые для пластин различной толщины оказались идентичными. Гистограммы распределения зерен по размерам в этой зоне сварного шва пластин 5 и 8 мм, подтвердили, что средний размер ультрадисперсных зерен практически одинаков для образцов сплава различной толщины и равен $5 \pm 1,6 \text{ мкм}$.

Полученные результаты металлографических исследований показали, что при сварке трением с перемешиванием пластин сплава АМг5М разной толщины в ядре сварного шва сформировалась одинаковая структура, состоящая преимущественно из равноосных зерен, границы которых в разной степени декорированы выделениями

ми оксидов. По сравнению с исходной структурой сплава средний размер зерна уменьшился почти в 4-5 раз.

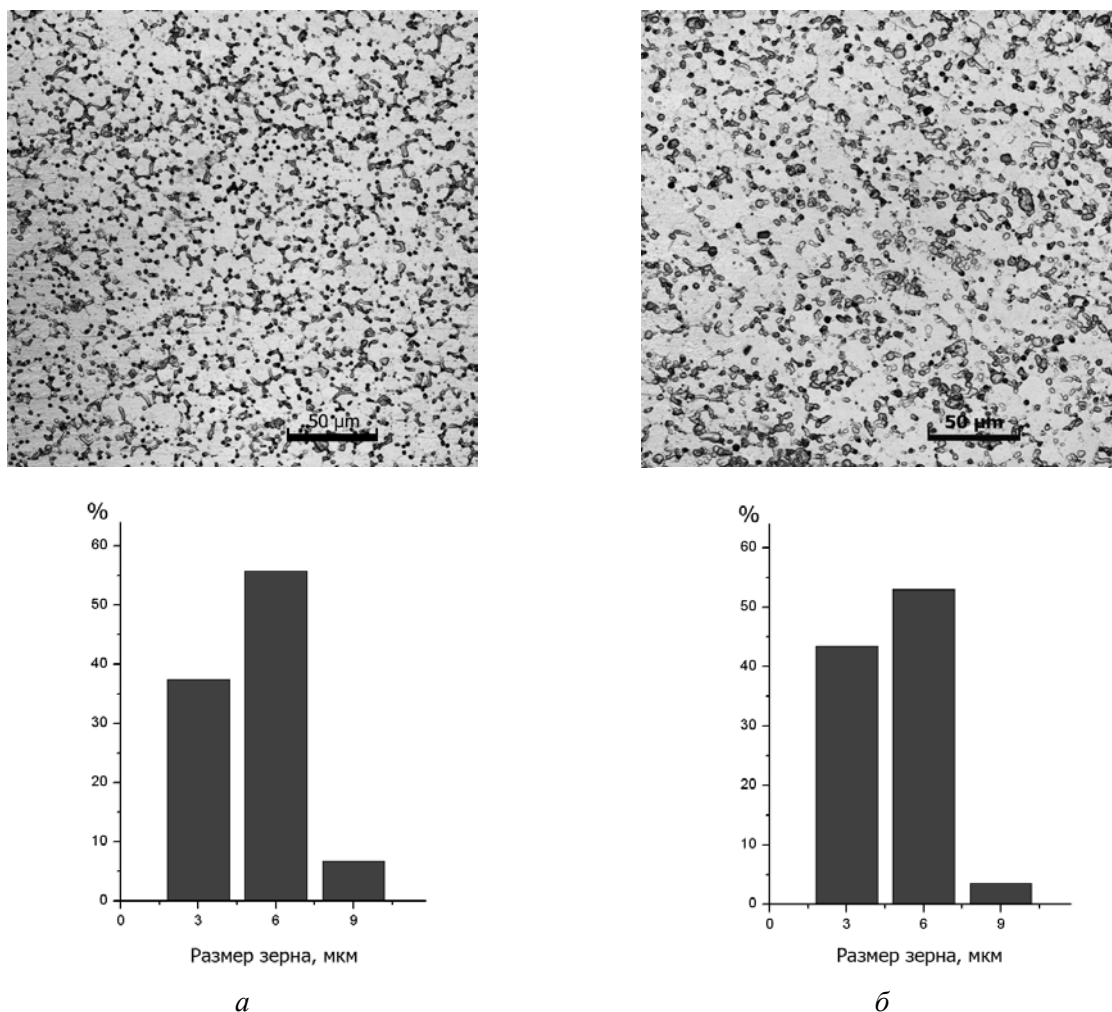
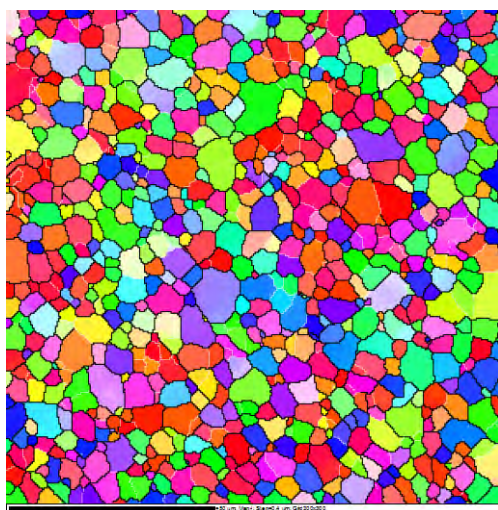


Рис.2. Микроструктуры и гистограммы распределения размера зерна в центральной части сварного шва: *а* – толщина свариваемых пластин 5,0 мм; *б* – толщина свариваемых пластин 8,0 мм

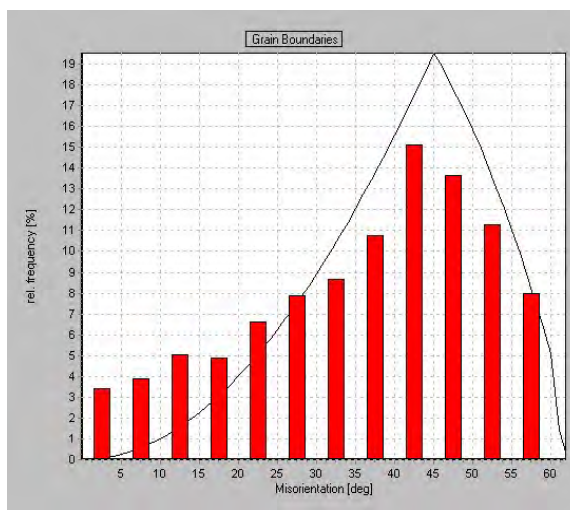
При помощи EBSD анализа рассчитали размер зерна в ядре сварного шва и вне зоны термического воздействия, а также получили значения угловых разориентировок границ зерен.

Из полученных результатов следует, что доля границ с малыми углами разориентировки (малоугловые границы) составила примерно 15% от общего числа границ, что позволяет заключить, что данная структура сформирована главным образом равноосными зернами с большеугловыми границами. Некоторые зерна разделены поперечными границами, что служит прямым подтверждением динамической рекристаллизации [8]. Средний размер зерна хорошо коррелировал с данными, полученными по вышеописанной методике.

EBSD анализ материала вне зоны термического влияния сварного шва показал наличие признаков деформированной структуры: зерна значительно вытянуты вдоль направления прокатки, значительную долю (до 40%) границ составляют малоугловые границы (рис.4).

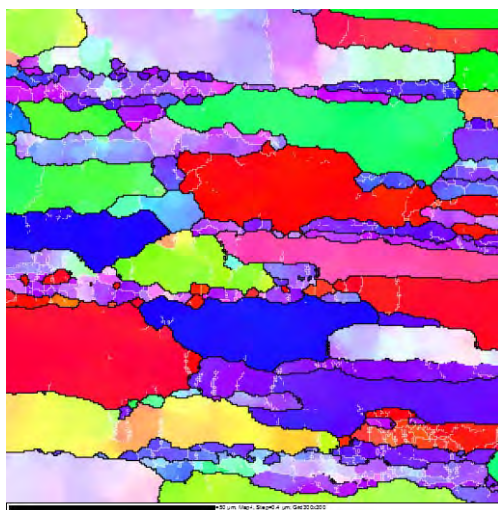


a

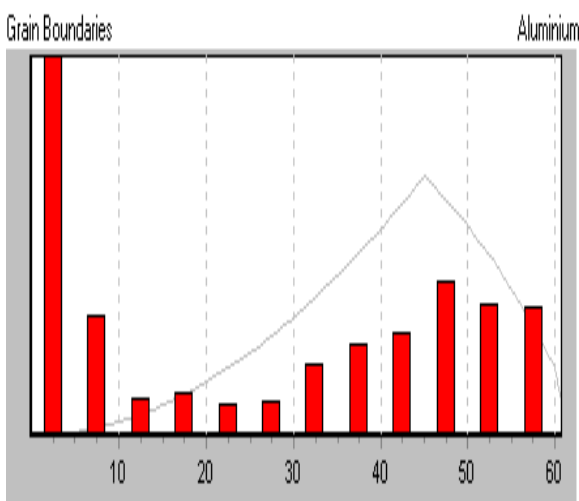


б

Рис.3. Карта зеренной/субзеренной структуры (*a*) и распределение по углам разориентации (*б*), полученные вблизи корня сварного шва пластин толщиной 5 мм.



a



б

Рис.4. Карта зеренной/субзеренной структуры (*a*) и распределение по углам разориентации (*б*) вне сварного шва пластин толщиной 5 мм.

Закключение

В процессе СТП металл в зоне сварного шва подвергается интенсивной пластической деформации в условиях фрикционного нагрева. Специфика процесса обуславливает и особенности механизма структурообразования сварного соединения, единого мнения о котором пока нет. Полученные экспериментальные данные по исследованию микроструктуры сварных соединений алюминиево-магниевого сплава, полученных способом сварки трением с перемешиванием показали, что при различной величине зерна исходного материала в центральной части сварного шва формируется ультрамелкозернистая структура с размером зерна порядка 5,0 мкм. Зерна имеют равноосную структуру.

Характерный тип образующейся микроструктуры позволяют предполагать, что материал в этой зоне сварного шва претерпевает динамическую рекристаллизацию, это находит подтверждение и в результатах других исследователей [8]. Продолжение исследований в этом направлении позволит внести определенный вклад в развитие

представлений о механизмах формирования структуры в сварных соединениях, полученных сваркой трением с перемешиванием.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы.

Список литературы

1. R.S. Mishra, Z.Y. Ma, Materials Science and Engineering R **50**, 1–78 (2005).
2. I.I. Muhsin, H. Moneer, A.M. Muhammed, Journal of Engineering and Applied Sciences **7(4)**, 436-446 (2012).
3. В.А. Фролов, В.Ю. Конкевич, П.Ю. Предко, В.В. Белоцерковец, Сварочное производство No. 3, 21-26 (2013).
4. С.А. Салтыков, Стереометрическая металлография, (Металлургия, Москва 1970), 376с.
5. S.Yu. Tarasov, A.V. Kolubaev, Physics of the Solid State, **50**, No. 5, 844-847 (2008).
6. V.E. Rubtsov, S.Y. Tarasov, A.V. Kolubaev, Physical Mesomechanics, **15**, No. 5-6, 337-341 (2012).
7. M. Tehyo, P. Muangjunburee, A. Binraheem, S. Chuchom and N. Utamarat, Songklanakarin J. Sci. Technol, **34 (4)**, 415-421 (2012).
8. А.В. Позднякова, В.Р. Портной, Известия вузов. Цветная металлургия, № 1, 53-56 (2004).

ТЕРМОУПРУГИЕ МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА Fe–Ni–Co–Al–Nb(B) ПРИ ДЛИТЕЛЬНЫХ ВРЕМЕНАХ СТАРЕНИЯ

Панченко М.Ю., Куц О.А, Киреева И.В., Чумляков Ю.И.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Томск, Россия
panchenko.marina4@gmail.com*

Сплавы на основе железа как конструкционные материалы широко используются в промышленности. В последнее десятилетие большой интерес исследователей направлен на разработку сплавов на основе железа, испытывающих термоупругие мартенситные превращения (МП) с эффектом памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичности (СЭ) [1-7]. Низкая стоимость таких сплавов, их высокая пластичность, податливость механической обработке и сварке открывают перспективы для создания нового класса материалов: «Конструкционные материалы с функциональными свойствами (ЭПФ и СЭ) на основе железа». Хорошо известные сплавы на основе NiTi с ЭПФ не могут быть использованы в больших масштабах из-за высокой стоимости [8] и будущее широкое практическое применение функциональных материалов в промышленности связано со сплавами на основе железа с ЭПФ.

Известно, что сплавы на основе железа имеют атомно-неупорядоченную структуру, и, как правило, в них наблюдаются нетермоупругие МП [2, 8]. Установлено [1-7], что за счет старения в сплавах на основе железа FeNiCoAlX (X = Ti, Ta, Nb), при котором выделяются дисперсные частицы упорядоченной γ' -фазы, возможно создать условия для наблюдения термоупругих $\gamma-\alpha'$ (γ – гранецентрированная кубическая решетка, α' – объемноцентрированная тетрагональная решетка) МП. Выделение дисперсных частиц упорядоченной γ' -фазы повышает уровень прочностных свойств вы-

сокоте температурной фазы, уменьшает величину термического гистерезиса в 10-15 раз, увеличивает тетрагональность α' -мартенсита по сравнению с закаленным состоянием и, таким образом, создает условия для развития термоупругого γ - α' МП с ЭПФ и СЭ, величина которых может варьироваться от 2 % до 13 % [1-7]. Исследования на монокристаллах сплавов на основе железа, состаренных при 973 К в течение 1–10 часов [3-5] показали, что величина ЭПФ, СЭ и температурного интервала СЭ зависит от времени старения при одной температуре старения. Однако, при старении в течение 1–10 часов в монокристаллах сплавов на основе железа функциональные свойства – ЭПФ и СЭ лежат в основном в области низких температур $T < 290$ К [3-5]. Известно [1-8], что за счет выделения частиц второй фазы можно изменять не только уровень напряжений исходной высокотемпературной фазы, но и управлять температурами МП. Поэтому целью настоящей работы является выяснение возможности повышения температур γ - α' МП и наблюдения ЭПФ и СЭ в температурном интервале 213–300 К в монокристаллах сплавов Fe–28%Ni–17%Co–11.5%Al–2.5%Nb (Nb) и Fe–28%Ni–17%Co–11.5%Al–2.5%Nb–0.05%B (NbB) (ат.%) после старения при 973 К в течение 20 часов при деформации растяжением. Для исследования были выбраны монокристаллы, ориентированные вдоль [001]-направления, поскольку кристаллы данной ориентации при растяжении обладают максимальным теоретическим значением деформации решетки $\varepsilon_0[001] = 8,7$ % при γ - α' МП [1].

Монокристаллы сплавов Fe–28%Ni–17%Co–11.5%Al–2.5%Nb (Nb) и Fe–28%Ni–17%Co–11.5%Al–2.5%Nb–0.05%B (NbB) (ат.%) выращивали методом Бриджмена в среде инертного газа. После роста монокристаллы гомогенизировали при $T = 1553$ К, 6 ч в среде инертного газа с последующей закалкой в воду. Ориентацию кристаллов определяли на дифрактометре ДРОН-3. Образцы для растяжения вдоль [001]-направления вырезали на электроискровом станке. Старение монокристаллов Nb и NbB проводили при температуре $T = 973$ К в течение 20 ч в среде инертного газа с последующей закалкой в воду. Механические свойства исследовали на испытательной машине Instron-5969 при скорости деформации $4 \cdot 10^{-4}$ с $^{-1}$ в интервале температур от 77 до 550 К.

На рис.1 представлены результаты исследования температурной зависимости электрического сопротивления $\rho(T)$ для Nb- и NbB- кристаллов, состаренных при 973 К, 20 ч.

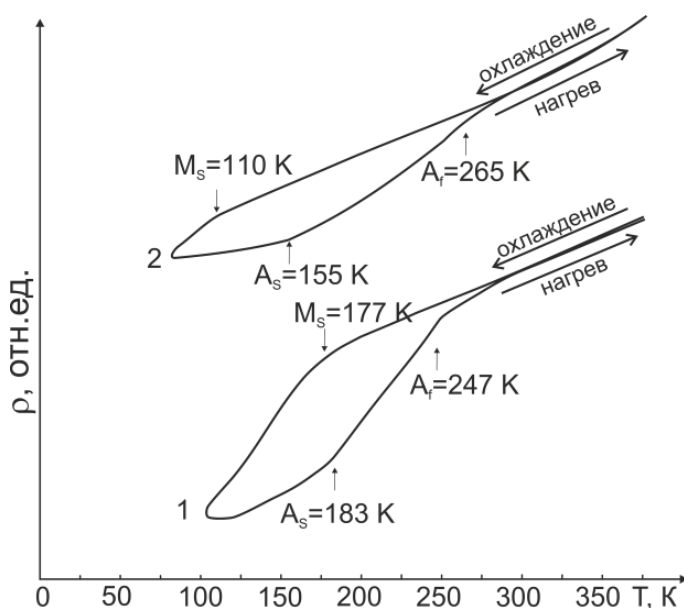


Рис. 1. Зависимость электросопротивления от температуры для монокристаллов сплавов Fe–28%Ni–17%Co–11.5%Al–2.5%Nb (1) и Fe–28%Ni–17%Co–11.5%Al–2.5%Nb–0.05B (2), состаренных при 973 К, 20 ч

Из рис.1 видно, что получить полную петлю $\rho(T)$ в этих кристаллах не удастся из-за низких значений температуры конца МП при охлаждении M_f и поэтому превращение при данном старении полностью оказывается не завершенным при охлаждении до 77 К. В кристаллах Nb температура начала прямого МП при охлаждении M_s равна 177 К, а температуры начала A_s и конца A_f обратного МП при нагреве, соответственно, равны 183 К и 247 К. В результате кристаллы Nb после старения в течение 20 ч при 973 К характеризуются термическим гистерезисом $\Delta T = A_f - M_s = 70$ К. При легировании бором температура M_s понижается на 67 К, а величина термического гистерезиса ΔT , напротив, увеличивается в 2 раза по сравнению с кристаллами Nb (рис.1).

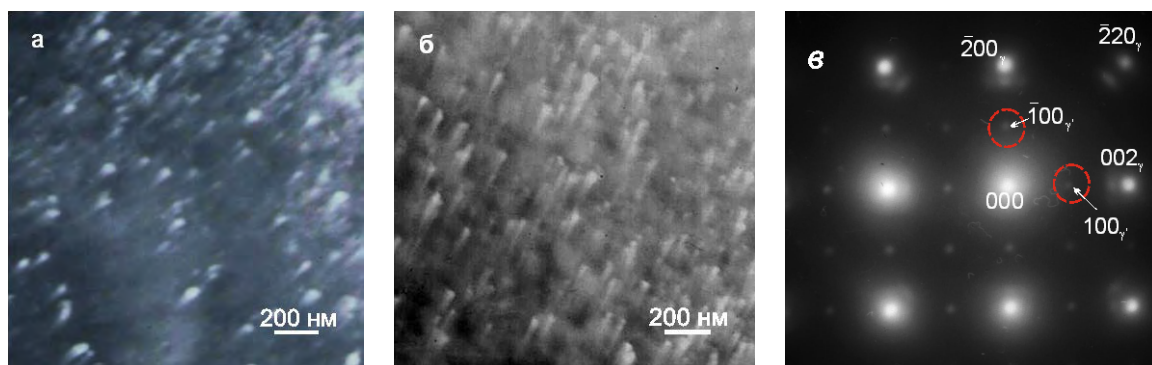


Рис. 2. Электронно-микроскопическое наблюдение частиц γ' - фазы в [001]-монокристаллах сплавов Fe–28%Ni–17%Co–11.5%Al–2.5%Nb (а) и Fe–28%Ni–17%Co–11.5%Al–2.5%Nb–0.05В (ат.%) (б) после старения при $T=973$ К, 20 ч; (в) микродифракционная картина к (а) и (б).

Электронно-микроскопические исследования показали, что при старении в течение 20 ч при $T = 973$ К в монокристаллах Nb и NbB выделяются частицы γ' -фазы (рис.2). В кристаллах Nb частицы γ' -фазы имеют размер 18–25 нм, а в кристаллах NbB при том же времени старения 12–14 нм.

Таким образом, при исследовании температурной зависимости $\rho(T)$ и структуры кристаллов Nb и NbB после старения при 973 К, 20 ч установлено, что легирование бором приводит к понижению температуры начала прямого МП при охлаждении M_s , к увеличению термического гистерезиса в 2 раза и к замедлению процессов старения по сравнению с кристаллами без бора. Эти данные не противоречат ранее полученным результатам на кристаллах Nb и NbB, состаренных при 973 К в течение 5 ч и 10 ч [4].

На рис. 3 представлена температурная зависимость осевых напряжений $\sigma_{0.1}$ для [001]-монокристаллов Nb и NbB, состаренных при 973 К, 20 ч в температурном интервале $T = 77–523$ К при деформации растяжением. Зависимость $\sigma_{0.1}(T)$ имеет вид характерный для сплавов, испытывающих МП под нагрузкой, и на ней наблюдается две стадии. На первой стадии в температурном интервале $M_s < T < M_d$ с увеличением температуры испытания наблюдается рост напряжений $\sigma_{0.1}$, который описывается соотношением Клапейрона-Клаузиуса [8]:

$$\frac{d\sigma_{0.1}}{dT} = -\frac{\Delta H}{\varepsilon_0 T_0} = -\frac{\Delta S}{\varepsilon_0}, \quad (1)$$

здесь ΔH и ΔS – соответственно, изменение энтальпии и энтропии при γ - α' МП; ε_0 – деформация превращения; T_0 – температура химического равновесия γ - и α' -фаз.

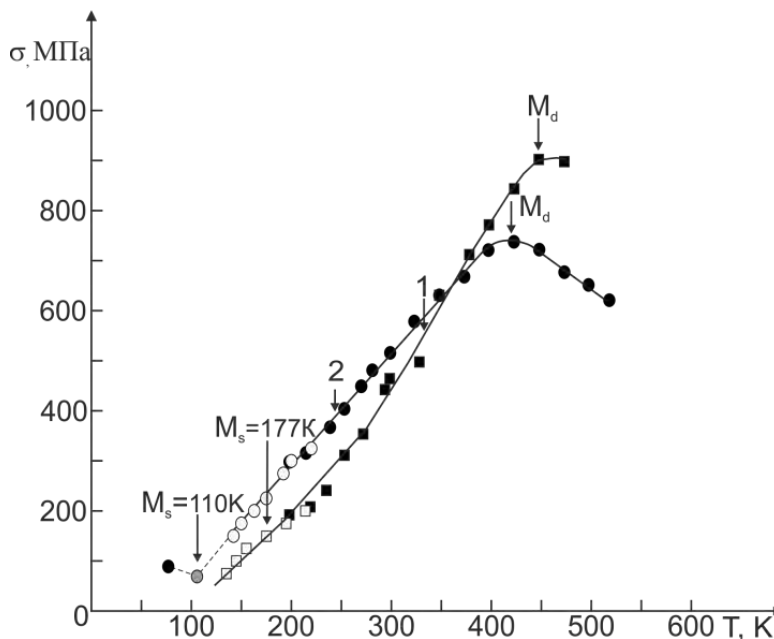


Рис.3. Температурная зависимость осевых напряжений $\sigma_{0.1}$ при деформации растяжением для [001]-монокристаллов сплавов Fe–28%Ni–17%Co–11.5%Al–2.5%Nb (1) и Fe–28%Ni–17%Co–11.5%Al–2.5%Nb–0.05B (ат.%) (2), состаренных при 973 K, 20 ч.

При температуре M_d , при которой напряжения для образования мартенсита под нагрузкой равны напряжениям начала пластической деформации высокотемпературной фазы, достигается максимум на зависимости $\sigma_{0.1}(T)$. Вторая стадия при $T > M_d$ сопровождается уменьшением $\sigma_{0.1}(T)$ и связана с пластической деформацией высокотемпературной фазы, характеризуется нормальной температурной зависимостью предела текучести типичной для ГЦК материалов.

Анализ данных $\sigma_{0.1}(T)$, представленных на рис. 3, позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, в кристаллах NbV температура начала γ – α' МП лежит ниже, чем в кристаллах Nb. Это хорошо коррелирует с данными исследования температурной зависимости $\rho(T)$ (рис.1). Во-вторых, в температурном интервале $M_s < T < M_d$ на температурной зависимости $\sigma_{0.1}(T)$ в кристаллах NbV величины $\alpha = d\sigma_{0.1}/dT = 2.3$ МПа/К оказывается меньше, чем в кристаллах Nb, где $\alpha = d\sigma_{0.1}/dT = 3.3$ МПа/К. В-третьих, в температурном интервале $T = 100$ – 220 К представлены данные $\sigma_{0.1}$, полученные в экспериментах по исследованию ЭПФ под нагрузкой в низкотемпературной области (незалитые квадраты и кружки). Видно, что в кристаллах NbV эти данные хорошо ложатся на кривую $\sigma_{0.1}(T)$ и показывают, что с увеличением уровня внешних напряжений происходит рост M_s^σ и величина $\alpha = d\sigma/dM_s^\sigma = 2.3$ МПа/К оказывается равной величине α , полученной при исследовании температурной зависимости $\sigma_{0.1}(T)$ в температурном интервале $T = 100$ – 350 К. В кристаллах Nb $\sigma_{0.1}$ в низкотемпературной области с ростом температуры так же ложатся на кривую, которая описывается соотношением (1), но величина $\alpha = d\sigma/dM_s^\sigma = 2.1$ МПа/К оказывается меньше величины $\alpha = d\sigma_{0.1}/dT = 3.3$ МПа/К, полученной при исследовании температурной зависимости $\sigma_{0.1}(T)$ в температурном интервале $T = 200$ – 350 К. Таким образом, в кристаллах Nb на температурной зависимости $\sigma_{0.1}(T)$ наблюдается два участка с разной величиной α . Такое изменение α на температурной зависимости $\sigma_{0.1}(T)$ при развитии γ – α' МП в кристаллах Nb, состаренных при 973 K, 20 ч, может быть связано с различной структурой α' -мартенсита в низкотемпературной и высокотемпературной областях и тре-

бует дополнительных исследований. И, наконец, в-четвертых, в кристаллах NbV $\sigma_{0.1}$ при $T = M_d$ оказываются меньше, чем в кристаллах Nb на 200 МПа.

Экспериментально установлено, что после старения при $T = 973$ К, 20 ч в кристаллах Nb и NbV наблюдается только ЭПФ, а СЭ нет, так как кристаллы становятся хрупкими.

На рис.4 представлены результаты исследования ЭПФ при охлаждении/нагреве под постоянной растягивающей нагрузкой $\sigma_{\text{внеш}} = 200$ МПа, а на рис. 5 – зависимость величины термического гистерезиса и величины деформации превращения от уровня внешних приложенных напряжений $\sigma_{\text{внеш}} = 50\text{--}300$ МПа в интервале температур испытания от 77 К до 350 К.

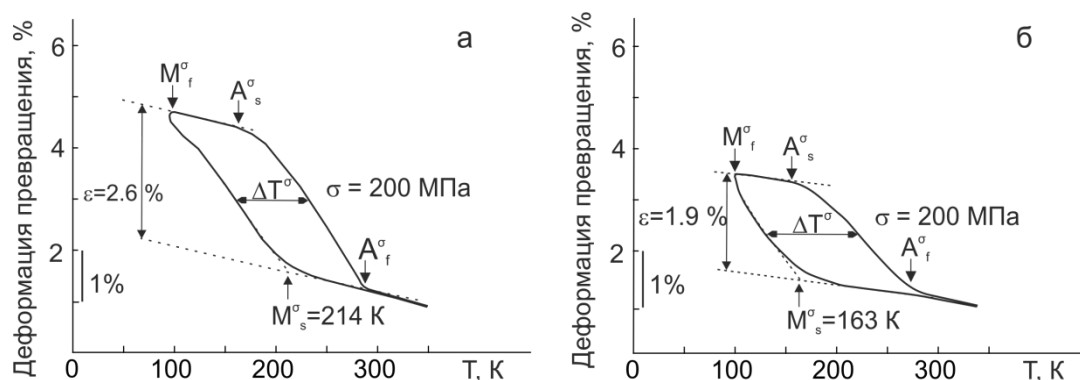


Рис.4. Деформация превращения под действием растягивающих напряжений в [001]-монокристаллах сплавов Fe-28%Ni-17%Co-11.5%Al-2.5%Nb (a) и Fe-28%Ni-17%Co-11.5%Al-2.5%Nb-0.05B (б), состаренных при 973 К, 20 ч

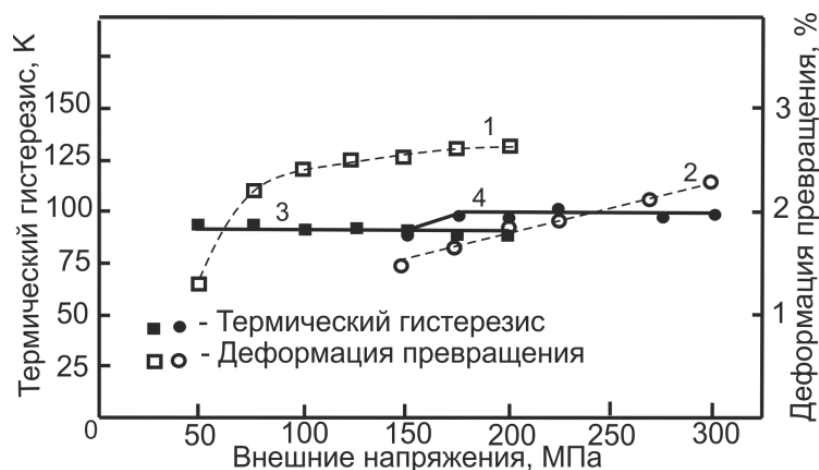


Рис.5. Зависимость величины термического гистерезиса (кривые 3 и 4) и величины деформации превращения (кривые 1 и 2) от уровня внешних приложенных напряжений в [001]-монокристаллах сплавов Fe-28%Ni-17%Co-11.5%Al-2.5%Nb (1,3) и Fe-28%Ni-17%Co-11.5%Al-2.5%Nb-0.05B (2,4), состаренных при 973 К, 20 ч.

Из рис.4 и 5 видно, во-первых, максимальная величина деформации превращения под нагрузкой $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$ в кристаллах Nb и NbV, которая достигается при $\sigma_{\text{внеш}} = 300$ МПа, равна, соответственно, 2,6 и 1,9 % и она не достигает теоретического значения деформации решетки $\varepsilon_0 = 8.7$ % для кристаллов данной ориентации при $\gamma\text{--}\alpha'$ МП [1]. Это связано с разрушением кристаллов раньше достижения теоретического

значения ϵ_0 . Во-вторых, для появления ЭПФ под нагрузкой минимальные $\sigma_{\text{внеш}}$ в кристаллах Nb оказываются в 3 раза меньше, чем в кристаллах NbB, соответственно, 50 и 150 МПа (рис.5). При одинаковом уровне $\sigma_{\text{внеш}} = 200$ МПа величина $\epsilon_{\text{ЭПФ}}$ в кристаллах NbB оказывается меньше, чем в кристаллах Nb (рис.4). Следовательно, бор повышает сопротивление для движения межфазных и двойниковых границ α' -мартенсита. В-третьих, величина термического гистерезиса под нагрузкой ΔT^σ в кристаллах Nb и NbB оказывается близкой и остается неизменной с ростом $\sigma_{\text{внеш}}$ (рис.5, кривые 3 и 4).

Таким образом, экспериментально установлено, что увеличение времени старения до 20 ч при 973 К в монокристаллах сплавов Fe–28%Ni–17%Co–11.5%Al–2.5%Nb и Fe–28%Ni–17%Co–11.5%Al–2.5%Nb–0.05B, с одной стороны, приводит к повышению температур γ – α' МП, а, с другой стороны, к уменьшению величины ЭПФ и отсутствию СЭ из-за хрупкости кристаллов по сравнению с меньшими временами старения при этой же температуре.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-29-00012).

Список литературы

1. Tanaka Y., Himuro Y., Kainuma R. Ferrous polycrystalline shape memory alloy showing huge superelasticity. // Science. – 2010. – V.327. – N.3. – P.1488-1490
2. Kokorin V.V., Martensite Transformation in Inhomogeneous Solid Solutions. Kyiv: Naukova Dumka, 1987 (in Russian).
3. Чумляков Ю. И., Киреева И.В., Куц О.А., Куксгаузен Д.А. Термоупругие мартенситные превращения и сверхэластичность в [001]-монокристаллах сплава FeNiCoAlNb // Изв. вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 10. – С.28–35.
4. Чумляков Ю. И., Киреева И.В., Куц О.А., Панченко М.Ю., Карака Э., Майер Г. Эффект памяти формы и сверхэластичность в [001]-монокристаллах ферромагнитного сплава FeNiCoAlNb(B) // Изв. вузов. Физика. – 2015. – Т. 58. – № 7. – С.16–23.
5. Чумляков Ю.И., Киреева И.В., Кренинина И.В., Кейних К.С., Куц О.А., Кириллов В.А., Караман И., Майер Г. Эффект памяти формы и сверхэластичность в [001] монокристаллах сплава FeNiCoAlTa с γ – α' термоупругими мартенситными превращениями // Изв. вузов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 8. – С.66–74.
6. Omori T., Abe S., Tanaka Y., Lee D.Y., Ishida K. and Kainuma R. Thermoelastic martensitic transformation and superelasticity in Fe-Ni-Co-Al-Nb-B polycrystalline alloy // Scripta Materialia. – 2013. – V. 69. – P.66–74.
7. Lee D., Omori T., Kainuma R. Ductility enhancement and superelasticity in Fe-Ni-Co-Al-Ti-B polycrystalline alloy // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – V. 617. – P.120–123.
8. Otsuka K. and Wayman C.M. Shape Memory Materials. – Cambridge University Press, 1998. –284.

РЕЖУЩАЯ КЕРАМИКА НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{TiC}$

Котельников Н.Л.¹, Григорьев М.В.^{1,2,3}

¹ *Национальный исследовательский Томский государственный университет*

² *Национальный исследовательский Томский политехнический университет*

³ *Институт физики прочности и материаловедения СОРАН*

n.l.kotelnikov@yandex.ru

Актуальной проблемой на сегодняшний день в области развития технологий машиностроения является разработка композиционных материалов нового класса, обладающих высокой твердостью, химической инертностью способных выдерживать длительное воздействие агрессивных сред, высокого давления и температур вплоть до 2000 К, с повышенной стойкостью к хрупкому разрушению и трещиностойкостью.

Перспективным материалом удовлетворяющим выше обозначенным критериям является конструкционная керамика, которая обладает хорошей износостойкостью и отличными коррозионными свойствами, способна выдерживать длительное воздействие (от сотен до нескольких тысяч часов) высоких температур в окислительной среде выше 1600°C. Кроме того, очень важно, что сырье для получения высококачественных порошков имеется в распоряжении почти неограниченно и сравнительно недорого. Создание нового поколения композиционных материалов на основе конструкционной керамики, обеспечивающих температуру эксплуатации изделий до 2000 К. позволит решить различные проблемы, существующие сегодня в различных отраслях машиностроения. Одна из которых, связана с созданием режущего инструмента, способного обрабатывать высокотвердые закаленные стали в условиях экстремального воздействия ударных нагрузок на резец в процессе резания, которая заключается в увеличении срока службы режущего инструмента и снижение его стоимости. Решением этой проблемы может стать создание керамических композиционных материалов нового поколения с повышенной вязкостью разрушения, твердостью, износостойкостью и минимальной деградацией свойств с увеличением температуры в области контакта резца с обрабатываемой поверхностью.

Керамические композиты $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiC}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ широко используются в промышленности [1,2]. Композит $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiC}$ известен как «черная керамика» и имеет состав 70% Al_2O_3 и 30% TiC , благодаря высокому модулю упругости и твердости карбида титана [3] «черная керамика» обладает повышенной твердостью порядка 22 ГПа, но недостаточной вязкостью разрушения – 4 МПа*м^{1/2} [4]. Добавление до 20% ZrO_2 частично стабилизированного иттрием, обладающего очень высокой вязкостью разрушения 10 МПа*м^{1/2}, в матрицу оксида алюминия напротив повышает вязкость разрушения композита, но ухудшает твердость, в данном случае твердость и вязкость разрушения $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ композитов составляют 18 ГПа и 5 МПа*м^{1/2}, соответственно [5]. В связи с этим вызывает интерес добавление сразу и диоксида циркония и карбида титана, в матрицу оксида алюминия поскольку, это позволит повысить вязкость разрушения композита при сохранении его высокой твердости.

Цель исследования – получить керамический композиционный материал $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--TiC}$ и исследовать его структуру и физико-механические свойства, и оценить его режущие свойства.

В работе использованы nano порошки оксида алюминия (США) и диоксида циркония (TOSOH, Япония), и субмикронный порошок карбид титана производство Россия.

Получение однородной порошковой композиции достигалось следующим образом: создавали водные суспензии отдельных компонентов, аккуратно смешивали их друг с другом с помощью магнитной мешалки, с последующей обработкой суспензии ультразвуком. Осаждение полученной композиции производили путем флокуляции частиц из раствора за счет повышения уровня PH, с последующей вакуумной сушкой. Таким образом, были получены композиции следующих составов:

Условное обозначение	Содержание		
	Al ₂ O ₃ , %	ZrO ₂ , %	TiC, %
AZT-1	85	10	5
AZT-2	80	10	10
AZT-3	70	10	20
AZT-4	60	10	30
AZT-5	75	20	5
AZT-6	70	20	10
AZT-7	60	20	20
AZT-8	50	20	30

Керамические композиты были получены методом горячего прессования в среде аргона, при температуре спекания 1500 градусов, давление прессования 50 МПа, и выдержке 10 минут.

Методом рентгеновской дифракции были получены данные о параметрах кристаллического строения и фазовом составе композитов. Методами электронной микроскопии были получены данные о структуре, размере зерни элементном анализе полученных композитов. Плотность образцов определяли гидростатическим методом. Твердость определяли методом Викерса, прикладываемая нагрузка составляла 5 кг, индентирование проводили не менее 10 раз. Вязкость разрушения определяли по формуле:

$$K_{Ic} = 0,035 \cdot (H \cdot a^{1/2}) \cdot (E\phi / H)^{0,4} \cdot (l / a)^{-0,5},$$

где: H – твердость, P – нагрузка, E – модуль упругости, a – половина диагонали отпечатка, l – длина трещины из угла отпечатка, ϕ – константа.

Рентгенофазовый анализ показал, что оксид алюминия в полученных композициях находится в α -модификации (корунд), диоксид циркония находится в двух модификациях кубической и тетрагональной, а карбид титана в кубической сингонии (рис. 1.).

Интегральный элементный анализ по поверхности излома композита 70% Al₂O₃ – 10% ZrO₂ – 20% TiC (рис. 2), показал, что зерна белого цвета принадлежат зернам диоксида циркония, о чем свидетельствует распределение атомов циркония по исследуемой поверхности (рис. 2,б), из распределения атомов титана и углерода (рис. 2, в и г) видно, что они сконцентрированы в области более крупных бело-серых зерен, которые соответствуют зернам карбида титана. Распределение атомов алюминия и кислорода (рис. 2, д и е) свидетельствуют о том, что основная масса зерен тёмно-серого цвета принадлежит оксиду алюминия.

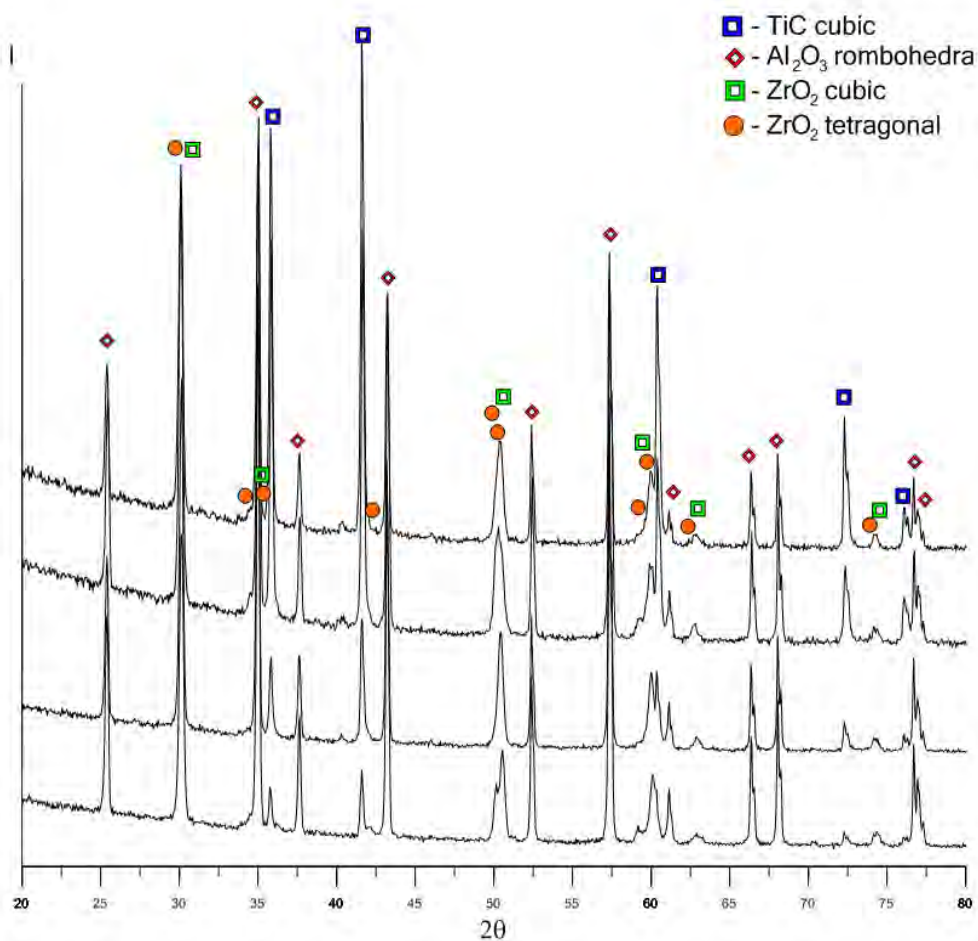


Рис. 1. Фазовый анализ полученных композитов

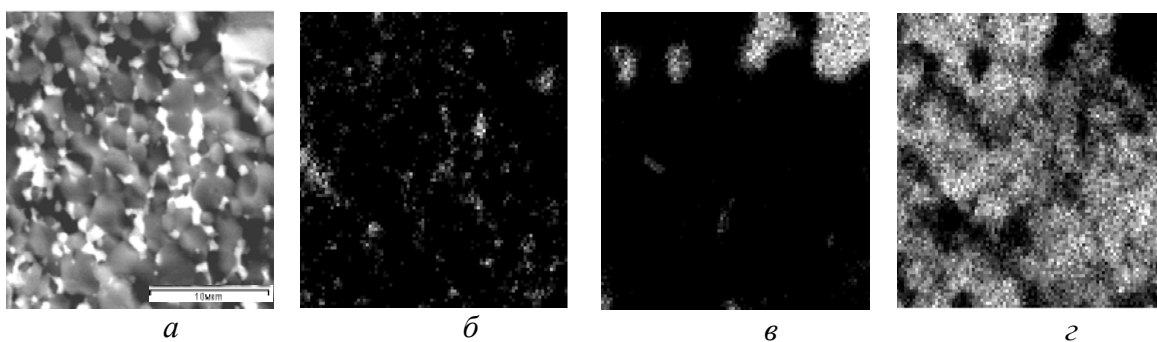


Рис. 2. Интегральный элементный анализ по поверхности излома (а) композита 71% Al_2O_3 – 9% ZrO_2 – 20% TiC ; б – распределение атомов циркония, в – атомов титана, г – атомов алюминия

Методом случайных секущих, были получены данные о среднем размере зерен компонентов, для оксида алюминия — 1.5мкм; диоксида циркония – 0.8мкм; карбида титана 2,5мкм. Данные об основных механических свойствах композитов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Механические свойства полученных композитов

Состав	Плотность, г/см ³	Теоретическая плотность, г/см ³	Относительная плотность	E , ГПа	Макро H_v , ГПа	K_{Ic} , МПа*м ^{1/2}
AZT-1	4,03	4,16	0,97	370	18,6	5,04
AZT-2	4,16	4,20	0,99	380	19,8	5,44
AZT-3	4,26	4,29	0,99	385	21,4	5,68
AZT-4	4,36	4,37	0,99	400	19,3	5,16
AZT-5	4,32	4,33	0,99	340	13,3	5,82
AZT-6	4,35	4,38	0,99	344	17,7	5,44
AZT-7	4,44	4,47	0,99	357	16,0	5,41
AZT-8	4,55	4,57	0,99	357	16,5	5,83

Был проведен сравнительный анализ образцов серии AZT 1-4 на твердость и трещиностойкость в объеме материала (О) и на его поверхности (П). При этом в объеме параметры рассчитывались двумя способами на супервикерсе, и на нанотвердомере. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2. Твердость и трещиностойкость на поверхности композитов ($H_{vп}$ $K_{Icп}$) и в объеме ($H_{vо}$ и $K_{Icо}$) .

Состав	H_v , ГПа Викерс		Нанотвердомер		K_{Ic} , МПа*м ^{1/2}	
	П	О	H_v , ГПа	E , ГПа	П	О
AZT-1	18,6	20,6	24,9	460	5,04	4,42
AZT-2	19,8	21,3	28,3	503	5,44	5,12
AZT-3	21,4	19,0	25,8	502	5,68	4,29
AZT-4	19,3	21,6	27,9	479	5,16	5,08

Из таблицы 2 видно, что механические свойства на поверхности и в объеме композитов отличаются, во всех образцах. Твердость на поверхности меньше чем в объеме, а трещиностойкость наоборот выше, такая зависимость наблюдается во всех составах кроме AZT-3. Судя по данным в таблице 2, состав AZT-2 является оптимальным и более стабильным по свойствам, как на поверхности, так и в объеме образца.

Столь значительная разница в свойствах на поверхности и в объеме, по-видимому, связана с высокой скоростью нагрева и малым временем выдержки при горячем прессовании образцов, из-за чего может наблюдаться градиент свойств. Так же приповерхностные эффекты могут возникать из-за контакта композита с графитовой пресс-формой, в результате которого может происходить дополнительная стабилизация карбида титана по углероду и карбидизация окислов у поверхности.

Таким образом, сформирована мульти масштабная иерархическая структура в сложных окси-карбидных композитах, которая позволяет направленно регулировать физико-механические свойства окси-карбидных композитов. Матрица композита, состоящая из микронных зерен оксида алюминия упрочняется более крупными и твердыми зернами карбида титана играющими роль крупной преграды на пути движения трещины, для преодоления которой, нужно затратить гораздо большее количество энергии, а на границах между зернами Al_2O_3 и TiC находятся нанозерна диоксида циркония в тетрагональной сингонии, которые при взаимодействии с распространяющейся трещиной испытывают тетрагонально-моноклинное превращение под действием нагрузки сопровождающееся увеличением объема, что создает сжимаю-

шие напряжения в матрице Al_2O_3 повышая тем самым вязкость разрушения композита в целом. Наилучшее сочетание механических свойств показал состав $70\%\text{Al}_2\text{O}_3 - 10\%\text{ZrO}_2 - 20\%\text{TiC}$ его твердость и вязкость разрушения составили 21,4 ГПа и $5,7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ соответственно. Модуль упругости составил 385 ГПа.

На рисунках 3-6 представлены изображения режущих кромок образцов AZT-2, AZT-3, AZT-4 и контрольного образца, который представлен современным промышленным резцом, изготовленным из оксинитрида алюминия-кремния (SiAlON), с нанесением размеров.

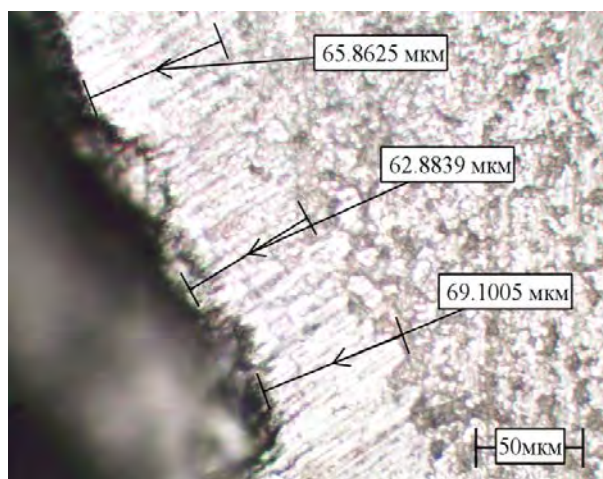


Рис. 3. Изображение режущей кромки образца AZT-2 с нанесением размеров

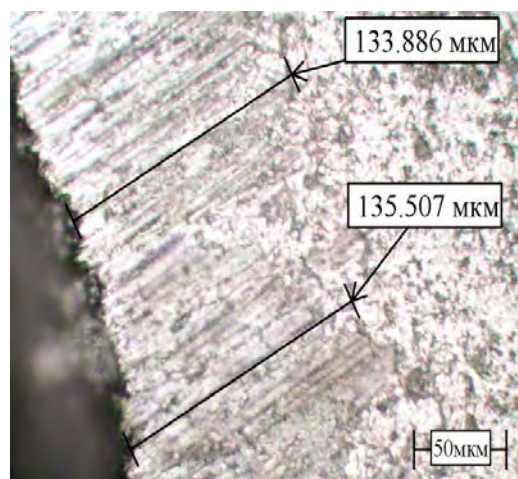


Рис. 4. Изображение режущей кромки образца AZT-3 с нанесением размеров

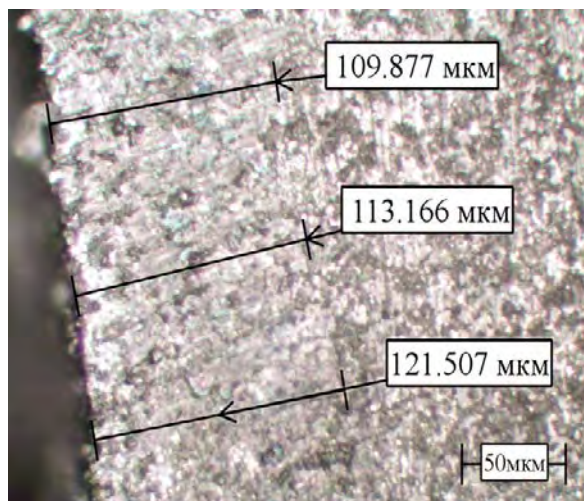


Рис. 5. изображение режущей кромки образца AZT-4 с нанесением размеров

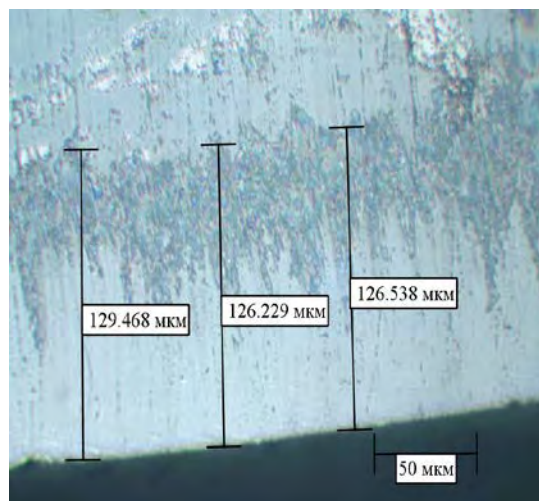


Рис. 6. Изображение режущей кромки образца SiAlON с нанесением размеров

Средние значения ширины износа режущей кромки, рассчитанное по нескольким оптическим снимкам для каждого образца, в зависимости от состава представлены в таблице 5, из которой видно, что состав AZT-2 показал наилучший результат.

Таблица 5. Ширина износа режущей кромки исследуемых композитов и контрольного образца SiAlON

Состав	Ширина износа h , мкм	Hv, ГПа	$K_{1с}$, МПа*м ^{1/2}
AZT-2	80	21,3	5,12
AZT-3	140	19,0	4,29
AZT-4	115	21,6	5,08
SiAlON	127	19,6	5,82

Однако в сравнении с промышленным образцом выводы не однозначные, с одной стороны ширина износа режущей кромки образца AZT-2 меньше чем у резца из SiAlON, с другой стороны состояние режущей кромки после испытаний лучше у промышленного образца, у резца AZT-2 как и у резцов других составов наблюдается выкрашивание зерен с рабочей кромки резца, что безусловно является негативным фактором в условиях обработки закаленных сталей резанием с ударом.

Выводы

Показано, что метод горячего прессования в среде аргона, при температуре спекания 1500 градусов и выдержке 10 минут, позволяет получать композиты системы $Al_2O_3 - ZrO_2 - TiC$ с ультрамелкозернистой структурой и минимальной пористостью.

Наилучшее сочетание механических свойств и минимальный износ при точении с ударом показал состав 70% $Al_2O_3 - 10\%ZrO_2 - 20\%TiC$ его твердость и вязкость разрушения составили 21,3 ГПа и 5,12 МПа*м^{1/2} соответственно. Модуль упругости составил 503 ГПа. Предел прочности на изгиб – 393 МПа.

Полученные результаты подтверждают перспективность использования композиционного материала $Al_2O_3 - ZrO_2 - TiC$ в качестве эффективного режущего инструмента для обработки закалённой высокопрочной стали.

Список литературы

1. Григорьев М.В., Буякова С.П., Кульков С.Н. Влияние механической обработки на структуру и свойства порошков ZrO_2 и TiC и спеченных на их основе керамик // Огнеупоры и техническая керамика -2013. - №11/12 - С. 20-25.
2. Григорьев М.В., Кульков С.Н. Особенности синтеза керамики на основе порошков Al_2O_3 различной дисперсности //Перспективные материалы. - 2010. - №6. - С.73-75.
3. Григорьев М.В., Молчунова Л.М., Буякова С.П., Кульков С.Н. Влияние механической обработки на структуру и свойства нестехиометрического порошка карбида титана // Известия ВУЗов. Физика - 2013. - №7/2. - С. 206-210.
4. Zhang Y, Wang L, Jiang W, Chen L, Bai G. Microstructure and properties of Al_2O_3-TiC nanocomposites fabricated by SPS from high-energy ball milled reactants. // J Eur Ceram Soc. – 2006. - 26:3393–7.
5. Савченко Н.Л., Королёв П.В., Мельников А.Г., Саблина Т.Ю., Кульков С.Н. Структура и механические характеристики спеченных композитов на основе $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$ // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. - 2008. - С.94-99.

МЕДЬ-ЦИНКОВОЕ ПОКРЫТИЕ С ВЫСОКОЙ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ, ПОЛУЧЕННОЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛА

Денисова А.Г., Грызунова Н.Н.

Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия,
aliona.denisova.tlt@gmail.com

В химической промышленности часто используются катализаторы, состоящие из нескольких компонентов. Например, авторы работы [1] предлагают применять медь-цинк-цирконевые катализаторы с удельной поверхностью 74–76 м²/г для получения водородного топлива, а в работе [2] медь-цинк-алюминиевые катализаторы используются для низкотемпературного синтеза метанола и низкотемпературной конверсии монооксида углерода. Авторы работ [3, 4] описывают способ увеличения развитой поверхности металлической сетки-носителя для создания цельнометаллических катализаторов на основе оксида железа. В работе [5] предлагается простой способ увеличения удельной поверхности покрытия, однако в этом случае оно является однокомпонентным. В другой работе [6] показано, что нанесение методом электроосаждения барьерного покрытия на металлический носитель, с последующей его термообработкой, позволяет не только увеличивать площадь поверхности катализатора, но и менять его фазовый состав. Однако, зачастую получение таких многокомпонентных катализаторов является трудоемким процессом, а выход конечного продукта небольшим. Поэтому на сегодняшний день не прекращаются поиски способов создания новых многокомпонентных материалов с высокой удельной поверхностью, которые могли бы в последствии, применяться в качестве катализаторов.

В данной работе для получения медь-цинкового покрытия применялся метод электроосаждения из раствора электролита, состоящего из следующих компонентов: нитрат меди, нитрат цинка и дистиллированная вода. Электроосаждение проводилось в автоматизированной установке, включающей потенциостат-гальваностат Elins P-30J, разработанный на базе высококачественного операционного усилителя и встроенного микропроцессора с выходом на персональный компьютер, и стандартную трехэлектродную электрохимическую ячейку. В качестве анода использовалась пластина из электролитически чистой меди (99,99 %), в качестве катода – сетчатый носитель из нержавеющей микросетки, в качестве электрода сравнения – медная проволока. Все эксперименты проводилось в потенциостатическом режиме при комнатной температуре.

Для исследования морфологии покрытия применяли электронную микроскопию (Carl Zeiss Sigma). Для определения удельной поверхности использовалась порометрия (Thermo Scientific Surfer). Проведение рентгеноспектрального анализа осуществляли с помощью специальной приставки (Carl Zeiss Sigma). Для получения медь-цинкового покрытия было проведено несколько серий экспериментов: электроосаждение без перемешивания электролита и электроосаждение с перемешиванием электролита. Такой выбор был обусловлен тем, что проведенные ранее исследования [7] влияния активации катода во время электрокристаллизации на морфологию и структуру медных кристаллов, позволили увеличить площадь поверхности медных покрытий в несколько раз. Перемешивание электролита осуществлялось с помощью магнитной мешалки ПЭ-6110М.

В первой серии экспериментов прорабатывались режимы электроосаждения и концентрация компонентов электролита для получения медь-цинкового покрытия с

высокой удельной поверхностью. В следующей серии экспериментов исследовалось влияние режимов перемешивания электролита во время электроосаждения на морфологию покрытия и концентрацию меди и цинка, содержащихся в самом покрытии.

Первая серия экспериментов. Исследования показали, что для электроосаждения на микросетку из нержавеющей стали без перемешивания электролита оптимальным перенапряжением является $\eta = 400$ мВ при времени осаждения $\tau = 30$ минут и концентрации меди и цинка в электролите 1 к 10. При этом было получено равномерное медь-цинковое покрытие (рис. 1 а), состоящие из мелких частиц меди средним размером от 350 нм до 500 нм, которые образовали, как (так называемые) сферические кластеры, так и структуры в виде пластин цинка, которые "опоясывают" эти медные кластеры (рис. 1 б, 2 а).

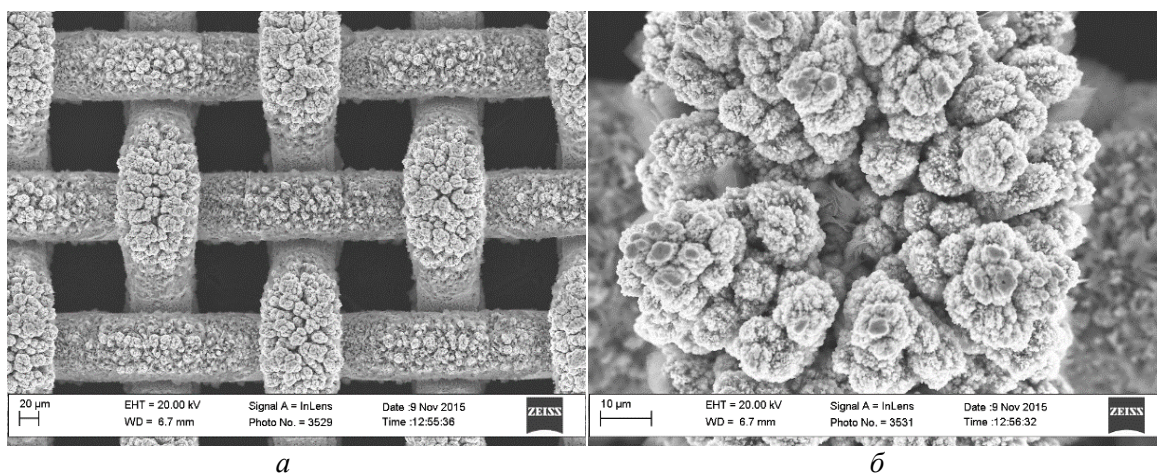


Рис. 1. Морфология поверхности медь-цинкового покрытия на микросетке из нержавеющей стали, полученное электроосаждением без перемешивания электролита при $\eta = 400$ мВ, $\tau = 30$ минут

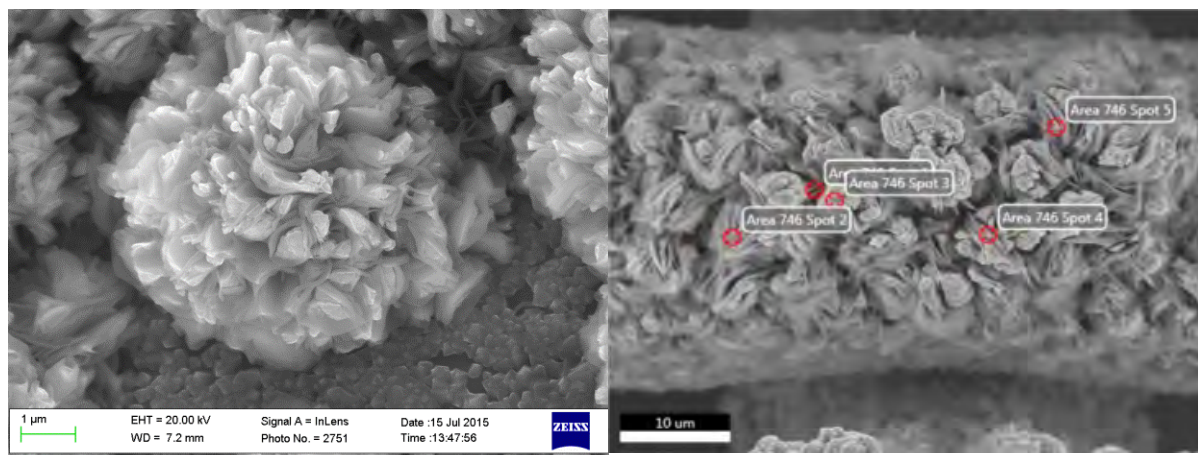
Проведение рентгеноспектрального анализа показало, что покрытие в среднем содержит около 25 % цинка и около 70 % меди, остальные 5% – кислород (рис.2 б,в).

Удельную поверхность полученного покрытия определяли методом низкотемпературной газовой адсорбции. Предварительная дегазация проводилась в течение 120 минут при температуре 190 °С. Данный температурный режим был выбран с учетом ранее проведенных исследований, которые показали, что при температурах выше 200°С медные частицы начинают спекаться, и с целью уменьшения влияния высокой температуры на изменение морфологии меди. В качестве адсорбата применялся газ азот. Удельная поверхность рассчитывалась по методу БЭТ и составила $(50,5 \pm 0,7)$ м²/г.

Таким образом, по результатам первой серии экспериментов был определен наиболее оптимальный режим электроосаждения, при котором (при данной концентрации компонентов электролита 1 к 10) получается покрытие с наиболее развитой поверхностью и оптимальным соотношением концентрации меди и цинка в покрытии для определенных каталитических процессов.

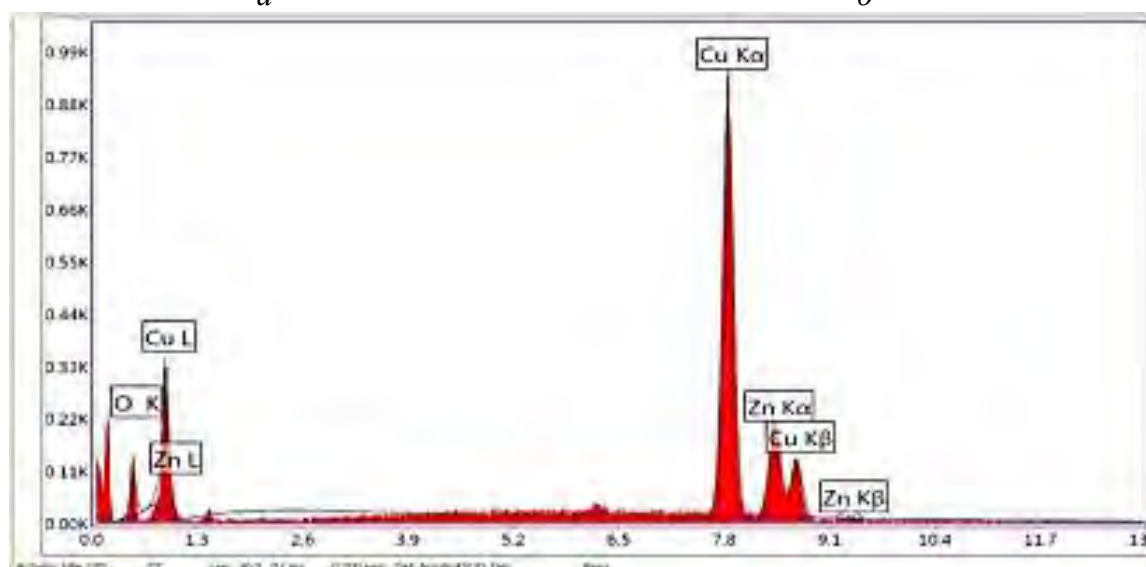
Во второй серии экспериментов электроосаждение проводилось (как и в первой серии экспериментов) на микросетку из нержавеющей стали, при отработанном режиме осаждения (при $\eta = 400$ мВ, $\tau = 30$ минут при комнатной температуре и концентрации меди и цинка в электролите 1 к 10), но уже с изменением гидродинамических условий путем перемешиванием электролита. На начальном этапе электролит

перемешивали непосредственно перед включением установки для электроосаждения, отключали мешалку и запускали процесс осаждения. Анализ микрофотографий показал, что внешний вид микросетки изменился. Вертикальные нити плетения микросетки заросли сильнее, однако визуальнo пластины цинка на горизонтальных нитях практически отсутствуют (рис. 3).



a

б



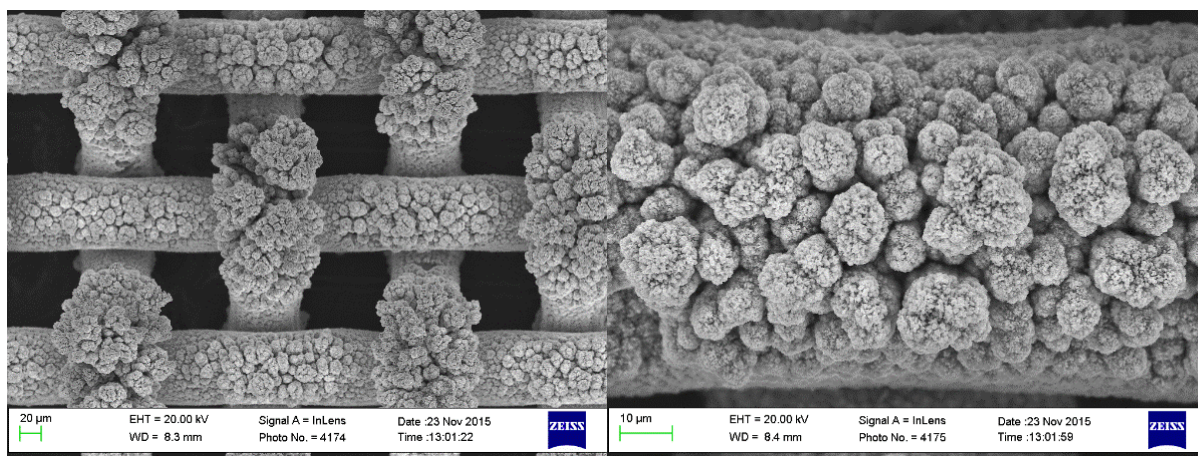
в

Рис. 2. Рентгеноспектральный анализ медь-цинкового покрытия, полученного при $\eta = 400$ мВ, $\tau = 30$ минут

Проведение рентгеноспектрального анализа (рис. 4) показало, что цинк в полученном покрытии содержится, но в меньшем количестве, чем в первой серии экспериментов: цинк – около 8 %, медь – около 75 %, кислород – 17 %.

Удельная поверхность такого покрытия так же измерялась методом низкотемпературной газовой адсорбции и составила порядка 20–30 м²/г, что ниже, чем в предыдущем случае.

Затем был осуществлен другой способ перемешивания электролита – в течение всего процесса электрокристаллизации с использованием магнитной мешалки ПЭ-6110М. Перемешивание электролита проводилось при скоростях 156 и 328 об/мин.



a

б

Рис. 3. Медь-цинковое покрытие на сетке при электроосаждении с перемешиванием электролита на начальном электроосаждении

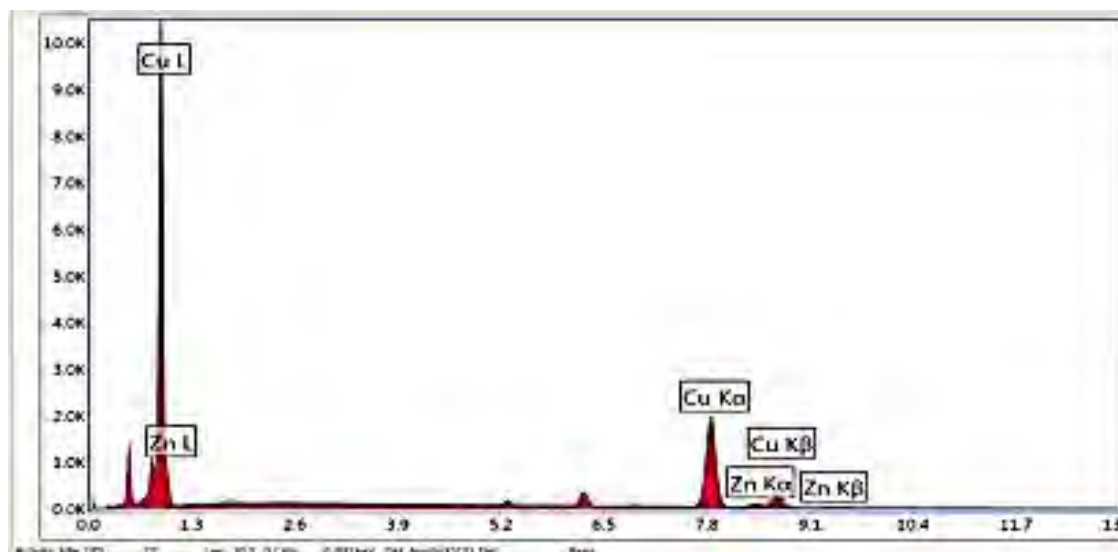
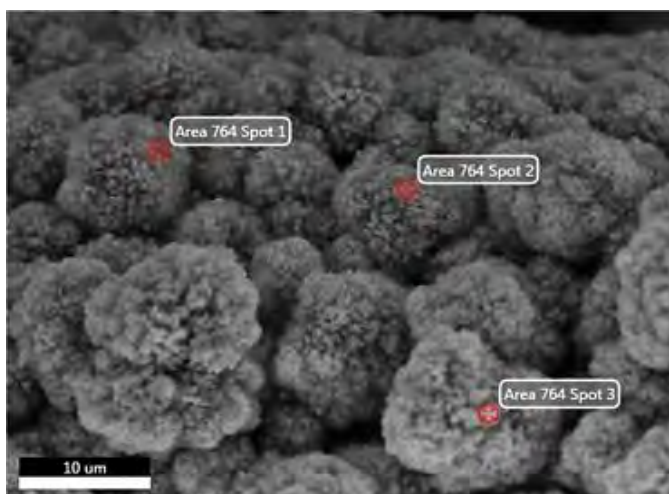


Рис. 4. Рентгеноспектральный анализ медь-цинкового покрытия, полученного электроосаждением с перемешиванием электролита на начальном этапе осаждения

В том и другом случае на поверхности микросетки сформировалось покрытие с развитой поверхностью, однако, микрофотографии образцов показали, что кластерные образования, состоящие из частиц меньше 500 нм полностью отсутствуют. На микросетке образовались кластерные структуры из сферических частиц с гладкой поверхностью (рис. 5а). Рентгеноспектральный анализ таких образцов показал присутствие цинка не более 2%, остальную часть составляет медь. Измерение удельной поверхности образцов с кластерными образованиями в виде сферических частиц показало, что она уменьшилась примерно в 3 раза по сравнению с удельной поверхностью медь-цинкового покрытия, полученного без перемешивания электролита (рис. 5 б).

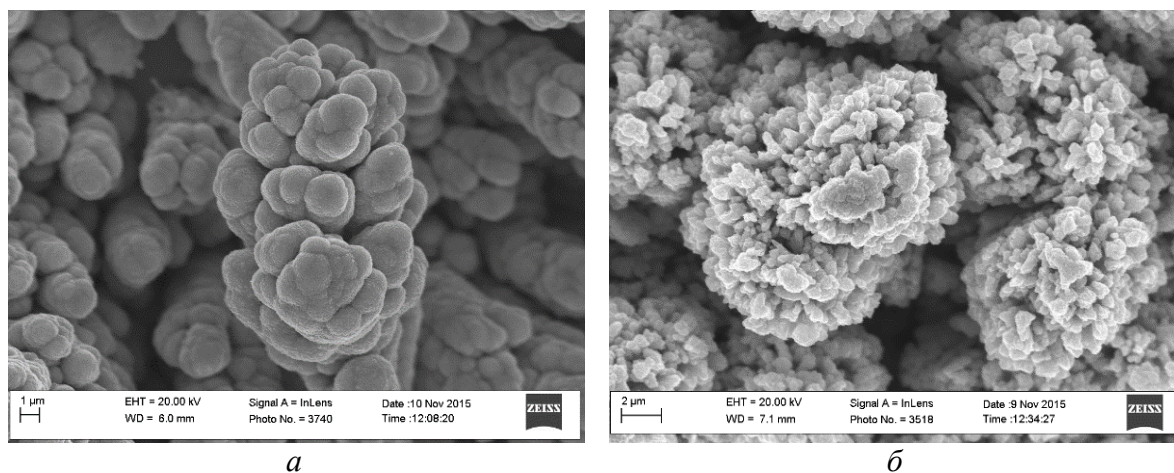


Рис. 5. Медь-цинковое покрытие, полученное электроосаждением (а) с непрерывным перемешиванием электролита со скоростью 156 об/мин; (б) без перемешивания электролита

Проведенные эксперименты позволяют сделать следующие выводы:

- при соотношении в электролите нитрата меди к нитрату цинка 1 к 10 наиболее оптимальным режимом осаждения, который позволяет получить медь-цинковое покрытие с высокой удельной поверхностью порядка $50 \text{ м}^2/\text{г}$, является режим $\eta = 400 \text{ мВ}$, $\tau = 30 \text{ минут}$ при комнатной температуре. При этом содержание цинка в медном покрытии составляет от 30 до 40 %;
- перемешивание электролита на любом этапе электроосаждения медь-цинкового покрытия ведет к уменьшению его удельной поверхности и уменьшению концентрации цинка в покрытии;

Таким образом, использовать гидродинамическое воздействие на катод во время электроосаждения из комплексного электролита с целью получения высокой удельной поверхности не целесообразно, а причины уменьшения концентрации цинка в покрытии требуют дальнейших исследований.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-02-00517 а»

Список литературы

1. Катализаторы для процесса получения водородного топлива / М.А. Круглова [и др.] // Вестник МИТХТ. - 2008. - Т. 3. - № 6. - С. 22-25.
2. Патент 2500470 Российская Федерация : МПК В01J37/03. Способ приготовления катализатора для синтеза метанола и конверсии монооксида углерода / Резниченко И.Д. и др., патентообладатель Открытое акционерное общество "Ангарский завод катализато-

ров и органического синтеза" (ОАО "АЗКиОС"). - №2012149492/04. Заявл. 20.11.2012, опубл. 10.12.2013.

3. Создание развитой поверхности сетчатого металлического носителя из нержавеющей стали / Н.Н. Грызунова [и др.] // Вектор науки ТГУ. - Тольятти: Издательство Тольяттинского государственного университета. - 2014. - №4 (30). - С. 25-28.
4. Грызунова Н.Н. Создание развитой поверхности у сетчатого металлического носителя / Н.Н. Грызунова, А.А. Викарчук, М.Р. Шафеев // Письма о материалах. – 2015. – 5 (2). – С. 211-214.
5. Денисова А.Г. Альтернативный способ получения висцерных структур меди / А.Г. Денисова, Н.Н. Грызунова // Научный альманах. - 2015. - № 6 (8). - С. 120-124
6. Морфологические и фазовые превращения в никелевых покрытиях на нержавеющей стали в температурных полях / Н.Н. Грызунова [и др.] // Materials Physics and Mechanics. - 2014. - №21. - С. 119-125.
7. Создание развитой поверхности медных электролитических покрытий методом механоактивации катода и последующей термообработки / Н.Н. Грызунова [и др.] // Известия РАН. Серия физическая. - 2015. - Т. 79. - № 9. - С. 1239–1243.

ВЛИЯНИЕ АКТИВАЦИИ КАТОДА НА ЭВОЛЮЦИЮ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ, ФОРМИРУЮЩИХСЯ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕДИ

Грызунов А.М., Викарчук А.А.

Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия,

GryzunovAleksey@gmail.com

Актуальность данной работы связана с большим научным интересом и широкими технологическими возможностями применения металлических функциональных материалов и частиц с развитой поверхностью. Такие материалы используются для увеличения емкости планарных конденсаторов, изготовления электродов для химических источников тока, создания катализаторов, фильтрующих и сорбирующих элементов.

Анализ научной литературы показал, что увеличения удельной поверхности материалов добиваются разнообразными трудоемкими способами [1-5]. Однако, практически, все они являются многостадийными технологически сложными, энергозатратными, требуют сложного и порой дорогостоящего оборудования.

Ранее в работе [6] было показано, что методом механоактивации медных кристаллов формирующихся в процессе электроосаждения и последующей их термообработки можно увеличить удельную поверхность медного покрытия в десятки раз. Там же показано, что меняя технологические условия (продолжительность процесса, скорость и время перемешивания электролита) можно существенно менять морфологию поверхности электролитической меди, создавать развитую поверхность слоев и покрытий на металлическом носителе.

Однако этих данных не достаточно для прогнозирования возможностей предлагаемого метода создания развитой поверхности. Поэтому в настоящей работе изложены результаты исследования влияния механической активации катода-микросетки абразивными частицами на особенности эволюции морфологии поверхности медных кристаллов растущих в процессе электрокристаллизации.

Для получения электроосаждённых микрокристаллов меди использовался обычный, сернокислый электролит меднения, приготовленный на бидистиллате из химически чистых компонентов и содержащий 250 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 90 г/л H_2SO_4 .

Электроосаждение осуществлялось в трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата-гальваностата «Эллинс», в потенциостатическом режиме при значении перенапряжения на катоде 160 мВ, времени осаждения от 1 с до 1200 с и температуре электролита 20 – 25 °С. Анод был изготовлен из электролитически чистой меди (99,99 %). В качестве катода и одновременно подложки применялся сетчатый носитель, представляющий микросетку из нержавеющей стали марки 12Х18Н10 с размером ячеек 70 мкм и толщиной проволоки 55 мкм.

Для проведения механической активации катода, в перемешиваемый электролит добавлялись абразивные, инертные к электролиту микрочастицы, размеры которых 15–25 мкм. В качестве активатора применялся порошок из микрочастиц оксида алюминия, оксида кремния, которые предварительно обезжиривались, промывались и просушивались.

Используя результаты исследований, описанные ранее в работе [6] концентрация активатора была выбрана порядка 2,5% от объема электролита. Активация катода, движущимися абразивными частицами, осуществлялась только на начальных этапах электрокристаллизации, то есть при образовании зародышей и формировании из них кристаллов. Перемешивание электролита с частицами активатора осуществлялось при помощи вращающегося якоря в магнитном поле магнитной мешалки ПЭ-6110М.

Исследование особенностей морфологии поверхности кристаллов и покрытий из них на носителях разной природы проводили с использованием электронной микроскопии (Carl Zeiss Sigma и JEOL JCM 6000).

Для исследования эволюции морфологии поверхности кристаллов меди, растущих при электрокристаллизации с механической активацией катода, была проведена серия экспериментов, в которой электроосаждение осуществлялось на микросетку из нержавеющей стали, предварительно обработанную в спирте, ультразвуке и дистиллированной воде, при варьировании времени осаждения от 1 секунды до 1200 секунд с шагом в 5 секунд. Прочие условия электроосаждения (перенапряжение, pH электролита, концентрация активатора, температура электролита) были одинаковы.

Микроскопические исследования микросеток из нержавеющей стали с осажденными на них кристаллами меди показали, что на начальной стадии осаждения (по истечении 20 секунд от начала электрокристаллизации) на поверхности формируются отдельные сферические частицы (рис. 1 а, б), локализация которых связана с особенностями поверхности сетки-катода (различными дефекты поверхности и местами перекрестья нитей сетки). Разброс по размерам кристаллов меди очень большой от 300 нм, до 1,4 мкм (рис. 1 б).

По истечении 30 секунд, размеры кристаллов увеличились, и наблюдается начало образования сплошного покрытия (рис. 1 в) и при достижении размера кристаллов от 1,5 мкм и выше, они начинают приобретать огранку (рис. 1 г).

По истечении 60 секунд после начала осаждения размеры медных кристаллов достигают 2,7 – 3,7 мкм и на них начинают интенсивно формироваться конусы (рис. 2). Вероятно, это может быть обусловлено наличием в кристаллах дефектов, который способствуют преимущественному росту кристалла в одном из кристаллографических направлений. СЭМ изображения поверхности таких конусов (рис. 2 б, в), показали, что они на данном этапе электрокристаллизации имеют гладкие боковые грани.

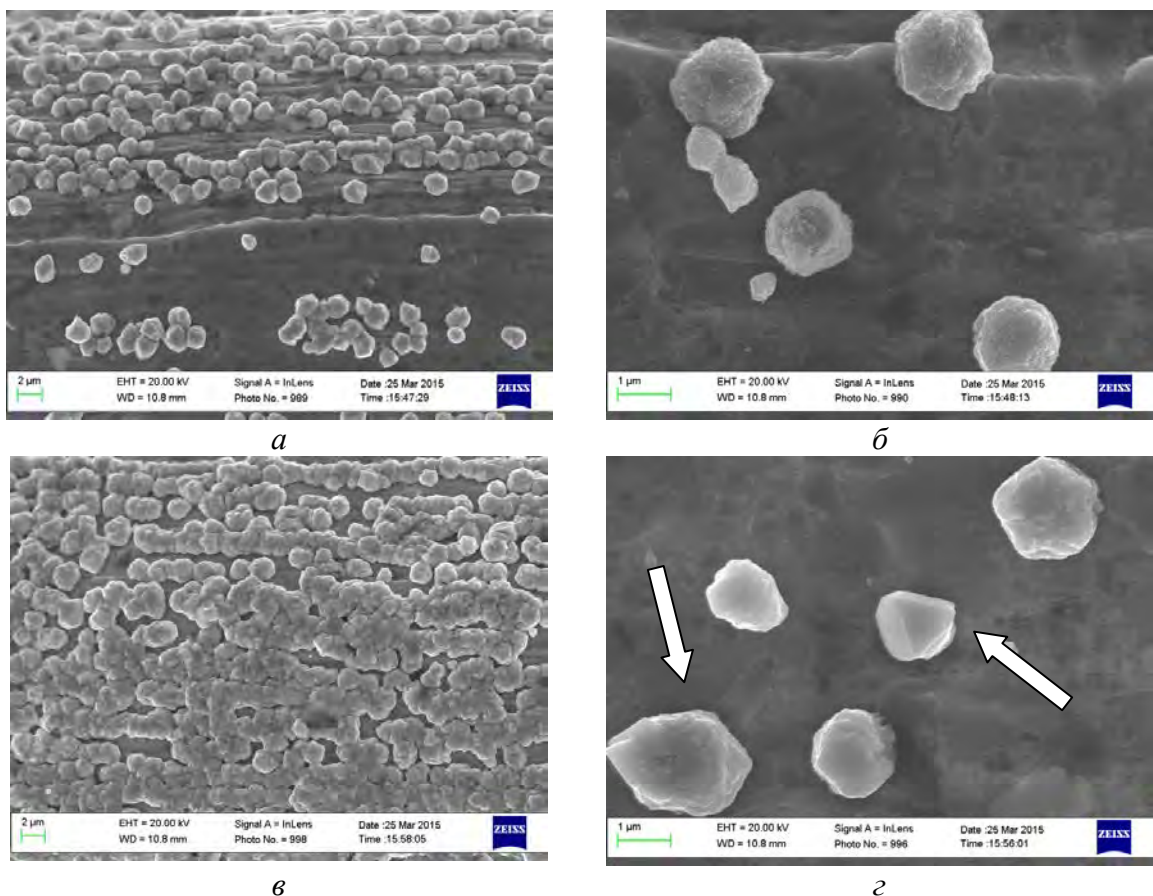


Рис. 1. СЭМ изображение поверхности нержавеющей сетки с медными кристаллами:
а, б) через 20 секунд после начала электроосаждения;
в, г) через 30 секунд после начала электроосаждения

Таким образом, уже на этом этапе электрокристаллизации можно говорить о начале интенсивного формирования конусообразных кристаллов (рис. 2).

Следующие 30 секунд электроосаждения существенных изменений в морфологию медных кристаллов не вносят, за исключением более интенсивного начала формирования конусов и разрастания частиц в покрытие.

Интересен тот экспериментальный факт, что за 90 с электроосаждения на поверхности микросетки из нержавеющей стали успевают сформироваться только два типа медных микрообъектов в покрытии: сферические медные микрочастицы и микрокристаллы с конусами на их поверхности.

Экспериментально обнаружено, что по истечении времени осаждения 120 секунд начинают формироваться не только конусы, но пентагональные пирамиды со ступенями роста (рис. 2*г - е*), и конусы с иерархической слоистой структурой. Можно утверждать, что это время начала формирования ступеней роста.

В следующий период осаждения (120–150 секунд) размеры частиц-кристаллов в диаметре существенно не меняются, но при этом начинается интенсивный рост кристаллов в высоту и интенсивное формирование ступеней роста. Увеличение времени осаждения (до 180 секунд) приводит к дальнейшему росту кристаллов приблизительно от 3 до 5 мкм и в процесс роста постепенно «охватывает» всю сетку (рис. 2*г - е*). По мере увеличения времени осаждения новые центры кристаллизации появляются не только на поверхности сетчатого носителя, но и на уже сформировавшейся дефектной поверхности кристаллов.

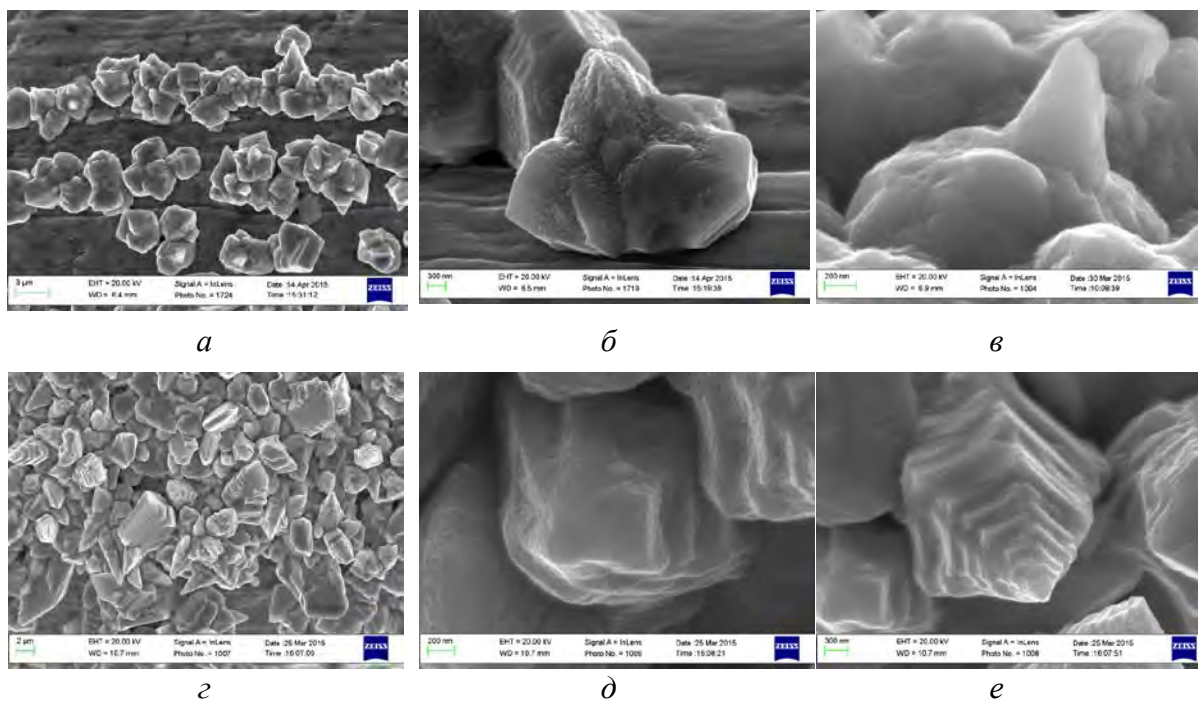


Рис. 2. СЭМ изображения поверхности сетки из нержавеющей стали с медными кристаллами: *а - в*) через 60 секунд после начала электроосаждения; *г - е*) через 120 секунд от начала осаждения

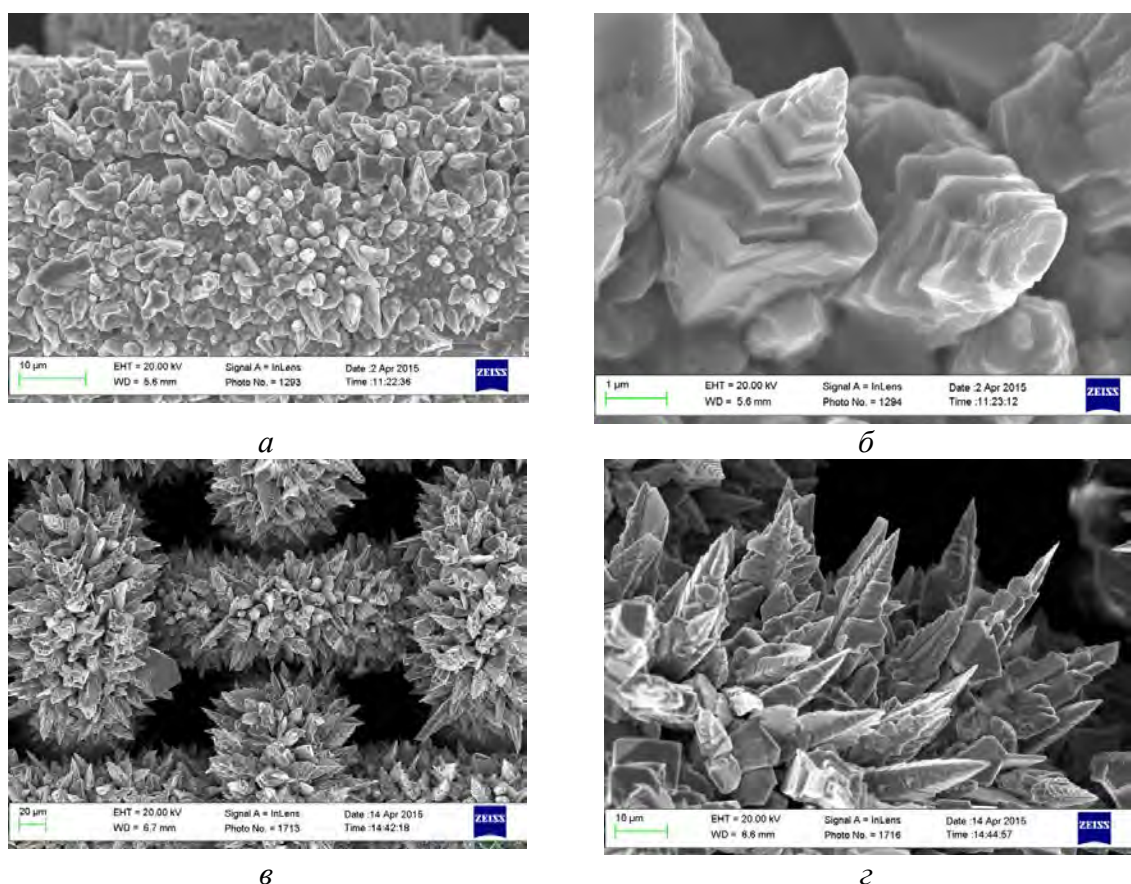


Рис. 3. СЭМ изображения поверхности нержавеющей сетки с медными кристаллами *а, б*) через 180 секунд после начала электроосаждения; *в, г*) через 900с и 1200 с от начала осаждения соответственно

Экспериментально обнаружено (рис. 3), что по истечении 180 секунд осаждения основные особенности морфологии кристаллов в покрытии сформировались, и дальнейшее осаждение приводит только увеличению их размеров, появлению четкой огранки кристаллов, формированию ступеней роста и образованию пирамид и увеличению толщины медного покрытия, состоящего из конусов, пирамид и других дефектных кристаллов.

Таким образом, из проведенных экспериментов можно сделать вывод, существенное изменение морфологии медных кристаллов на сетке из нержавеющей стали происходит в первые 180 секунд осаждения.

На рис. 3 в, г показана развитая поверхность медного покрытия, которая сформировалась через 900 с от начала осаждения. Для увеличения массовой доли меди в образце, можно увеличить время электроосаждения до 1200 с. Однако дальнейшее увеличение времени осаждения не целесообразно т.к. требует расхода энергии, но не приводит к увеличению удельной поверхности покрытия.

Исследования эволюции морфологии поверхности медных кристаллов в процессе электрокристаллизации с механической активацией катода в виде микросеток из нержавеющей стали позволили сделать следующие выводы:

- Механоактивация кристаллов растущих на катоде на начальных стадиях электрокристаллизации меди, абразивными инертными частицами, движущимися в электролите, существенно влияет на формирующуюся морфологию поверхности покрытия.

- Механоактивация на начальных этапах процесса электрокристаллизации стимулирует образование и рост сравнительно крупных кристаллов в виде конусов, пентагональных пирамид и конусов с развитой поверхностью.

- Варьируя технологические режимы электроосаждения можно менять удельную поверхность медных покрытий на сетчатом носителе на порядки

Предварительные испытания показали высокую эффективность такого материала с развитой поверхностью в качестве катализатора селективного восстановления нитробензола боргидридом натрия (NaBH_4).

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки Российской Федерации, постановление № 220, в ФГБОУ ВПО "Тольяттинский государственный университет", договор № 14.В25.31.0011

Список литературы

1. Патент РФ № 2010126415/05, 10.01.2012. Сабанов В.Х., Дзараева Л.Б. Способ получения оксида магния с развитой удельной поверхностью // Патент России №2438976. 2012.Бюл. №1.
2. Патент RU № 2475896 «Способ получения никелевой волоконной электродной основы с развитой поверхностью волокон для химических источников тока и полученная этим способом никелевая волоконная основа электрода» / Морозов М.В., Гильмутдинов А.Х., № 2011118218/07. Заявл. 05.05.2011, опубл. 20.02.2013.
3. Викарчук А.А., Грызунова Н.Н., Дорогов М.В. Комбинированная методика получения нанопористого материала на основе металла // Материаловедение, №8, 2011, с. 48-51.
4. Ясников И.С., Викарчук А.А., Альтернативная методика вскрытия полостей в икосаэдрических малых металлических частицах электролитического происхождения // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2007. Т. 86. № 9. С. 699-701.
5. Н.Н. Грызунова, А.А. Викарчук, М.Р. Шафеев, А.Е. Романов Морфологические и фазовые превращения в никелевых покрытиях на нержавеющей стали в температурных полях // Materials Physics and Mechanics, 2014, vol. 21, No 2, pp. 119-125.

6. Н.Н. Грызунова, А.А. Викарчук, В.В. Бекин, А.Е. Романов Создание развитой поверхности медных электролитических покрытий методом механоактивации катода и последующей термообработки // Известия РАН. Серия физическая, 2015, том 79, № 9, с. 1239–1243.

ВЛИЯНИЕ ХИМИКО-ДЕФОРМАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ, МЕХАНИЗМЫ ДЕФОРМАЦИИ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛЕЙ 08X18H9T И 01X17H13M3

Мельников Е.В., Астафурова Е.Г.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук,
Россия, г. Томск,
melnickow-jenya@yandex.ru*

В связи с возрастающей необходимостью перехода к нетрадиционным видам энергии, в данном случае речь идет о водородной энергетике, все более актуальным становится вопрос о взаимодействии водорода с металлическими материалами, и в частности с аустенитными сталями, которые в перспективе могут быть использованы для изготовления оборудования для хранения и транспортировки водорода. Это требует детальной проработки механизмов деформации и разрушения материалов при легировании водородом. В связи с этим представляется интересным установить влияние химико-деформационной обработки (пластической деформации, комбинированной с обратимым легированием водородом) на механизмы деформации, структуру, фазовый состав и механические свойства промышленно используемых метастабильной (08X18H9T) и стабильной (01X17H13M3) аустенитных нержавеющей сталей.

Материалы и методы исследования

Для исследований были выбраны промышленно используемые аустенитные стали с метастабильной (08X18H9T) и стабильной (01X17H13M3) структурой. Образцы для испытаний вырезали на электроискровом станке в форме прямоугольных пластин. После химической чистки (2 части HNO_3 + 3 части HCl), механической шлифовки и электролитической полировки (25 гр CrO_3 + 210 мл H_3PO_4) имели размеры $15 \times 10 \times 1$ (толщина) мм³.

Химико-деформационную обработку осуществляли по двум режимам: I – прокатка без наводороживания; II – прокатка с предварительным наводороживанием. Пластическую деформацию (многоходовую прокатку) проводили с использованием настольных электромеханических валцов В-51 до степеней обжатия 25, 50, 75 и 90 %. Степень обжатия рассчитывали как $\varepsilon = (h_1 - h_0)/h_0$, где h_1 – толщина пластинки после прокатки, h_0 – исходная толщина пластинки. Деформация при одном проходе образцов через валки прокатного стана составляла ~ 2–3%. Электролитическое насыщение образцов водородом осуществляли в 1N растворе серной кислоты (H_2SO_4) с добавлением тиомочевина ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) при комнатной температуре и плотности тока 10 мА/см² в течение 5 часов.

Механические свойства образцов исследовали на микротвердомера ПМТ-3 с нагрузкой $P = 200$ г и на испытательной машине Instron 3369 (одноосное статическое растяжение) при комнатной температуре со скоростью $4.2 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Образцы для растяжения вырезали из обработанных заготовок в форме двойных лопаток. Исследование фазового состава и структурных параметров сталей проводили на дифрактометрах Shimadzu XRD-6000 и Rigaku Ultima IV с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения. Зеренную и дислокационную структуру изучали методом анализа картин дифракции обратно рассеянных электронов (ДОЭ) с использованием сканирующих электронных микроскопов Quanta 200 3D и Quanta 600 FEG при ускоряющем напряжении 30 кВ с гексагональной постановкой точек и шагом $0,05 \div 0,15$ мкм и методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Результаты исследования.

В исходном состоянии сталь 08X18H9T помимо аустенита (параметр решетки $a = 3,5999 \text{ \AA}$, область когерентного рассеяния (ОКР) > 200 нм, микродеформация кристаллической решетки $(\Delta d/d) = 1.2 \cdot 10^{-4}$) со средним размером зерна 19.5 мкм, содержала феррит (менее 5%, $a = 2,8808 \text{ \AA}$).

Химико-деформационная обработка стали 08X18H9T приводит к протеканию фазового γ - α' превращения с образованием в структуре мартенсита деформации (рис. 1 а, б). С увеличением степени обжата интенсивность пиков от α' -фазы растет.

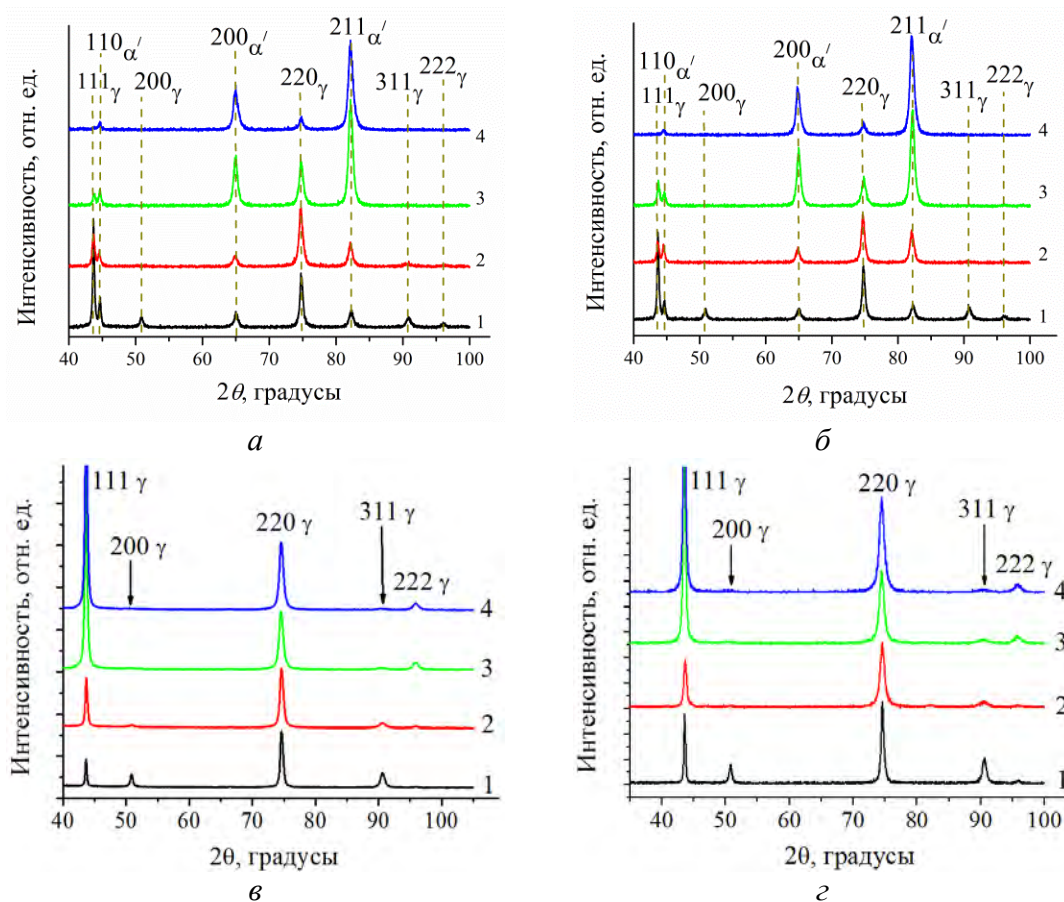


Рис. 1. Рентгенограммы стали 08X18H9T (а, б) и 01X17H13M3 (в, г) после химико-деформационной обработки по режиму I (а, в) и режиму II (б, г): 1) 25%, 2) 50%, 3) 75%, 4) 90%.

По данным рентгено- и магнитофазового анализа содержание α' -мартенсита нелинейно возрастает с увеличением степени обжатия (ε) при прокатке (рис. 2 а). Введение водорода перед пластической деформацией способствует увеличению объемной доли α' -фазы по сравнению с режимом I (рис. 2 б). Значения, полученные при измерении намагниченности насыщения образцов в магнитном поле, немного отличаются от значений, полученных методом рентгенофазового анализа, но, в целом, они близки. Анализ рентгенограмм показал, что с ростом степени деформации наблюдается уменьшение размеров областей когерентного рассеяния (106 нм при $\varepsilon = 50$ %) и увеличение микродеформация кристаллической решетки ($3,5 \cdot 10^{-3}$ при $\varepsilon = 50$ %) для γ -фазы. Для α' -фазы размеры ОКР и $\Delta d/d$ слабо зависят от степени деформации при прокатке. Параметры решетки для γ - и α' -фаз изменяются незначительно.

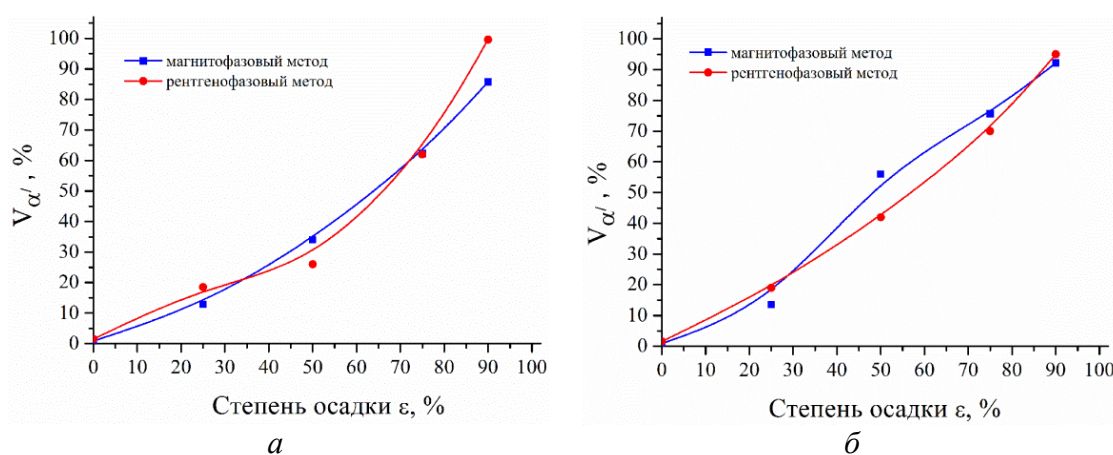


Рис. 2. Объемное содержание α' -фазы в структуре стали 08X18N9T после химико-деформационной обработки по режиму I (а) и режиму II (б)

Сталь 01X17N13M3 в исходном состоянии после закалки имела структуру аустенита (параметром решетки $a = 3.6028$ Å, размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) >200 нм, микродеформация кристаллической решетки ($\Delta d/d$) $- 7.3 \cdot 10^{-4}$) со средним размером зерна 14.3 мкм.

По данным рентгенофазового анализа не зависимо от режима обработки сталь 01X17N13M3 остается аустенитной – на рентгенограммах наблюдали рефлексы только от γ -фазы (рис.1 в, г). Параметр решетки стали изменяется незначительно, размеры ОКР после пластической деформации становятся меньше (30 нм), а микродеформация кристаллической решетки возрастает на порядок до $\sim 10^{-3}$ по сравнению с исходным состоянием.

По данным ПЭМ-изображений (рис. 3) и ДОЭ-анализа химико-деформационная обработка обеих сталей приводит к фрагментации исходных аустенитных зерен, структура после прокатки имеет ориентированный характер. Деформация реализуется дислокационным скольжением и механическим двойникованием, происходит формирование полос локализованной пластической деформации различного масштаба. В образцах, предварительно легированных водородом перед прокаткой, наблюдали образование небольшой доли ε -мартенсита (рис. 3 б, г).

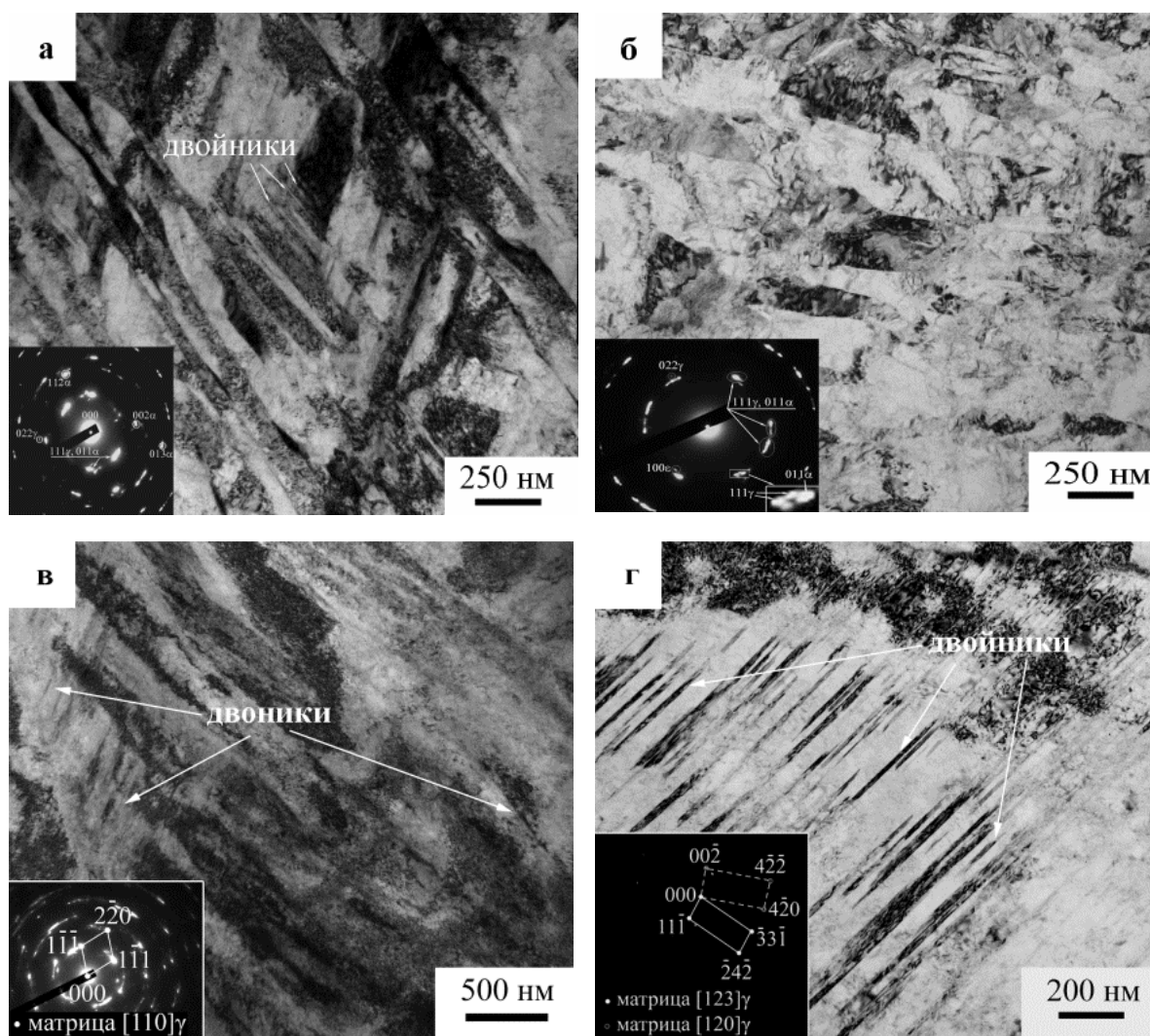


Рис. 3. Данные ПЭМ-изображения стали 08X18N9T (а, б) и 01X17N13M3 (в, г) после химико-деформационной обработки по режиму I (а, в), режиму II (б, г); $\varepsilon=50\%$

Электронно-микроскопические исследования стали 01X17N13M3 свидетельствуют о том, что с увеличением степени деформации происходит уменьшение толщины двойниковых пластин, возрастает линейная плотность двойниковых границ и плотность дислокаций, что способствует большей фрагментации структуры и повышению прочностных характеристик. Легирование водородом приводит к усилению вклада от механического двойникового и γ - ε мартенситного превращения.

Накопление дефектов кристаллического строения и рост внутренних напряжений при пластической деформации приводят к упрочнению сталей – росту твердости (рис. 4 а, б кривые 1), повышению пределов текучести и прочности и снижению пластичности (рис. 4 в, г кривые 1). Наводороживание не оказывает существенного влияния на прочностные свойства стали 08X18N9T и способствует их увеличению в стали 01X17N13M3 (рис. 4 в, г кривые 2).

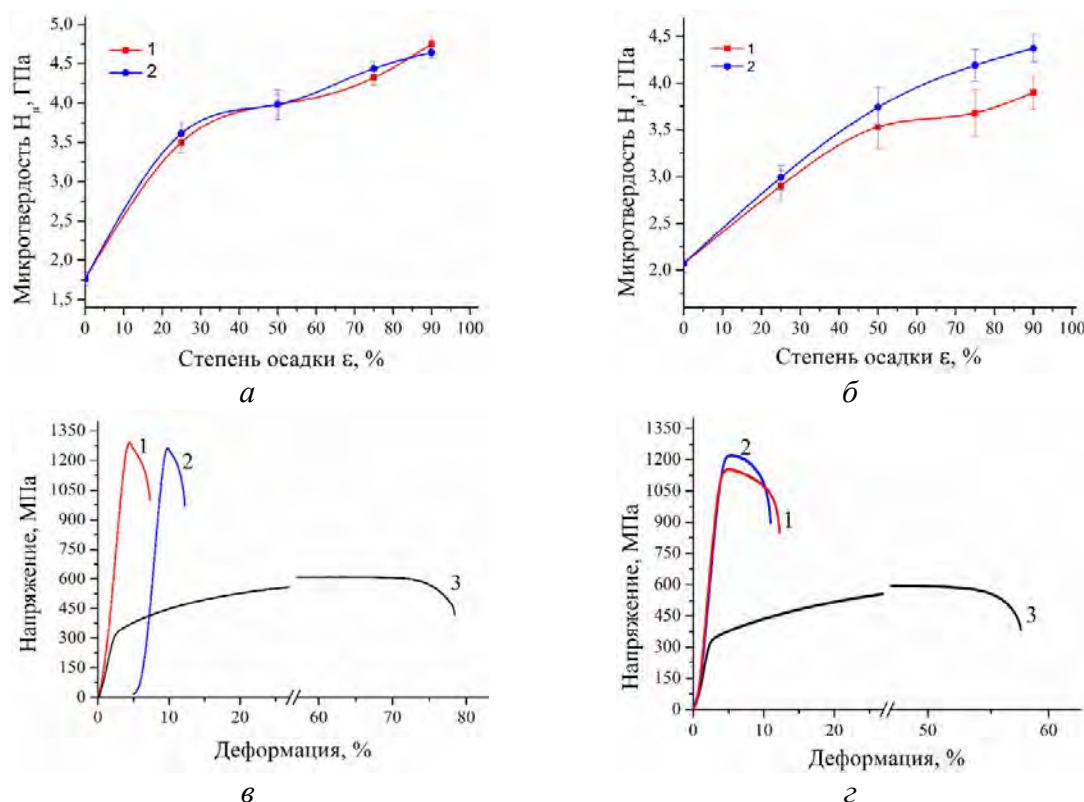


Рис. 4. Механические свойства стали 08X18N9T (а, в) и 01X17N13M3 (б, г) после химико-деформационной обработки. Зависимость микротвердости от степени осадки (а, б) – 1) режим I, 2) режим II; кривые течения (в, г) (после $\epsilon = 50\%$) – 1) режим I, 2) режим II, 3) исходное состояние

Выводы

1. Пластическая деформация сталей 08X18N9T и 01X17N13M3 методом плоской прокатки с предварительным введением водорода и без него приводит к существенному измельчению структуры. Основными механизмами деформации являются скольжение, механическое двойникование, формирование полос локализованной деформации различного масштаба и деформационные фазовые переходы.
2. Деформация метастабильной стали 08X18N9T сопровождается фазовым γ - α' превращением. Введение водорода перед прокаткой способствует увеличению объемной доли α' -фазы и образованию ϵ -мартенсита.
3. Пластическая деформация стабильной стали 01X17N13M3 как с водородом, так и без него не способствует появлению заметного количества α' -мартенситной фазы, но электронно-микроскопически наблюдали формирование ϵ -мартенсита. Наводороживание образцов перед прокаткой приводит к увеличению доли двойниковых границ и ϵ -фазы в структуре.
4. Прокатка приводит к повышению микротвердости, увеличению пределов текучести и прочности, снижению пластичности сталей. Предварительное легирование водородом не оказывает существенного влияния на величину механических свойств в стали 08X18N9T и способствует их увеличению в стали 01X17N13M3.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента (СП-419.2015.1). Исследования проводили с использованием оборудования Томского материаловедческого центра коллективного пользования и Центра коллективного пользования научным оборудованием БелГУ «Диагностика структуры и свойств наноматериалов».

УПРОЧНЕНИЕ И ПОВЫШЕНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АУСТЕНИТНОЙ ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ СТАЛИ НАНОСТРУКТУРИРУЮЩЕЙ ФРИКЦИОННОЙ ОБРАБОТКОЙ

Скорынина П. А., Макаров А. В.

*Институт машиноведения УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия,
skorynina@imach.uran.ru*

В настоящее время широкое применение в различных отраслях промышленности находят аустенитные хромоникелевые стали, обладающие высокой коррозионной стойкостью и технологичностью. Однако их низкие прочностные свойства не могут быть улучшены термической обработкой. Зернограницное и субструктурное упрочнение аустенитных сталей эффективно реализуется в современных технологиях поверхностного пластического деформирования, таких, например, как обработка SMAT (ультразвуковая обработка шариками в вакууме) [1], ультразвуковая ковка в вакууме и дробеструйная обработка [2], фрикционные обработки (скользящим цилиндрическим индентором со смазкой [3], с перемешиванием [4]) и др. При этом деформационные упрочняющие обработки часто не обеспечивают высокое качество обработанной поверхности [2].

Поэтому первостепенная задача заключается в создании и совершенствовании методов финишной обработки, обеспечивающих не только эффективное деформационное упрочнение аустенитных сталей, но и получение высококачественной поверхности, что имеет особое значение для прецизионных деталей трибосопряжений. Эффективным методом финишной обработки поверхности является наноструктурирующая фрикционная обработка скользящими инденторами [5, 6].

В литературе содержатся весьма неоднозначные сведения относительно влияния поверхностных деформационных обработок на трибологические свойства аустенитных сталей [1, 7, 8]. Поэтому только прямые эксперименты позволят сделать обоснованное заключение об эффективности влияния фрикционной обработки на трибологические свойства аустенитной стали.

Целью работы явилось исследование влияния фрикционной обработки скользящим индентором на структуру, фазовый состав, микромеханические и трибологические характеристики в условиях сухого трения скольжения поверхностных слоев метастабильной аустенитной стали 12X18H10T.

Материал, методы испытаний и исследований

Исследовали коррозионностойкую аустенитную сталь 12X18H10T состава (масс.%): 0,10 С; 17,72 Cr; 10,04 Ni; 0,63 Ti; 1,33 Mn; 0,57 Si; 0,227 Mo; 0,064 Co; 0,014 Nb; 0,057 Cu; 0,031 P; 0,014 S; остальное Fe. Образцы размерами 98×38×8,6 мм подвергали закалке от 1050 °С в воде, механическому шлифованию и электролитическому полированию. Фрикционную обработку проводили индентором из синтетического алмаза с радиусом полусферы 3 мм в безокислительной среде аргона при нагрузке на индентор 392 Н, количестве ходов индентора (сканирований) $n = 11$.

Шероховатость поверхности образцов после фрикционной обработки изучали на оптическом профилометре Wyko NT-1100. Микротвердость по методу остаточного отпечатка определяли на приборе LEICA VMHT при нагрузке на индентор 0,245 Н. Микроиндентирование проводили на измерительной системе Fischerscope HM2000 XYm согласно стандарту ISO 14577 при максимальной нагрузке на индентор Виккерса 0,245 Н. Фазовый состав образцов определяли на рентгеновском ди-

фрактометре SHIMADZU XRD-7000 в $\text{Cr } k_{\alpha}$ -излучении. Исследование поверхностей трения, поверхности стали после фрикционного нагружения проводили с использованием электронного сканирующего микроскопа с вольфрамовым катодом Tescan VEGA II XMU.

Трибологические испытания проводили в условиях трения скольжения по схеме «палец-пластина» при возвратно-поступательном движении образцов, подвергнутых фрикционной обработке и в исходном состоянии с рабочей поверхностью $5,5 \times 5,5$ мм по пластине из стали 45 (50 HRC) на воздухе при нагрузке $N = 137$ Н, средней скорости скольжения $V = 0,07$ м/с, длине рабочего хода $l = 40$ мм, пути трения $L = 1,6\text{--}320$ м. Определяли потери массы образца Δm и интенсивность изнашивания I_h , которую рассчитывали по формуле: $I_h = \Delta m / qSL$, где Δm – потери массы образца, г; q – плотность материала образца, г/см³; S – геометрическая площадь контакта, см²; L – путь трения, см. Силу трения измеряли с помощью упругого элемента – рессоры (кольца) с наклеенными на него тензометрическими датчиками сопротивления. Коэффициент трения f рассчитывали по формуле $f = F/N$, где F – сила трения, Н; N – нормальная нагрузка, Н.

Результаты и их обсуждение

Исследования на оптическом профилометре показали, что фрикционная обработка стали 12X18H10T индентором из синтетического алмаза в среде аргона формирует качественную поверхность с низкими значениями параметра шероховатости $Ra = 80\text{--}100$ нм (рис. 1 а). Выбранный режим фрикционной обработки обеспечивает отсутствие схватывания, на поверхности аустенитной стали наблюдаются лишь полосы пластического оттеснения (рис. 1 б).

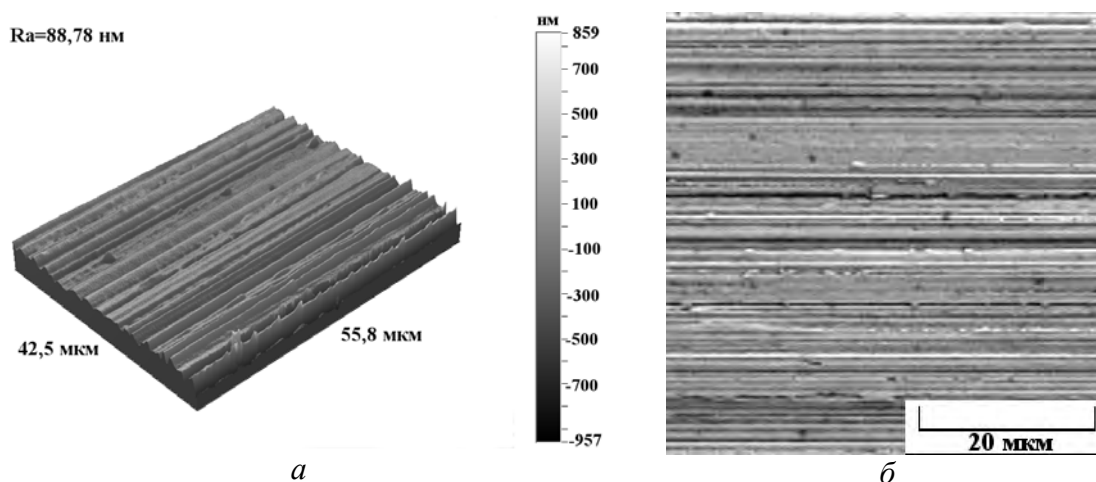


Рис. 1. Трехмерная профилограмма (а) и изображение на электронном сканирующем микроскопе (б) поверхности стали 12X18H10T после фрикционной обработки

В результате проведенной фрикционной обработки достигается интенсивное упрочнение поверхности закаленной стали 12X18H10T с исходной микротвердостью 220 HV_{0,025} вплоть до 710 HV_{0,025}, а доля мартенсита деформации на поверхности стали согласно рентгеновского фазового анализа составляет ~ 70 объем. % (рис. 2). Измерения, выполненные при последовательном электролитическом удалении поверхностного слоя, показали, что общая толщина упрочненного фрикционной обработкой слоя составила ~ 450 мкм, а деформационное $\gamma \rightarrow \alpha'$ превращение развивается в существенно более тонком (до 90 мкм) приповерхностном слое.

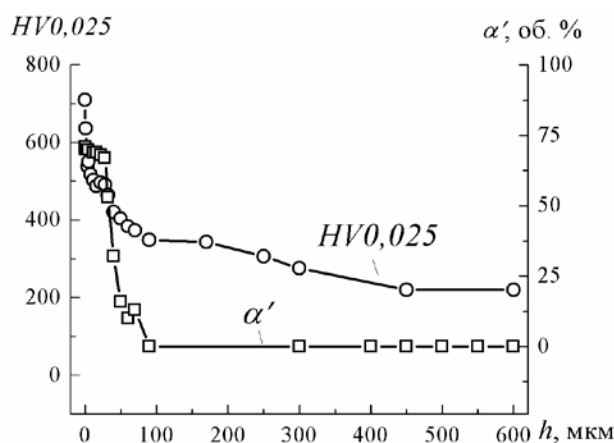


Рис. 2. Изменение микротвердости $HV_{0,025}$ и объемной доли мартенсита деформации α' по глубине h поверхностного слоя стали 12X18H10T после фрикционной обработки

Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что в результате фрикционной обработки в тонком (несколько мкм) поверхностном слое аустенитной стали формируются нанокристаллические и фрагментированные субмикрокристаллические мартенситно-аустенитные структуры (рис. 3). Возникновение нано- и субмикрокристаллических фрагментированных структур свидетельствует о том, что под действием фрикционной обработки в поверхностном слое аустенитной стали создаются условия для реализации ротационного механизма деформации посредством относительных разворотов фрагментов. Это приводит к формированию их большеугловых границ и уменьшению многих кристаллитов до наноразмеров (менее 100 нм).

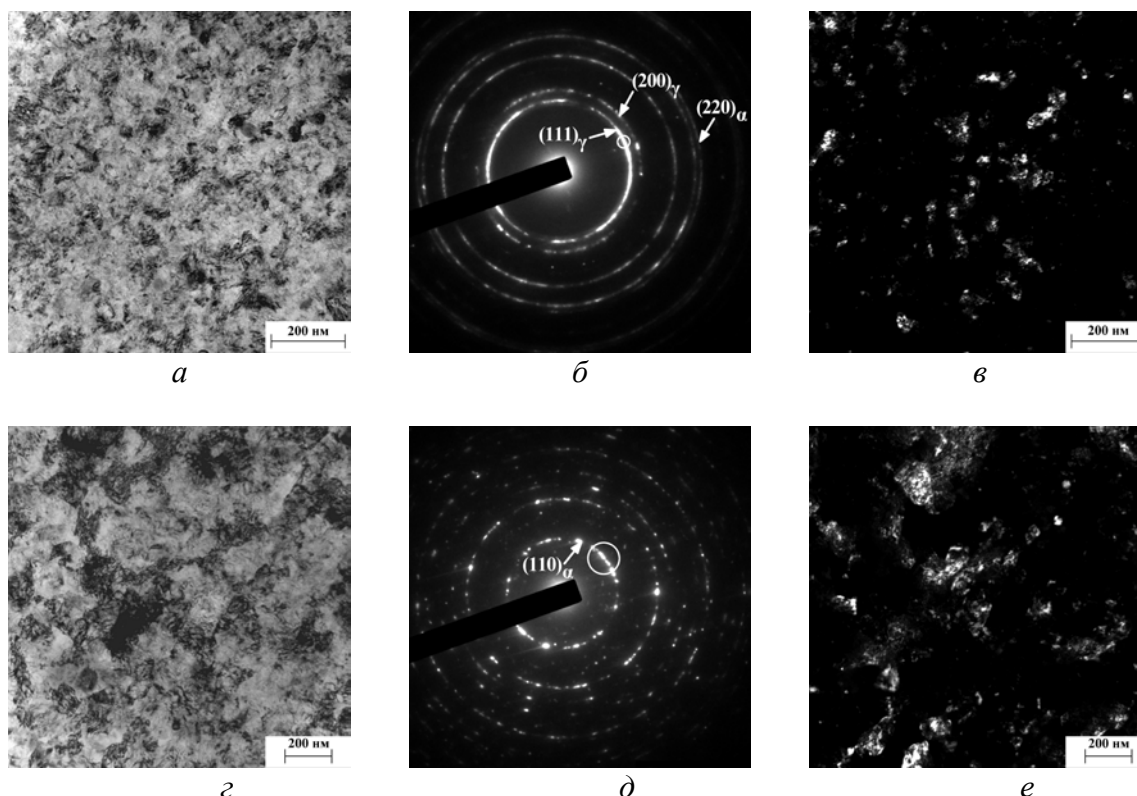


Рис. 3. Структура поверхностного слоя образца из стали 12X18H10T после фрикционной обработки (просвечивающая электронная микроскопия): a, z – светлопольные изображения; $б, д$ – дифракции; $в$ – темнопольное изображение в рефлексе $(111)\gamma$; $е$ – темнопольное изображение в рефлексе $(110)\alpha$

В условиях сухого трения скольжения у аустенитной стали, наноструктурированной фрикционной обработкой, обнаружен аномальный характер зависимости износа и коэффициента трения от пути трения (рис. 4, кривые 2). Во-первых, отсутствует характерный для закаленной стали период приработки с наибольшими уровнями износа и коэффициента трения. Во-вторых, у тонкого (несколько микрон) поверхностного слоя отмечаются минимальные значения интенсивности изнашивания и коэффициента трения (рис. 4 б, 5, кривые 2). При последовательном изнашивании упрочненного поверхностного слоя происходит рост указанных трибологических характеристик.

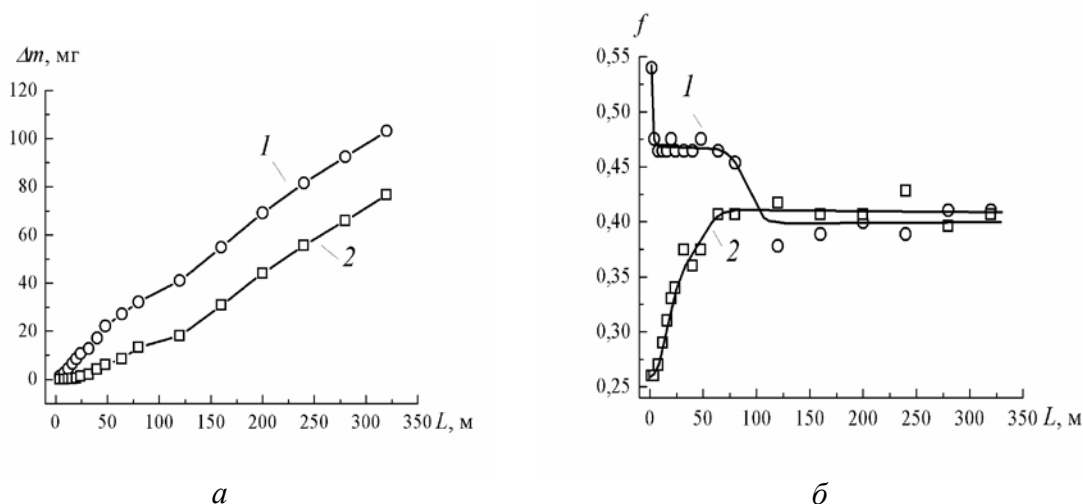


Рис. 4. Изменение потерь массы Δm (а) и коэффициента трения f (б) в зависимости от пути трения L при испытаниях на сухое трение скольжения по пластине из стали 45 образцов из стали 12X18H10T в исходном электрополированном состоянии (1) и после фрикционной обработки (2)

Также фрикционная обработка обеспечивает ускоренный (по сравнению с исходным состоянием) переход к установившемуся изнашиванию (см. рис. 4, 5). Таким образом, наноструктурирующая фрикционная обработка позволяет эффективно повышать трибологические свойства аустенитной стали на начальном этапе трения, когда у закаленной стали протекает период приработки, характеризующийся наибольшими скоростями износа и коэффициентами трения.

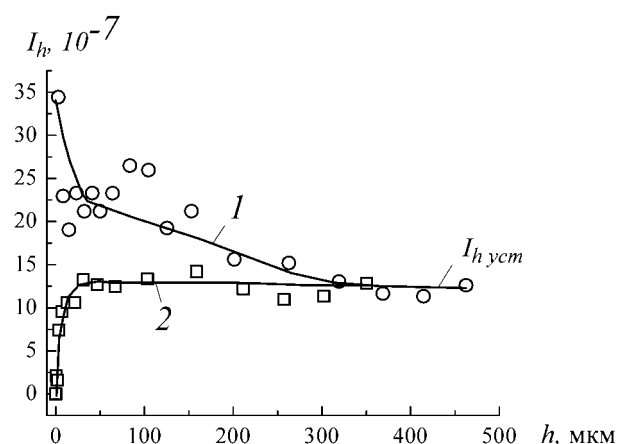


Рис. 5. Изменение интенсивности изнашивания I_h по глубине h поверхностного слоя стали 12X18H10T в исходном электрополированном состоянии (1) и после фрикционной обработки (2); $I_{h \text{ уст}}$ – интенсивность изнашивания в период установившегося изнашивания

Исследование поверхностей изнашивания показало, что на поверхности закаленной стали после испытаний на сухое трение скольжения интенсивно развиваются процессы схватывания (рис. 6, *а*). Упрочняющая фрикционная обработка эффективно ограничивает процессы схватывания, обеспечивая переход к пластическому отеснению (рис. 6, *б*), что обуславливает резкое повышение сопротивления адгезионному изнашиванию на начальном этапе трения.

По данным микроиндентирования установлено [9], что наноструктурирующая фрикционная обработка существенно повышает способность поверхности стали 12Х18Н10Т выдерживать контактные нагрузки без пластического деформирования и последующего разрушения, что приводит к ограничению процесса схватывания и смене основного механизма изнашивания метастабильной аустенитной стали в условиях сухого трения скольжения.

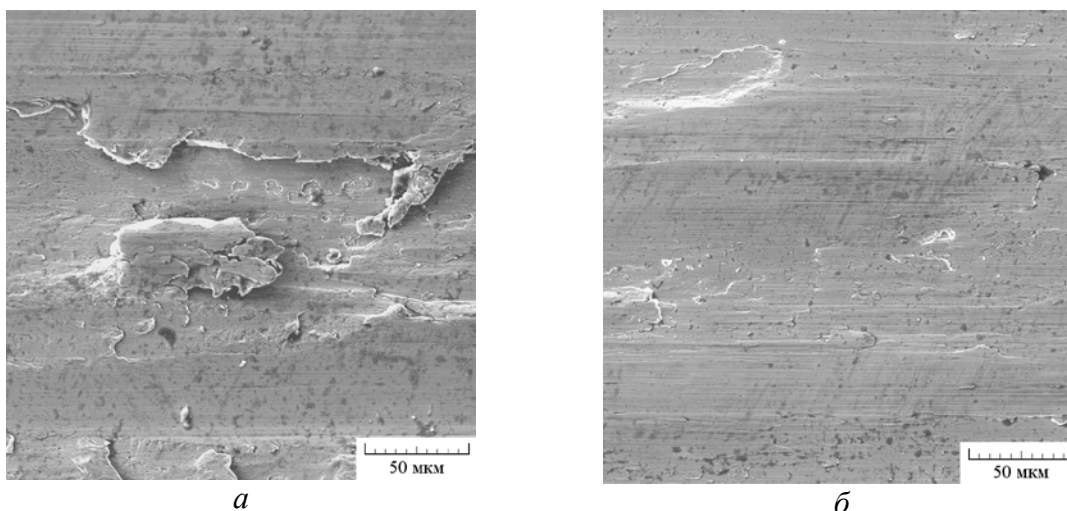


Рис. 6. Поверхности изнашивания образцов из стали 12Х18Н10Т в исходном состоянии (*а*) и после фрикционной обработки (*б*), испытанных на трение скольжения без смазки по пластине из стали 45

Заключение

Фрикционная обработка полусферическим индентором из синтетического алмаза в безокислительной среде аргона метастабильной аустенитной стали 12Х18Н10Т обеспечивает интенсивное деформационное упрочнение (710 HV_{0,025}) при общей глубине упроченного слоя ~450 мкм и высокое качество обрабатываемой поверхности ($R_a \approx 100$ нм) при отсутствии схватывания. Установлено формирование в поверхностном слое исследуемой стали при фрикционной обработке нанокристаллических и фрагментированных субмикрокристаллических мартенситно-аустенитных структур, содержащих ~70 об. % α' -мартенсита деформации.

В условиях сухого трения скольжения у аустенитной стали, наноструктурированной фрикционной обработкой, обнаружен аномальный характер зависимости износа и коэффициента трения от пути трения: отсутствие характерного для закаленной стали периода приработки с наибольшими уровнями износа и коэффициента трения; наличие у наноструктурированного слоя минимальных величин интенсивности изнашивания и коэффициента трения с последующим ростом значений указанных трибологических характеристик по мере изнашивания деформационно упрочненного слоя. Резкое повышение фрикционной обработкой сопротивления адгезионному изнашиванию на начальном этапе трения обусловлено ограничением развития

на наноструктурированной поверхности стали процессов схватывания и переходом к изнашиванию по механизму пластического оттеснения.

По данным микроиндентирования установлена повышенная способность наноструктурированного слоя стали 12X18H10T деформироваться под действием контактного механического воздействия преимущественно в упругой области без пластического деформирования.

Авторы выражают благодарность за участие в экспериментах к.т.н. Юровских А.С. и к.т.н. Осинцевой А.Л.

Работа выполнена по теме «Структура» № 01201463331 (проект № 15-9-12-45) при поддержке РФФИ (проект № 15-08-07947). Трибологические и микромеханические испытания, электронная сканирующая микроскопия и профилометрия выполнены в ЦКП «Пластометрия» ИМАШ УрО РАН. Электронная просвечивающая микроскопия реализована на оборудовании Лаборатории структурных методов анализа материалов и наноматериалов ЦКП УрФУ.

Список литературы

1. Sun Y. Sliding wear behavior of surface mechanical attrition treated AISI 304 stainless steel // Tribology International. – 2013 (57). – P. 67-75.
2. Lee H., Kim D., Jung J., Pyoun Y., Shin K. Influence of peening on corrosion properties of AISI 304 stainless steel // Corrosion science. – 2009 (51). – P. 2826-2830.
3. Бараз В.Р., Картак Б.Р., Минеева О.Н. Особенности фрикционного упрочнения аустенитной стали с нестабильной фазой // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2010. – № 10. – С. 20-22.
4. Hajian M., Abdollah-zadeh A., Rezaei-Nejad S.S., Assadi H., Hadavi S.M.M., Chung K., Shokouhimehr M. Improvement in cavitation erosion resistance of AISI 316L stainless steel by friction stir processing // Applied Surface Science. – 2014 (308), – P. 184-192.
5. Makarov A.V., Savrai R.A., Pozdejeva N.A., Smirnov S.V., Vichuzhanin D.I., Korshunov L.G., Malygina I.Yu. Effect of hardening friction treatment with hard-alloy indenter on microstructure, mechanical properties, and deformation and fracture features of constructional steel under static and cyclic tension // Surface and Coatings Technology. – 2010. – V. 205 – Is. 3. – P. 841-852.
6. Макаров А.В., Поздеева Н.А., Саврай Р.А., Юровских А.С., Малыгина И.Ю. Повышение износостойкости закаленной конструкционной стали наноструктурирующей фрикционной обработкой // Трение и износ. – 2012. – Т. 33. – № 6. – С. 444-455.
7. Wang X.Y., Li D.Y. Mechanical, electrochemical and tribological properties of nanocrystalline surface of 304 stainless steel // Wear. – 2003 (255). – №7-12. – P. 836-845.
8. Hashemi B., Rezaee Yazdi M., Azar V. The wear and corrosion resistance of shot peened–nitrided 316L austenitic stainless steel // Materials and Design. – 2011. – V. 32. – P. 3287-3292.
9. Макаров А.В., Скорынина П.А., Осинцева А.Л., Юровских А.С., Саврай Р.А. Повышение трибологических свойств аустенитной стали 12X18H10T наноструктурирующей фрикционной обработкой // Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты. – 2015. – № 4 (69) (в печати).

СТРУКТУРНЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ В БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ АМОРФИЗУЮЩИХСЯ СПЛАВАХ $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ и $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$

Куликова Т.В., Першина А.А., Быков В.А., Эстемирова С.Х.,
Филиппов В.В., Ягодин Д.А., Шуняев К.Ю.

*Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия,
aleaill@mail.ru*

Введение

Система Cu-Zr обладает уникальной стеклообразующей способностью и поэтому является основой для создания объемоаморфных металлических сплавов [1-3]. Бинарный сплав $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, помимо образования объемоаморфных образцов, демонстрирует эффекты памяти формы за счет формирования метастабильных мартенситных фаз [10]. Известно, что малые добавки алюминия в систему Cu-Zr не только повышают стеклообразующую способность, но и улучшают механические свойства сплава [4-7]. В связи с этим является интересным исследовать влияние алюминия на указанные выше свойства сплава $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$. Ранее было показано, что сплав $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ обладает наибольшей аморфизующей способностью среди систем $\text{Cu}_{50-x}\text{Zr}_{50-x}\text{Al}_{2x}$ [6,11]. В этой связи представляется интересным сравнить особенности протекания мартенситных превращений, аморфизующую способность и кинетику кристаллизации бинарного сплава $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ и тройной системы $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$.

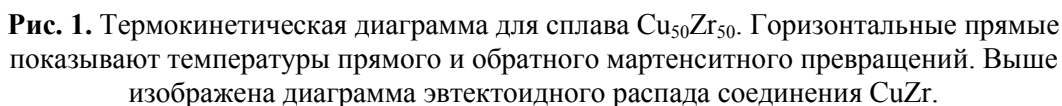
Материал и методики исследований

Для синтеза образца были использованы алюминий марки ЧДА (99,95 мас.%), иодидный цирконий (99,86 мас.%) и медь марки М01 (99,9 мас.%). Образцы составов $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ и $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ были получены двумя способами: путем дуговой плавки в атмосфере очищенного гелия (скорость охлаждения около 200 град/сек) и путем вакуумного литья (скорость охлаждения около 1000 град/сек).

Термический анализ проведен на приборе синхронного термического анализа STA 409 Luxx NETZSCH. Рентгенофазовый (РФА) и рентгеноструктурный (РСА) анализы сплавов выполнены на дифрактометре Shimadzu XRD-7000. Дилатометрические исследования проводились на приборе NETZSCH DIL 402 C. Электросопротивление измерялось четырехконтактным методом на вибрационном магнитометре VSM CFS-9T Cryogenic Ltd.

Результаты и их обсуждение

Результаты ДСК показали, что при охлаждении состава $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ со скоростью больше критической (около 7 К/мин), кубическая "аустенитная" фаза CuZr B2 при $T_{A \rightarrow M} = 473$ К переходит в моноклинную мартенситную фазу B19' со структурой $\text{P2}_1/\text{m}$ (либо смесь двух мартенситных фаз B19' и Cm). При последующем нагреве, обратный переход мартенсит-аустенит происходит при более высокой температуре $T_{M \rightarrow A} = 523$ К, т. е. наблюдается гистерезис (рис. 1). Температуры переходов и структура моноклинных фаз согласуются с полученными ранее другими авторами [10,15]. Новым результатом является определение критической скорости охлаждения для мартенситного превращения.



109

Данная гипотеза была косвенно подтверждена путем дилатометрических измерений. На рис. 3 изображен набор политерм теплового расширения $\alpha_L = dL/L_0$, полученных в различных термических условиях. На температурной зависимости α_L для исходного аморфного образца (синяя кривая) наблюдается перегиб, соответствующий температуре стеклования T_g и последующий пик, соответствующий кристаллизации переохлажденной жидкости; мартенситного перехода не наблюдается. Нагрев образца сразу после отжига (зеленая кривая) не выявил мартенситного перехода, однако предварительная выдержка при комнатной температуре приводит к появлению слабого скачка α_L (см. вставку), связанного с разрушением мартенситной фазы. Эффект является слабым, поскольку доля мартенситной фазы, образовавшейся в изотермических условиях, довольно мала. Кривая $\alpha_L(T)$ образца, брошенного в жидкий азот (рис. 3, красная кривая), имеет перегиб, соответствующий мартенситному переходу, который ярко выражен, поскольку в данном случае речь идет о "классическом" мартенситном превращении, происходящем в режиме быстрого охлаждения сплава.

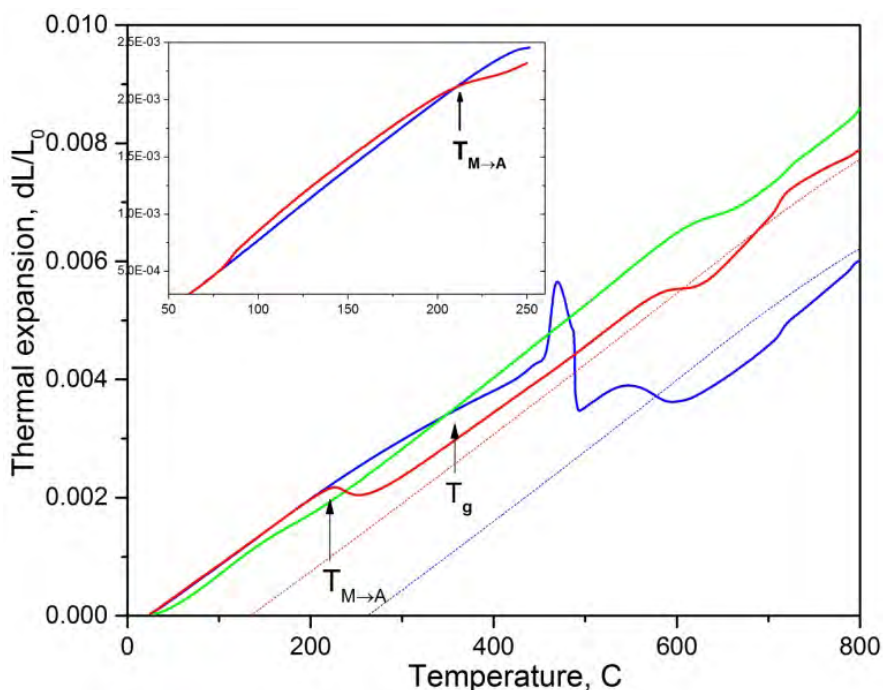


Рис. 3. Дилатометрические кривые для образцов $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$, полученных при различной термовременной обработке.

Присутствие изотермического мартенситного превращения подтверждается данными РФА (рис. 4); на рентгенограммах отожженного образца, выдержанного при комнатной температуре наблюдаются пики, соответствующие моноклинной мартенситной фазе.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что температура мартенситного перехода для тройной системы значительно (более чем на 200 град) понижается в сравнении с двойной системой Cu-Zr . Отметим, что похожий эффект наблюдается и для других тройных систем, например, Cu-Zr-Ti [16]. Факт наличия мартенситного перехода при комнатной температуре является интересным и потенциально важным для практического применения исследуемого сплава.

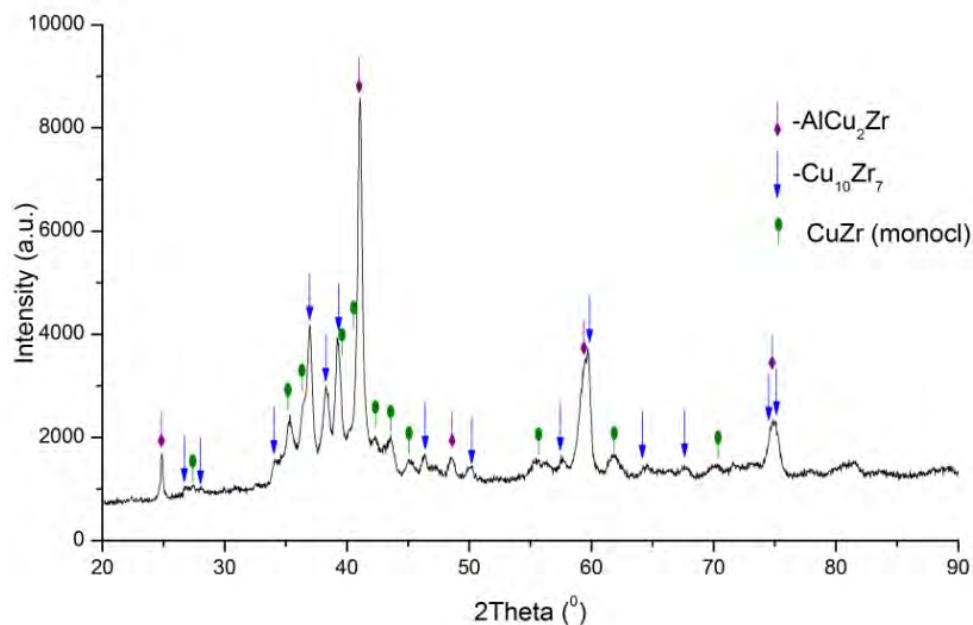


Рис. 4. Рентгенограмма для отожженного образца $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$, выдержанного при комнатной температуре.

Было проведено сравнение структуры и процесса кристаллизации для образцов, полученных разными способами: образцов, полученных методом дуговой плавки (as-cast), и образцов, полученных методом вакуумного литья. На рис. 5, а представлена рентгенограмма для образца $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, полученного путем дуговой плавки. Наблюдается заметное уширение пиков, связанное с наличием дефектов упаковки и остаточных напряжений из-за большой доли мартенситной фазы, однако образец не является аморфным.

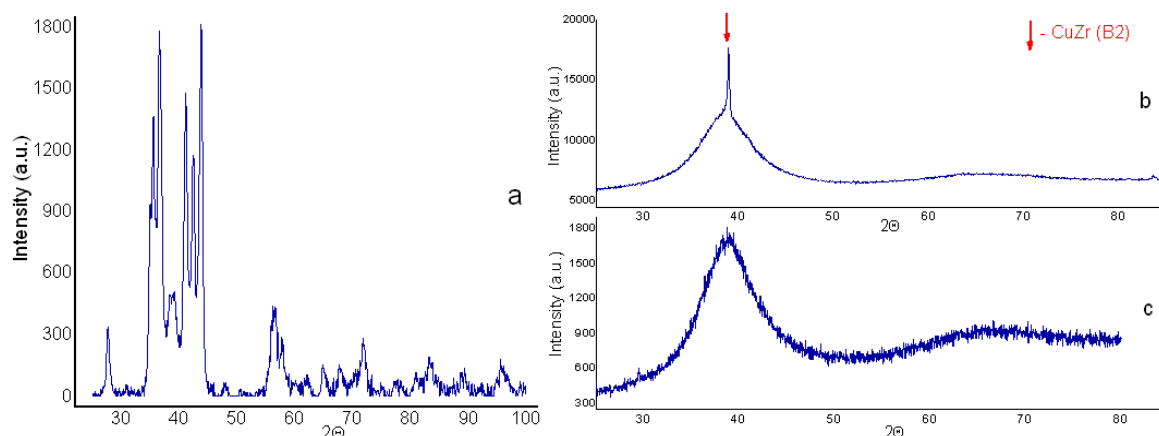


Рис. 5. Рентгенограммы для образцов: $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ полученных путем дуговой плавки (a, b), $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ полученного путем вакуумного литья (c)

Сравнение ДСК кривых (рис. 6, a) для образцов $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, полученных разными способами, подтверждает отсутствие аморфной фазы в образце, полученном путем дуговой плавки. В as-cast образце при $T = 523$ К наблюдается аустенитный переход, далее эвтектидный распад кубической фазы CuZr при $T = 870$ К, после ее же

образование при $T = 1000$ К в соответствии с фазовой диаграммой. На ДСК кривой для образца, полученного путем вакуумного литья наблюдается скачок, соответствующий температуре стеклования $T_g = 650$ К и два пика при $T_1 = 710$ К и $T_2 = 750$ К, соответствующие эвтектоидному распаду. Сложная структура эвтектоидного превращения связана с существенно различной скоростью образования фаз $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ и CuZr_2 [17].

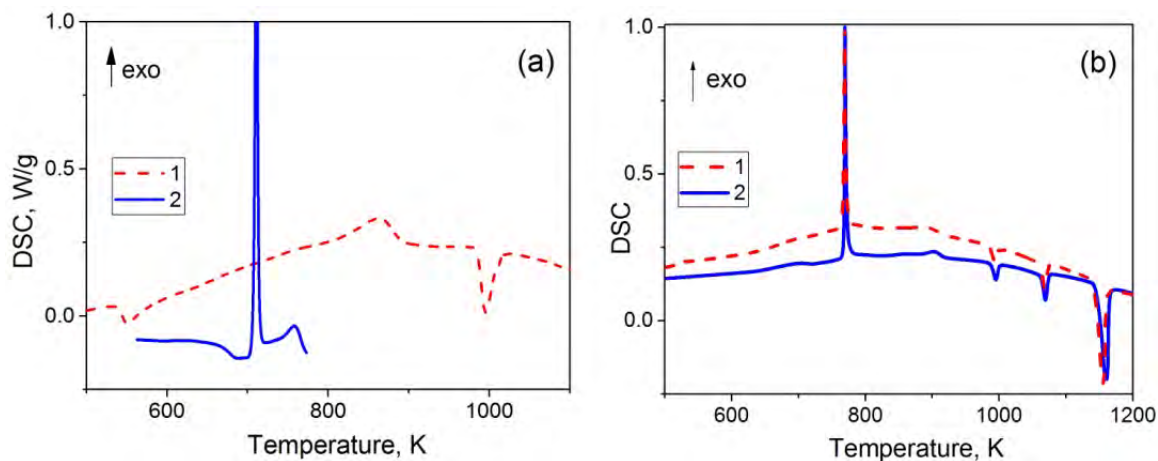


Рис. 6. ДСК кривые для образцов $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ (a) и $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ (b), полученных: путем дуговой плавки – красные пунктирные кривые и вакуумного литья – синие сплошные кривые.

На рис. 5b,c представлены рентгенограммы для образцов $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$. В образце, полученном путем дуговой плавки, присутствует большая доля аморфной фазы, а также есть пики кристаллической фазы CuZr B2 . Образец, полученный путем вакуумного литья, рентгеноаморфен.

Для образцов $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$, полученных разными способами, ДСК кривые аналогичны (рис. 6b); наблюдается лишь небольшое смещение температур переходов. Таким образом, можно сделать вывод о том, что данные ДСК согласуются с результатами дифракционных измерений.

Для исследования механизма и кинетических параметров кристаллизации образцов $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ были проведены ДСК измерения в интервале от 25°C до 550°C на разных скоростях нагрева: 2, 4 и 8 К/мин (рис. 7). При измерении с низкой скоростью нагрева, пик кристаллизации является двойным, а значит кристаллизация тройного сплава $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ идет в две стадии, которые накладываются друг на друга. Данный результат не был отмечен другими авторами, несмотря на большое число ДСК исследований данного сплава. Это связано либо с проведением измерений при слишком больших скоростях нагрева, либо с отсутствием детального изучения пиков на ДСК кривых. При быстром нагреве (порядка 40 К/мин) фазовый переход кинетически подавлен и соответствующий ДСК-сигнал не фиксируется [6,11]. Имеются данные об измерениях, проведенных с меньшими скоростями нагрева [20-22], однако авторы данных исследований ставили перед собой другие задачи и раздваивания пика на ДСК кривой не было замечено. В литературе [11-14] кристаллизация тройных сплавов Cu-Zr-Al , близких по составу к исследуемому, представлена как одностадийный процесс. Кристаллизация аморфного сплава описывается изоконверсионными методами (анализ без предположения о кинетической модели), например: Киссенжера [9,12-14] и Озава-Флинн-Уолла [12].

Нужно отметить, что для бинарного аморфного сплава состава $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ процесс кристаллизации идет в одну стадию, что показано в работе [9]. Отличие процесса

кристаллизации бинарного сплава $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ от тройного $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ заключается в наличии двойного пика в температурном интервале 730–790 К.

При описании многостадийных процессов для нескольких одновременно протекающих стадий кристаллизации изоконверсионные методы кинетического анализа не могут дать точного значения для каждой из стадий, а только одно (промежуточное) значение для каждой степени превращения [17-18].

По этой причине, для выяснения природы двойного пика на основе полученных результатов ДСК и РФА, нами проведен кинетический анализ с применением многовариантной нелинейной регрессии на базе программного обеспечения Thermokinetics Netzsch-Gerätebau GmbH (Германия). В рамках данного метода строится кинетическая модель совокупности реакций, происходящих в системе. В нашем случае, оптимальной моделью, описывающей поведение ДСК кривых, является последовательная реакция вида: $A \rightarrow B \rightarrow C$.

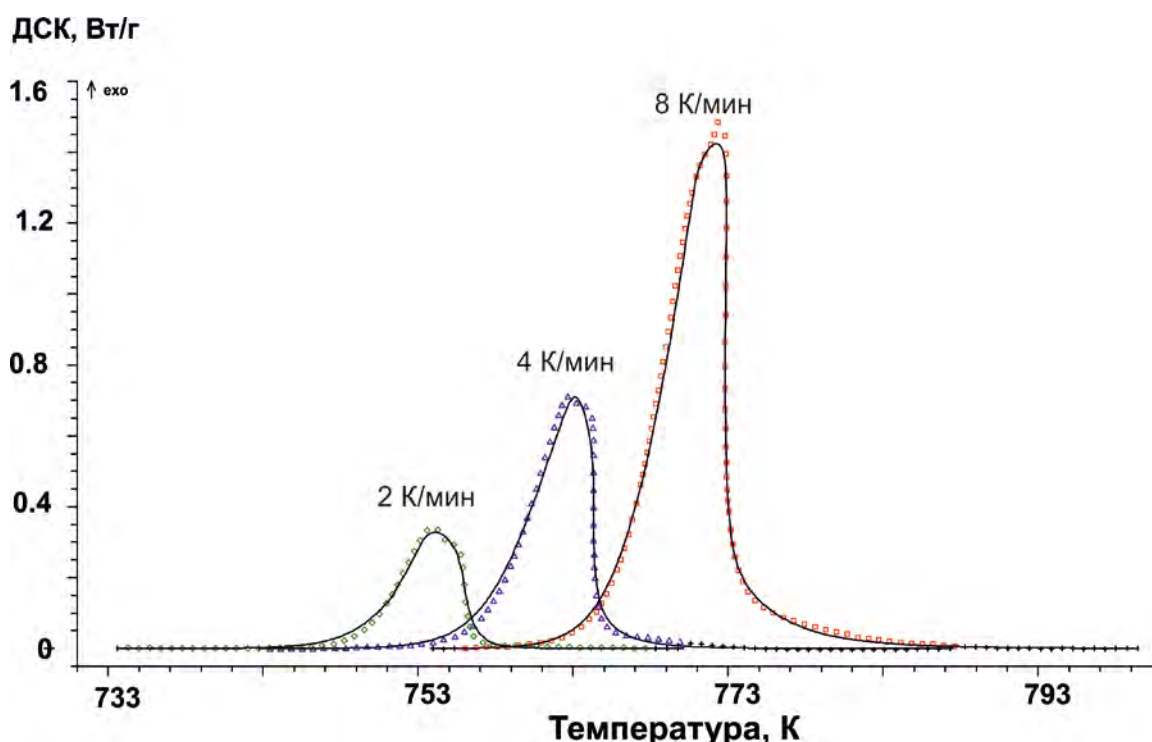


Рис. 7. Первый пик на ДСК кривой для образца $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ при различных скоростях нагрева. Сплошные линии – эксперимент, точки – результат кинетического анализа.

Для образца, полученного путем дуговой плавки, первая стадия описывается уравнением Авраамии-Ерофеева, т.е. это реакция зародышеобразования. Далее проходит реакция n -го порядка, предположительно описывающая образование, некоторой тройной фазы. Для образца, полученного путем вакуумного литья первая стадия – реакция с автокатализом, что объясняется тем, что изначально в аморфной матрице наблюдалась кристаллическая фаза, которая и являлась катализатором перехода $A \rightarrow B$.

Для выяснения фаз, участвующих в указанных реакциях, был проведен рентгенофазовый анализ образца, нагретого и отожженного при температуре, соответствующей двойному пику. Согласно РФА, структура данного образца состоит из двух фаз: $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ и некоторой тройной фазы. Таким образом, рабочая гипотеза

состоит в том, что реакция $A \rightarrow B$ соответствует образованию метастабильного тройного соединения, а реакция $B \rightarrow C$ - образованию фазы $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$.

Выводы

Обнаружено, что добавление алюминия в бинарный сплав $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ существенно понижает температуру мартенситного перехода. В тройном сплаве $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ эта температура равна 275 К, что приводит к возможности протекания изотермического мартенситного превращения при комнатной температуре. Показано, что высокая стеклообразующая способность тройной системы $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ позволяет получать объемоаморфные образцы при скорости охлаждения порядка 200 К/с, достигаемой при сплавлении в дуговой печи. Структура и термическая стабильность образцов, полученных разными способами, близки. Обнаружено, что кристаллизация объемоаморфного сплава $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ протекает в две стадии: первая стадия соответствует образованию метастабильного тройного соединения, которое затем распадается с образованием стабильной фазы $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (№ проекта 14-13-00676).

Список литературы

1. A.Inoue, Acta Mater, 2000, V. 48, p. 279 - 306.
2. Inoue, W. Zhang, Mater Trans, 2004, V. 45, p. 584 - 587.
3. C.Y. Son, C.K. Kim, S.Y. Shin, S. Lee, Mater. Sci. Eng., 2009, V. 508, 15 - 22.
4. F. Lu, L. T. Kong, Z. Jiang, et al., J. Mater. Sci., 2014, V. 49, p. 496 - 503.
5. Wang, H. Tan, Y. Li, Acta Mater., 2005, V. 53, p. 2969 - 2979.
6. Q. Zhang, W. Zhang, G. Xie, A. Inoue, Mater. Trans., 2007, V. 48, No. 7, 1626.
7. J. Das, S. Pauly, C. Duhamel et al., J. Mater. Res., 2007, V. 22, p.326 - 333.
8. J. Das, M. B. Tang, K. B. Kim, et al., Phys. Rev. Lett., 2005, V. 94, p. 205 - 501.
9. S. Pauly, J. Das, N. Mattern, et al., Intermetallics, 2009, V. 17, p. 453 - 462.
10. Y. N. Koval, G.S. Firstov, A.V. Kotko, Scripta Metall. Mater., 1992, V. 27, 1611.
11. Q. Zhang, W. Zhang, A. Inoue, Mater. Sci. Forum, 2007, V. 561-565, p 1333 - 1336.
12. C. Hu, G. Li, Y. Shi, Appl. Mech. Mater., 2011, V. 99 - 100, p. 1052 - 1058.
13. X. C. Lu, H. Y. Li, J. Therm. Anal. Calorim., 2014, No. 115, p. 1089 - 1097.
14. R. Fernandez, W. Carrasco, A. Zuñiga, 2010, No. 356, p. 1665 – 1669.
15. E. M. Carvalho, I. R. Harris, J. Mater. Sci., 1980, V. 15, p. 1224 - 1230.
16. K. K. Song, D. Y. Wu, S. Pauly, et al., Intermetallics, 2015, V. 67, p. 177 - 184.
17. S. Zhang, T. Ichitsubo, Y. Yokoyama, et al., 2009, V. 50, No. 6, p. 1340 - 1345.
18. V. Raghavan, J. Phase Eq. Diff., 2011, V. 32, No. 5, p. 452 - 454.
19. V. A. Bykov, T. V. Kulikova, D. A. Yagodin, V. V. Filippov, K. Yu. Shunyaev, Phys. Met. Metallog., 2015, V. 116, No. 11, p. 1067 - 1072.
20. T. L. Cheung, C. H. Shek, J. Alloys Compd., 2007, V. 434 - 435, p. 71 - 74.
21. Y. Wu, H. Wang, H. H. Wu, et al., Acta Mater., 2011, V. 59, p. 2928 - 2936.
22. C. Liu, E. Pineda, D. Crespo, 2015, V. 643, Supplement 1, p. S17 - S21.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ХАРАКТЕР РАЗРУШЕНИЯ СТАЛИ X17H13M3, ПОДВЕРГНУТОЙ ИОННОМУ АЗОТИРОВАНИЮ

Москвина В.А.¹, Астафурова Е.Г.², Рамазанов К.Н.³

¹НИИ Томский политехнический университет, Томск, Россия

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

³Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа, Россия
valya_moskvina@mail.ru

Изучали механические и пластические свойства аустенитной нержавеющей стали после термомеханической обработки по разным режимам и низкотемпературного ионного азотирования. Азотирование способствует поверхностному упрочнению и снижает пластические свойства стали, что обусловлено образованием хрупкого поверхностного слоя на образцах.

Методами сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, микроиндентирования и одноосного растяжения изучали влияние термомеханической обработки на структуру, механические свойства и характер разрушения аустенитной нержавеющей стали, подвергнутой ионному азотированию.

В качестве объекта исследования была выбрана аустенитная сталь Fe–17Cr–13Ni–1.7Mn–2.7Mo–0.5Si–0.01C мас.% (X17H13M3). Сталь была подвергнута термомеханической обработке по следующим режимам: режим 1 – прокатка до степени осадки 80%, режим 2 – прокатка до 80% и отжиг при температуре 600°C (2 ч.), режим 3 – прокатка до 80% и отжиг при 900°C (2 мин.), режим 4 – прокатка до 80% и отжиг при 1000°C (7 мин.) и режим 5 – прокатка до 40% и отжиг при 1050°C (5 ч.). После термической обработки образцы закаливали в воду. Отжики по режимам 3,4,5 были проведены для получения разного размера зерна (рис. 1 в–д). Температура отжига при режиме 2 была выбрана немного выше температуры азотирования, таким образом, чтобы при сопоставлении режимов 1 и 2 можно было исключить влияние нагрева во время азотирования на особенности структуры образца.

После термомеханических обработок из заготовок вырезали образцы в форме двойных лопаток с размерами рабочей части 1.7x2.7x18 мм. После шлифовки и электролитической полировки стальные лопатки подвергали ионному азотированию при температуре 540°C (12 ч.). В качестве рабочего газа использовали смесь аргона, азота и ацетилена (Ar 70%, N₂ 25%, C₂H₂ 5%). После азотирования стальные образцы подвергали одноосному растяжению при комнатной температуре с относительной скоростью деформации $4.6 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

На рисунке 1 представлены электронно-микроскопические (а–г) и оптическое (д) изображения структуры образцов стали, обработанных по режимам 1–5. Прокатка (режим 1) и отжиг (режим 2) способствуют формированию разориентированной зеренно-субзеренной структуры субмикронного масштаба. Режимы 3–5 обеспечивают формирование равновесной зеренной структуры с разным размером зерна: 3 мкм (режим 3), 7 мкм (режим 4) и 70 мкм (режим 5).

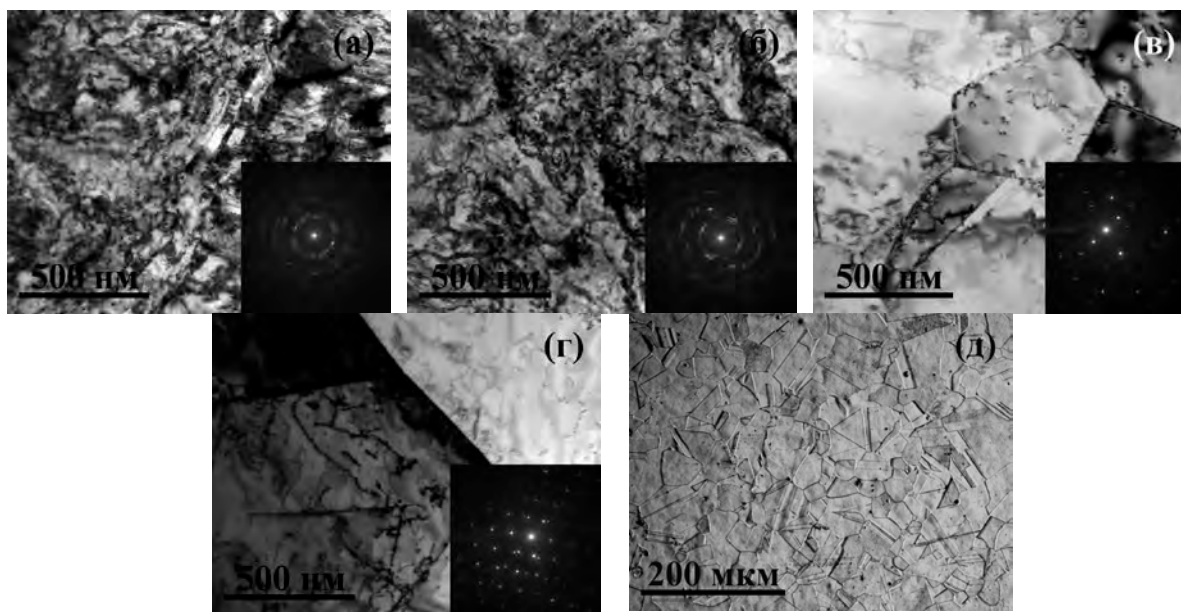


Рис. 1. Электронно-микроскопические (а–с) и металлографическое (д) изображения структуры стали X17H13M3 в исходных состояниях: изображения а–д соответствуют режимам 1–5.

Кривые течения для исходных состояний образцов стали X17H13M3 в зависимости от режимов обработки приведены на рисунке 2а.

Прокатка способствовала формированию высокопрочного состояния (рис. 2 а, кривая 1) с низкой пластичностью. Отжиг при температуре 600°C способствует релаксации структуры после прокатки до 80%, приводит к уменьшению прочностных свойств, но они по-прежнему имеют высокие значения, как и после обработки по режиму 1 (рис. 2 а, кривые 1–2, табл. 1). Анализ кривых течения в исходных состояниях (до азотирования) показывает, что с увеличением размера зерна (обработки 3–5) происходит уменьшение предела текучести и прочности, а также увеличение пластичности образцов (рис. 2 а, кривые 3–5, табл. 1).

В исходных состояниях (до азотирования) характер излома стали вязкий, ямочный. В образцах, подготовленных по режимам 1 и 2, деформация проходит локализовано. Пластическая деформация образцов стали, подготовленных по режимам 3–5, реализуется однородно по всей рабочей части образцов, а разрушение происходит с образованием шейки. Величина сужения в шейке уменьшается с ростом размера зерна (табл. 1).

Ионное азотирование способствует поверхностному упрочнению образцов, формированию хрупкого слоя на поверхности стальных лопаток (рис. 3 а–в). В присутствии азотированного слоя образцы деформируются вязко (матрица), а поверхностный азотированный слой разрушается хрупко – сколом. Толщина азотированного слоя, определенная по электронно – микроскопическим изображениям, составила 14–26 мкм.

Характер разрушения матрицы – ямочный излом. Между хрупким азотированным слоем, который разрушается сколом, и матрицей, наблюдали формирование переходной зоны. Разрушение в этой зоне происходит хрупко, но характер излома заметно отличается от разрушения в азотированном слое. Как правило, такую переходную зону связывают с областями под азотированным слоем, для которых характерно твердорастворное упрочнение аустенита азотом [1]. Толщина переходной зоны различается в образцах, подготовленных по разным режимам. Для режимов 1 и 2

она составляет ≈ 10 мкм и увеличивается до ≈ 100 мкм в образцах, подготовленных по режимам 3–5 (рис. 3 а–в).

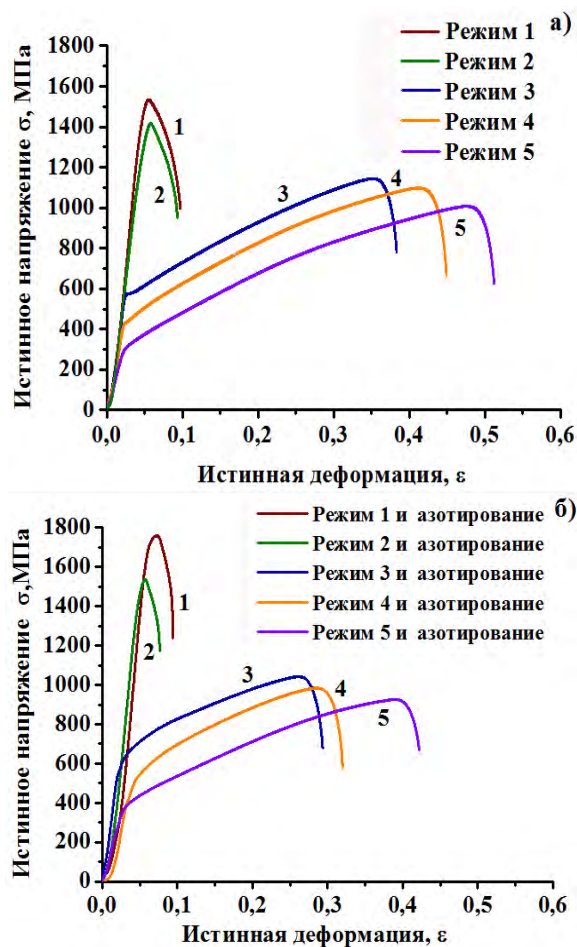


Рис. 2. Кривые течения стали X17H13M3 в исходном состоянии (а) и после азотирования (б)

Таблица 1. Характеристики стали X17H13M3 до и после азотирования

Вид обработки	$\sigma_{0.2}$, МПа	$\Delta\sigma_{0.2}^*$	$\sigma_{в}$, МПа	δ , %	k_{δ}^{**}	Сужение в шейке образца (S/S ₀)
Режим 1	1281	0.17	1447	6,6	0.04	0.52
Режим 1 и азотирование	1498		1618	6,3		0.76
Режим 2	1429	0.04	1531	6,4	0.09	0.58
Режим 2 и азотирование	1492		1580	5,8		0.82
Режим 3	572	-0.003	1142	36,1	0.27	0.57
Режим 3 и азотирование	570		1035	26,3		0.70
Режим 4	449	-0.03	1120	43,5	0.20	0.45
Режим 4 и азотирование	433		1058	34,8		0.48
Режим 5	289	-0.007	988	45,7	0.08	0.46
Режим 5 и азотирование	287		950	41,8		0.53
* $\Delta\sigma_{0.2} = (\sigma_{0.2(N)} - \sigma_{0.2}) / \sigma_{0.2}$; N – указывает на состояния с азотированным слоем;						
** $k_{\delta} = (\delta - \delta_N) / \delta$ – коэффициент охрупчивания.						

Поверхностный слой растрескивается с самого начала деформации (режимы 1–2), формируются грубые поперечные трещины (рис. 4 а–д). В образцах, обработанных по режимам 3–5, процесс растрескивания и фрагментации поверхности образцов сопровождает весь процесс пластического течения. Поскольку, образцы, обработанные по режимам 3–5, характеризуются высокой степенью пластической деформации, растрескивание азотированного слоя в них происходит интенсивнее, чем в образцах, подготовленных по режимам 1 и 2, в которых степень пластической деформации меньше.

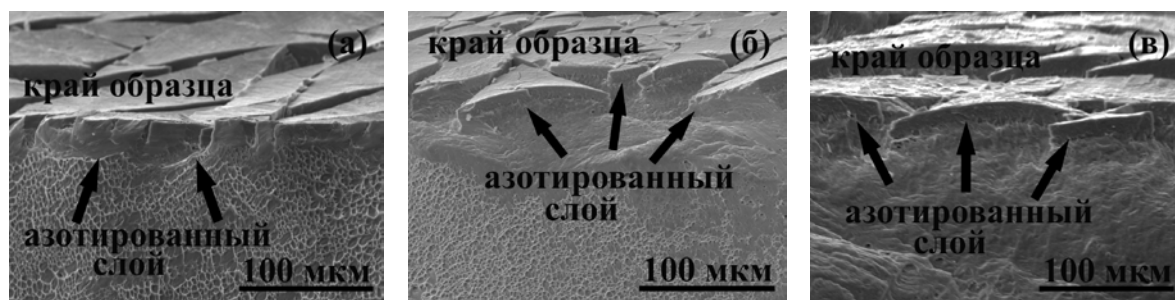


Рис. 3. Изображения поверхности излома азотированной стали после растяжения:
а – термомеханической обработки по режиму 1; б – по режиму 3;
в – по режиму 4.

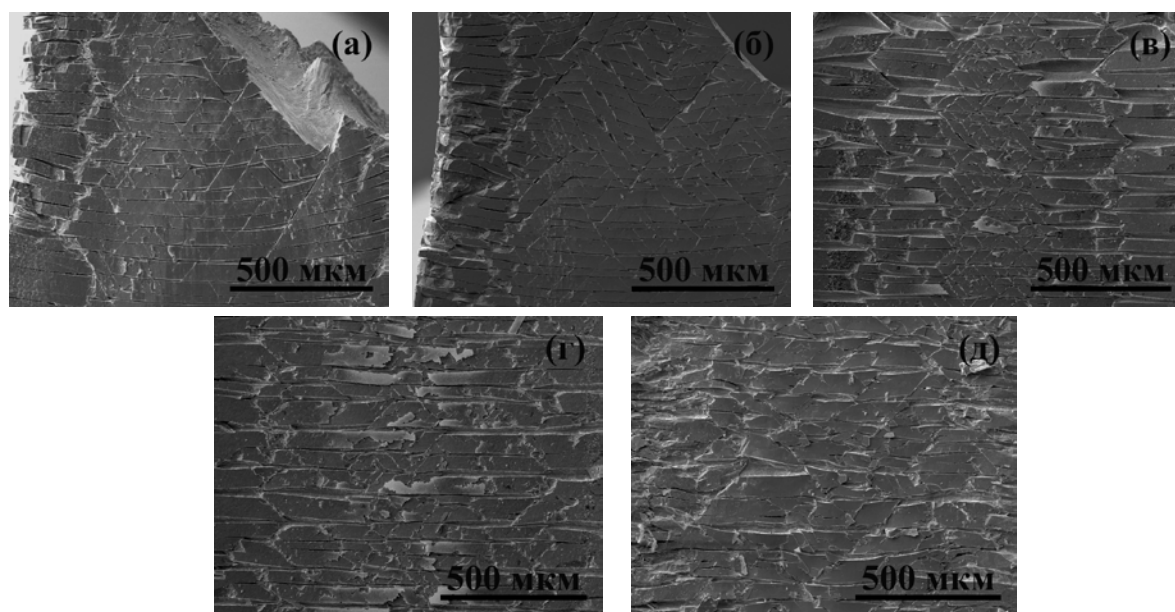


Рис. 4. Изображения боковой поверхности разрушенных образцов стали X17H13M3 после термомеханических обработок 1–5 (а–д соответственно), ионного азотирования и растяжения

Ионное азотирование образцов, обработанных по режимам 1 и 2 вызывает их упрочнение (табл. 1, рис. 2). Пределы текучести и прочности увеличиваются (табл. 1). Это особенно характерно для образцов, деформированных по режиму 1. Величины $\Delta\sigma_{0.2}$ для режимов 1 и 2 составляют 0.17 и 0.04 соответственно. То есть с уменьшением плотности деформационных дефектов (при отжигах) эффект упрочнения при азотировании становится меньше. Для режимов 3–5 наблюдается, напротив,

уменьшение предела текучести. Характер кривых течения изменяется слабо при азотировании, но заметно уменьшение величины удлинения образцов до разрушения по сравнению с исходным состоянием (рис. 2 б). В таблице 1 приведены данные по величине охрупчивания образцов стали, обработанных по разным режимам при ионном азотировании. Максимальное охрупчивание при азотировании происходит в образцах, обработанных по режиму 3, то есть в образцах с наименьшим размером зерна. С увеличением размера зерна коэффициент охрупчивания уменьшается (табл. 1). Также коэффициент k_δ уменьшается в образцах, обработанных по режимам 1 и 2. То есть дальнейшее измельчение структуры (формирование субмикронной зеренно – субзеренной структуры с высокой плотностью дефектов) не приводит к охрупчиванию образцов при ионном азотировании.

Таким образом, ионное азотирование способствует изменению прочностных характеристик, снижает пластические свойства стали X17H13M3, что обусловлено образованием хрупкого поверхностного слоя на образцах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 15-38-50921).

Авторы работы выражают благодарности Будилову В.В., Майер Г.Г. и Мельникову Е.В. за помощь в проведении экспериментальных исследований.

Список литературы

1. Будилов В.В., Рамазанов К.Н. Технология ионного азотирования ГТД в тлеющем разряде с полым катодом. // Вестник Угату. – 2008. – т. 10. – № 1. – с. 82 – 86.

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ОБЪЕМНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КУБИЧЕСКОГО КАРБИДА ВОЛЬФРАМА WC_{1-x} ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Шатрова К.Н., Сивков А.А.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, Россия,
shatrova.xiusha@yandex.ru*

В работе показана возможность получения покрытия на основе кубической фазы карбида вольфрама WC_{1-x} прямым плазмодинамическим методом с помощью коаксиального магнитоплазменного ускорителя. В полученном покрытии кубический карбид вольфрама со стехиометрией $WC_{0,73}$ имеет постоянную решетки 4,2399 Å и ОКР, равные 26 нм. Также в процессе синтеза был получен ультрадисперсный порошок карбида вольфрама $WC_{0,68}$ с параметром решетки 4,2325 Å и ОКР, составляющими 34 нм.

Введение

Карбиды вольфрама играют важную роль в промышленности благодаря высокой температуре плавления (2800 °С), высокой твердости по Викерсу (22 ГПа), высокому модулю Юнга (696 ГПа), высокой вязкости разрушения (28 МПа·м^{1/2}), низкому коэффициенту теплового расширения (5,2 К⁻¹) и хорошей износостойкостью в широком температурном диапазоне [1]. Из них изготавливают огнеупорную метал-

локерамику, которая отличается хорошей химической и термической стабильностью и сочетает в себе высокую твердость, хорошую износостойкость и стойкость к окислению. Поэтому карбиды вольфрама широко используются в промышленности для создания режущих инструментов, износостойких материалов, инструментов для бурения и сверления [2-5]. Также в последнее время особое внимание уделяется электрокаталитическим свойствам карбидов вольфрама, т.к. они могут выступать в качестве подложки для платинового катализатора, что позволит снизить стоимость топливных элементов и повысить их эффективность [6-8].

Известно, что WC является доминирующей стабильной фазой среди карбидов вольфрама. Тем не менее, существуют еще две фазы W_2C и WC_{1-x} , причем кубическая фаза WC_{1-x} менее стабильна по сравнению с WC и W_2C . Курлов и Гусев [9] считают, что фаза WC_{1-x} может быть стабильна только при температурах выше 2516 °C (в температурном интервале 2516-2785 °C) в соответствии с фазовой диаграммой W–C. Zhang и др. [10] полагают, что кубическая фаза может существовать при комнатной температуре при ультрабыстром охлаждении расплава карбида вольфрама со скоростью 10^8 - 10^{11} К/с. Таким образом, на настоящий момент не были достаточно изучены физические и химические свойства кубической фазы WC_{1-x} в связи с отсутствием традиционного метода ее получения. Согласно недавнему теоретическому анализу [11] плотность состояний вблизи уровней Ферми фазы WC_{1-x} в 2 раза больше, чем у W_2C и в 6 раз больше, чем у WC. Это дает основания утверждать, что WC_{1-x} может быть наиболее активным катализатором из трех фаз карбида вольфрама. Поэтому кубическая фаза WC_{1-x} вызывает интерес у научных коллективов во всем мире.

К настоящему моменту опубликован ряд статей [12-14], в которых удалось синтезировать кубическую модификацию карбида вольфрама. Наноразмерный композитный порошок, состоящий из вольфрама карбида WC_{1-x} и кобальта Co и содержащий небольшое количество фаз W_2C и/или W, был синтезирован с использованием термической плазмы. Размер частиц синтезированного порошка карбида вольфрама составил менее 20 нм [12]. Gao и др. [13] предложили метод, сочетающий восстановление, карбонизацию и искровое плазменное спекание, в результате которого был получен сыпучий материал нанокристаллического карбида вольфрама со средним размером зерен 82 нм. Полипористый композит, состоящий из углерода и карбида вольфрама, был получен с использованием механического измельчения с одновременно протекающими процессами восстановления и карбонизации в газовой смеси (CH_4/H_2) [14].

На настоящий момент отсутствует информация о получении объемного образца на основе фазы WC_{1-x} , т.к. при нагревании до температуры 700-800 °C кубическая фаза переходит в гексагональную WC [15]. Поэтому в данной работе была предпринята попытка получения кубической фазы WC_{1-x} в виде покрытия путем прямого плазмодинамического синтеза.

Экспериментальная часть

Предлагаемый способ основан на использовании сильноточного (порядка 10^5 А), импульсного (порядка 10^{-4} с), коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) [16]. Подробно методика проведения эксперимента описана в наших предыдущих работах [17-18].

В качестве исходного реагента использовался микронный порошок вольфрама массой 0,8 г, который закладывался в зону формирования плазменной структуры сильноточного дугового разряда. В качестве мишени для осаждения покрытия был

выбран материал (медь), обладающий высокой теплопроводностью для обеспечения ультрабыстрого отвода тепла от расплава карбида вольфрама.

Импульсное электропитание КМПУ осуществлялось от емкостного накопителя энергии с емкостью 6,0 мФ и зарядном напряжением 3,0 кВ. При подключении источника питания разрядный ток протекал по порошкообразной вольфрамовой перемычке, материал которой переходил в плазменное состояние, и формировалась структура дугового разряда, ускоряемая в графитовой коаксиальной системе. При амплитудах разрядного тока $I_{\max} \approx 120$ кА, мощности $P_{\max} \approx 135$ МВт и длительности импульса $t_{\text{имп}} \approx 300$ мкс выделилась энергия $W \approx 19$ кДж.

Плазменный выстрел производился в камеру-реактор, заполненную аргоном при нормальных условиях. Аналитические исследования покрытия и порошкообразного продукта, полученные в результате процесса синтеза, проведены без какой-либо предварительной подготовки.

Рентгеновская дифрактометрия проводилась с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD7000 (CuK α -излучение, $\lambda = 1.54$ Å) с графитовым монохроматором Shimadzu CM-3121 при шаге 0.02 град и выдержке 1 с. Качественный рентгенофазовый анализ был проведен с использованием эталонов из базы структурных данных PDF2+.

Результаты аналитических исследований

Согласно рентгеновской дифрактограмме (рис. 1а) в покрытии, полученном с помощью плазмодинамического синтеза, основной фазой является WC_{1-x}. (пространственная группа Fm3m {225} [19]). Постоянная решетки, рассчитанная по дифрактограмме, равна 4,2399 Å. Согласно известной зависимости параметра кубической решетки от соотношения C/W [9] была определена стехиометрия полученной фазы, которая имеет вид WC_{0,73}. Рассчитанные по формуле Дебая-Шеррера величины областей когерентного рассеяния (ОКР) составляют 26 нм.

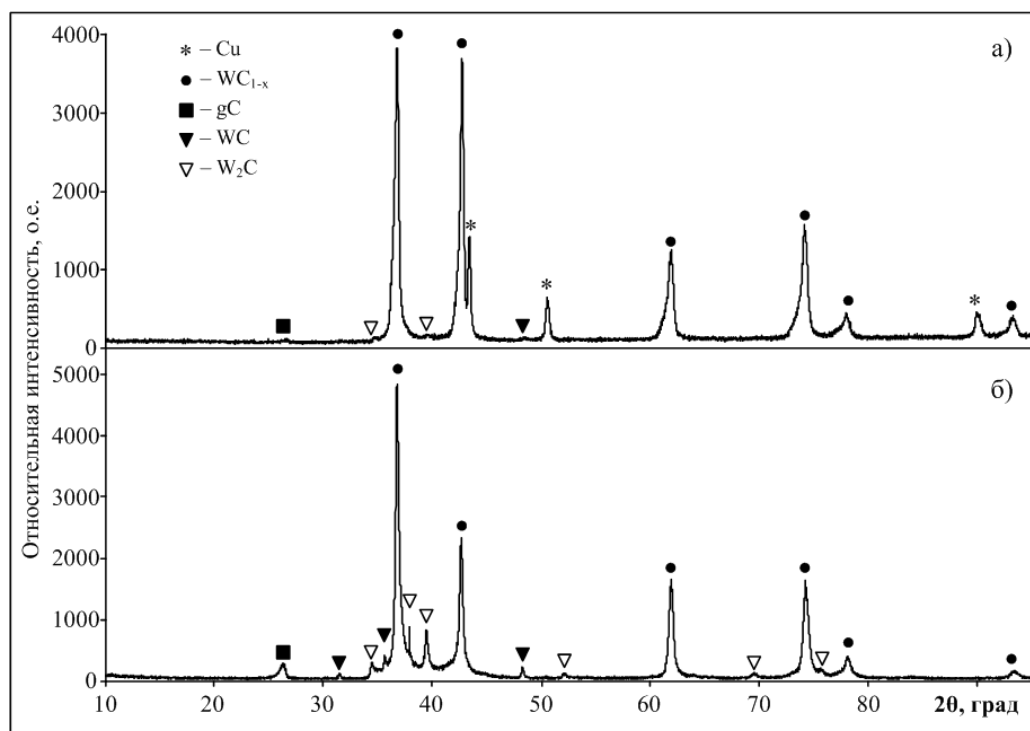


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы: а) покрытия; б) порошкообразного продукта

Кроме этой доминирующей фазы в полученном покрытии обнаруживаются следы кристаллических фаз, наиболее близко соответствующих следующим структурным моделям: нанодисперсному графиту g-C (пространственная группа P63/mmc {194} [20]); гексагональному монокарбиду вольфрама WC (пространственная группа P6m2 {187} [21]); карбиду вольфрама W₂C (пространственная группа P312/m {162} [22]); меди (пространственная группа Fm3m {225} [23]). Наличие медных максимумов на рентгенограмме объясняется использованием медной мишени для нанесения покрытия.

Синтезированный порошок содержит те же кристаллические фазы, что и полученное покрытие, за исключением меди (рис.1б). При этом на рентгеновской дифрактограмме максимумы нанодисперсного графита, моно- и семикарбида вольфрама более выражены. Параметр кубической решетки фазы WC_{1-x}, содержащейся в порошкообразном продукте синтеза, равен 4,2325 Å, следовательно, стехиометрия этой фазы имеет вид WC_{0,68}, ОКР равны 34 нм.

Заключение

Была получена кубическая фаза карбида вольфрама WC_{1-x} в виде покрытия прямым плазмодинамическим методом с помощью коаксиального магнетоплазменного ускорителя. Основной фазой в полученном покрытии является WC_{0,73} с параметром решетки 4,2399 Å и ОКР = 26 нм. Также в процессе синтеза был получен ультрадисперсный порошок карбида вольфрама WC_{0,68} с параметром решетки 4,2325 Å и ОКР = 34 нм.

Список литературы

1. Lin M.-H. Synthesis of nanophase tungsten carbide by electrical discharge machining // *Ceramics International*. 2005. V. 31. № 8. P. 1109–1115.
2. Fang Z.Z., Wang X., Ryu T., Hwang K.S., Sohn H.Y. Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide – A review // *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 2009. № 27. P. 288–299.
3. Katiyar P.K., Singh P.K., Singh R., Kumar A.I. Modes of failure of cemented tungsten carbide tool bits (WC/Co): A study of wear parts // *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 2016. № 54. P. 27–38.
4. Özbek N.A., Çiçek A., Gülesin M., Özbek O. Effect of cutting conditions on wear performance of cryogenically treated tungsten carbide inserts in dry turning of stainless steel // *Tribology International*. 2016. № 94. P. 223–233.
5. Gant A.J., Gee M.G. Wear modes in slurry jet erosion of tungsten carbide hardmetals: Their relationship with microstructure and mechanical properties // *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 2015. № 49. P. 192–202.
6. Kim J., Jangb J.-H., Leeb Y.-H., Kwon Y.-U. Enhancement of electrocatalytic activity of platinum for hydrogen oxidation reaction by sonochemically synthesized WC_{1-x} nanoparticles // *Journal of Power Sources*. 2009. № 193. P. 441–446.
7. Nikolic V.M., Perovic I.M., Gavrilov N.M., Pašti I.A., Saponjic A.B., Vulic P.J., Karic S.D., Babic B.M., Marceta Kaninski M.P. On the tungsten carbide synthesis for PEM fuel cell application – Problems, challenges and advantages // *Int. Journal of Hydrogen energy*. 2014. № 39. P. 11175–11185.
8. He C., Meng H., Yao X., Shen P.K. Rapid formation of nanoscale tungsten carbide on graphitized carbon for electrocatalysis // *Int. Journal of Hydrogen energy*. 2012. № 37. P. 8154–8160.
9. Курлов А.С., Гусев А.И. Физика и химия карбидов вольфрама. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2014. 272 с.

10. Zhang F.G., Zhu X.P., Lei M.K. Microstructural evolution and its correlation with hardening of WC-Ni cemented carbides irradiated by high-intensity pulsed ion beam // *Surface and Coatings Technology*. 2012. V. 206. № 19–20. P. 4146–4155.
11. Suetin D.V., Shein I.R., Ivanovskii A.L. Structural, electronic properties and stability of tungsten mono- and semi-carbides: A first principles investigation // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2009. V. 70. № 1. P. 64–71.
12. Ryu T., Sohn H.Y., Hwang K.S., Fang Z.Z. Plasma synthesis of tungsten carbide and cobalt nanocomposite powder // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. № 481. P. 274–277.
13. Gao Y., Song X., Liu X., Wei C., Wang H., Guo G. On the formation of WC_{1-x} in nanocrystalline cemented carbides // *Scripta Materialia*. 2013. V. 68. № 2. P. 108–110.
14. Zheng H.J., Yu A.M., Ma C.A. Polyporous C@WC_{1-x} composite and its electrocatalytic activity for p-nitrophenol reduction // *Chinese Chemical Letters*. 2011. V. 22. № 4. P. 497–500.
15. Abad M.D., Muñoz-Márquez M.A., El Mrabet S., Justo A., Sánchez-López J.C. Tailored synthesis of nanostructured WC/a-C coatings by dual magnetron sputtering // *Surface and Coatings Technology*. 2010. V. 204, № 21–22. P. 3490–3500.
16. Сивков А.А., Пак А.Я. // Патент РФ № 2431947. H05H 11/00, F41B 6/00. Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель. Оpubл. 20.10.2011. Бюл. № 29.
17. Pak A., Sivkov A., Shanenkov I., Rahmatullin I., Shatrova K. Synthesis of ultrafine cubic tungsten carbide in a discharge plasma jet // *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. 2015. № 48. P. 51–55.
18. Sivkov A.A., Pak A.Y., Shanenkov I.I., Kolganova Y.L., Shatrova K.N. Synthesis of ultra dispersed graphite-like structures doped with nitrogen in supersonic carbon plasma flow // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2014. V. 66. № 1. 012001.
19. Krainer E., Robitsch J. Zur Frage des kubischen Wolframkarbids // *Planseeber, Pulvermetall*. 1967. V. 15. № 3. P. 179–180.
20. Howe J.Y., Rawn C.J., Jones L.E., Ow H. Improved crystallographic data for graphite // *Powder Diffraction*. 2003. V. 18. № 2. P. 150–154.
21. Leciejewicz J. A note on the structure of tungsten carbide // *Acta Crystallogr.* 1961. № 14. P. 200.
22. Epicier T., Dubois J., Esnouf C., Fantozzi G., Convert P. Neutron powder diffraction studies of transition metal hemicarbides M₂C_{1-x} – II. In situ high temperature study on W₂C_{1-x} and Mo₂C_{1-x} // *Acta Metallurgica*. 1988. V. 36. № 8. P. 1903–1921.
23. Swanson H.E., Tatge E. Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns // *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ.* 1953. V. 539. № 1. P. 359.

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТАЛИ 09Г2С

Мягких П.Н., Мерсон Е.Д., Клевцов Г.В.

Тольяттинский Государственный университет, г Тольятти, Россия
feanorhao@gmail.com

Введение

Повышение прочности металлов и сплавов является одной из основных задач современного материаловедения. Известно, что интенсивная пластическая деформация (ИПД), формирующая ультрамелкозернистую (УМЗ) структуру, значительно повышает твердость и прочностные характеристики металлических материалов, однако, как правило, снижает их пластичность [1]. Тем не менее, некоторые вопросы влияния различных внешних факторов на свойства материалов, обладающих УМЗ структурой, до настоящего момента остаются открытыми. В частности, практически

не изучено влияние водорода на механические свойства и надежность эксплуатации сплавов с УМЗ структурой. Вместе с тем хорошо известно, что насыщение металлических материалов водородом, как правило, приводит к существенному снижению их механических свойств и развитию, так называемой, водородной хрупкости (ВХ) [2]. Ежегодно фиксируется большое число случаев выхода из строя металлических деталей и агрегатов по причине ВХ [3]. Одна из характерных особенностей данного явления заключается в том, что водород тем сильнее снижает надежность (ухудшая пластичность и длительную прочность) материала, чем выше его прочность [4]. Наличие в некоторых высокопрочных сталях даже очень низких концентраций водорода (~0,2 ppm) уже может приводить к развитию ВХ [5]. В связи с этим вопрос влияния водорода на свойства сплавов с УМЗ структурой встает особенно остро.

В условиях, сопряженных с риском наводороживания часто работают магистральные трубопроводы. Как правило, подобные объекты изготавливаются из малоуглеродистых и низколегированных сталей, которые при невысоких концентрациях водорода, практически не подвержены ВХ [2, 4]. В то же время, в некоторых работах была сделана попытка улучшить свойства сталей данного класса, создав в них УМЗ структуру [6–8]. Так, например, после ИПД было зафиксировано существенное повышение прочностных свойств трубной стали 09Г2С, а также ее ударной вязкости при отрицательных температурах [6]. Тем не менее, стойкость данной УМЗ стали к ВХ не исследовалась, хотя риск наводороживания, учитывая условия ее эксплуатации, может быть достаточно высок.

Целью настоящей работы является установление влияния водорода на механические свойства малолегированной низкоуглеродистой конструкционной стали марки 09Г2С с ультрамелкозернистой структурой.

Материалы и методика исследования

Малоуглеродистая низколегированная трубная сталь 09Г2С была выбрана в качестве материала исследования по причине ее широкого использования в нефтяной и химической промышленности. В состоянии поставки данная сталь находилась в виде горячекатаных нормализованных прутков с типичной для данной термообработки крупнозернистой (КЗ) микроструктурой и с химическим составом, приведенным в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав стали 09Г2С

Массовая доля химического элемента (%)									
C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	N	Cu	As
до 0,12	0,5-0,8	1,3-1,7	до 0,3	до 0,04	до 0,035	до 0,3	до 0,008	до 0,3	до 0,08

Получение УМЗ структуры¹ осуществляли методом равноканального углового прессования по схеме «конформ» (РКУП-К), включавшим: 1) гомогенизирующий отжиг при 810°C с последующей закалкой в воду, 2) отпуск при 450°C, 3) холодную интенсивную пластическую деформацию методом РКУП-К (4 прохода по маршруту Вс) и 4) дополнительный отжиг при 350°C для снятия внутренних напряжений. Полученные, путем РКУП-К заготовки, а также исходные прутки (в состоянии поставки) при помощи электроискрового станка были разрезаны вдоль на пластины толщиной ~2,4 мм, которые затем шлифовались до толщины 2,2 мм на плоскошлифовальном станке. Из полученных пластин, также на электроискровом станке были вы-

¹ Сталь 09Г2С с УМЗ структурой была получена сотрудниками ИФПМ УГАТУ (г. Уфа).

резаны плоские образцы для испытаний на растяжение с размером рабочей части 15x4 мм. Все грани образцов были дополнительно отшлифованы при помощи наждачной бумаги Р240.

Насыщение образцов водородом (наводороживание) осуществляли электролитическим методом в 5% водном растворе H_2SO_4 с добавлением 1,5 г/л тиомочевины (стимулятор наводороживания). Для получения различных концентраций водорода наводороживание проводили при плотностях тока $i = 20$ и 400 мА/см^2 ; образцы после РКУП-К наводороживали также при плотностях тока $i = 0,3$ и 1 мА/см^2 . Время наводороживания во всех случаях составляло 1 час.

Сразу после наводороживания (в течение 4–5 минут) образцы подвергались одноосному растяжению до разрушения. Испытания проводили при помощи универсальной испытательной машины H50KT Tinius Olsen при постоянных скоростях растяжения $v = 5$ и 50 мм/мин . Деформацию оценивали по перемещению траверсы. Для сравнения испытания проводили также на образцах с КЗ и УМЗ структурой, не подвергавшихся наводороживанию. Для определения каждой экспериментальной точки, как правило, испытывали 2 образца.

Для исследования концентрации диффузионно-подвижного водорода в стали $\text{C}_{\text{диф}}^{\text{H}}$ были изготовлены специальные образцы размером 20x4 мм. Режимы наводороживания для данных образцов были те же, что и для образцов на растяжение. Анализ $\text{C}_{\text{диф}}^{\text{H}}$ осуществляли при помощи газоанализатора Galileo G8, Bruker методом экстракционного нагрева в потоке газа носителя азота. Экстракция включала: 1) нагрев до $200 \text{ }^\circ\text{C}$ с постоянной скоростью $17,3 \text{ }^\circ\text{C/мин}$ и 2) выдержку при данной температуре в течение 10 мин.

EBSD-анализ микроструктуры образцов проводили с помощью аппаратуры Hikari XP, EDAX, встроенной в электронный сканирующий микроскоп Sigma, Zeiss, а также на конфокальном лазерном сканирующем микроскопе (КЛСМ) Lext OLS4000, Olympus.

Результаты и обсуждение

Влияние РКУП-К на микроструктуру и механические свойства стали

В состоянии поставки сталь 09Г2С имеет типичную феррито-перлитную структуру со средним размером зерна 10 мкм (рис. 1а и б). После ИПД методом РКУП-К микроструктура бимодальная и состоит из отдельных больших зерен, унаследованных от исходной структуры, и мелких зерен, средний размер которых составляет 0,6 мкм (рис. 1в).

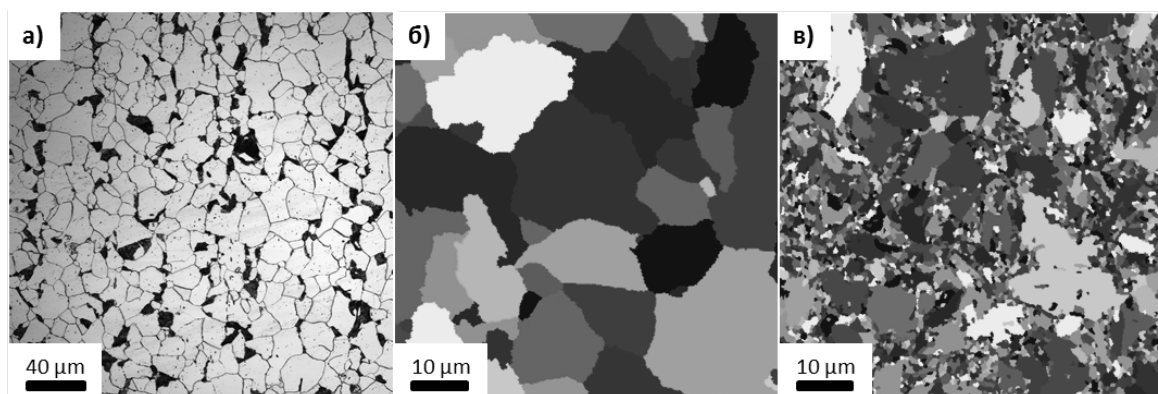


Рис. 1. Микроструктура стали 09Г2С с КЗ (а, б) и УМЗ (в) микроструктурой.

а) – КЛСМ, б) – EBSD.

Из таблицы 2 следует, что измельчение микроструктуры стали 09Г2С приводит к повышению ее предела текучести $\sigma_{0,2}$ на 100–150 МПа (механические испытания в данной работе проводили без экстензомера, поэтому корректное определение $\sigma_{0,2}$ затруднено и наблюдается достаточно большой разброс значений). Предел прочности возрастает в 1,7 раз. Относительное удлинение δ при этом падает с 40 до 13%. При увеличении скорости деформации пластичность КЗ и УМЗ сталей, как и положено, немного снижается, а прочность немного увеличивается. Диаграммы растяжения для образцов из КЗ стали имеют вид, типичный для пластичных малоуглеродистых сталей: четко выражены области квазиупругой деформации, деформационного упрочнения и локализованной деформации, а также площадка и зуб текучести (рис. 2). На кривых растяжения образцов с УМЗ структурой площадка и зуб текучести полностью отсутствуют, а стадия деформационного упрочнения выражена слабо. В зависимости от скорости деформации общий вид диаграмм растяжения для обоих типов образцов (КЗ и УМЗ) принципиально не изменяется.

Таблица 2. Влияние микроструктуры, скорости деформирования и плотности тока наводороживания на механические свойства стали и концентрацию в ней водорода

Тип образца	КЗ						УМЗ							
v , мм/мин	5			50			5				50			
i , МА/см ²	0	20	400	0	20	400	0	0,3	1	20	400	0	20	400
$C_{\text{диф}}^{\text{H}}$, ppm	-	1,6	8,9	-	-	-	-	6,8	12,4	15,7	16,6	-	-	-
δ , %	39,8 ±1,2	27,9 ±0,1	23,1 ±0,1	37,7 ±0,4	29,0 ±0,2	25,8 ±1,9	13,1 ±0,2	0,8	1,1	0,7 ±0,2	0,3 ±0,1	11,2 ±0,3	1,4	1,2 ±0,1
$\delta_{\text{в}}$, %	21,9 ±0,9	19,2 ±0,1	17,6 ±0,4	19,7 ±0,2	19,1 ±0,2	18 ±0,4	3,1 ±0,9	-	-	-	-	1,9 ±0,1	-	-
$\sigma_{0,2}$, МПа	354 ±11	382 ±10	392 ±4	383 ±4	394 ±9	393 ±13	461 ±64	579	627	549 ±41	512 ±47	536 ±13	552 ±7	487 ±60
$\sigma_{\text{в}}$, МПа	485 ±3	492 ±2	502 ±1	497 ±7	505 ±2	503 ±5	837 ±12	845	775	701 ±4	588 ±40	836 ±6	830 ±52	792 ±33

Влияние наводороживания на свойства и поверхность разрушения стали

С увеличением плотности тока наводороживания концентрация водорода в стали растет (таблица 2). При этом сталь с УМЗ структурой насыщается водородом гораздо сильнее, по сравнению с исходным КЗ состоянием. Так, при $i = 20$ МА/см² $C_{\text{диф}}^{\text{H}}$ в стали подвергнутой РКУП-К в 10 раз выше, чем в исходной стали. Даже при достаточно низкой плотности тока $i = 0,3$ МА/см² $C_{\text{диф}}^{\text{H}}$ в УМЗ образцах уже составляет 6,8 ppm, что является недопустимым значением для большинства сталей. Повидимому, повышенная способность поглощать водород данной стали обусловлена наличием в ее микроструктуре большого числа т.н. ловушек и коллекторов водорода, главным образом границ зерен и пор, возникших в результате ИПД.

Вследствие наводороживания относительное удлинение δ всех образцов заметно падает (табл. 2). В случае КЗ стали это происходит в основном за счет сокращения участка локализованной деформации, хотя равномерное удлинение $\delta_{\text{в}}$, также немного снижается (рис. 2, табл. 2). Тем не менее, разрушению КЗ образцов всегда предшествует образование шейки. Несмотря на пониженную пластичность, до наводороживания образцы с УМЗ структурой все равно претерпевают значительную деформацию после шейкообразования, однако после насыщения водородом, даже при

относительно низкой плотности тока $i = 0,3 \text{ мА/см}^2$ разрушение происходит, либо в области квазиупругой деформации, либо в самом начале стадии деформационного упрочнения. При этом величина деформации, при которой происходит разрушения наводороженных УМЗ образцов, уменьшается с увеличением концентрации водорода и составляет не более 1,5%. Это примерно в 10 раз ниже, чем до наводороживания.

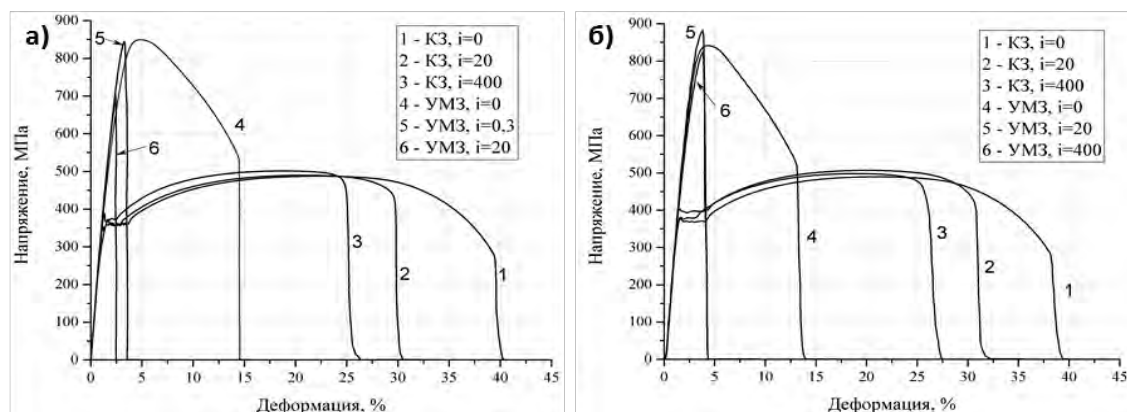


Рис. 2. Диаграммы растяжения образцов стали 09Г2С с КЗ и УМЗ микроструктурой при скоростях растяжения 5 мм/мин (а) и 50 мм/мин (б)

Насыщение водородом оказывает слабое влияние на прочностные характеристики КЗ стали, хотя при низкой скорости деформации наблюдается небольшое возрастание пределов текучести и прочности с увеличением $C_{\text{диф}}^{\text{Н}}$. Возможно, такой эффект обусловлен наклепом образца под действием высокого внутреннего давления водорода во время наводороживания. Поскольку разрушение наводороженных УМЗ образцов происходит до образования шейки, то при увеличении концентрации водорода, вместе с уменьшением δ , происходит сильное падение предела прочности стали. Изменение предела текучести УМЗ стали вследствие наводороживания при этом неоднозначно.

Уменьшение скорости деформации приводит к усилению охрупчивания наводороженных образцов. Так, например, после наводороживания при $i=400 \text{ мА/см}^2$ уменьшение скорости деформации с 50 до 5 мм/мин приводит к снижению удлинения УМЗ стали с 1,2 до 0,3%, а КЗ стали с 25,8 до 23,1%. Такой эффект является одной из хорошо известных особенностей ВХ металлов, обусловленной наличием в их структуре диффузионно-подвижного водорода [2,4].

Закключение

Полученные в работе результаты свидетельствуют о том, что создание УМЗ структуры в низкоуглеродистой стали методом РКУП-К приводит к чрезвычайно сильному увеличению ее склонности к ВХ. Разрушаясь в области квазиупругих деформаций вследствие наводороживания, данная сталь, фактически, ведет себя также как большинство высокопрочных и высокоуглеродистых сталей охрупченных водородом [9,10]. Следовательно, вполне вероятно, что она также подвержена замедленному разрушению, что ставит под вопрос возможность ее применения в большинстве сред характерных для условий эксплуатации сталей данного типа. Особенно опасно также то, что при одинаковых условиях наводороживания сталь с УМЗ микроструктурой может поглощать гораздо более высокие концентрации водорода, по сравнению с обычной КЗ сталью. Таким образом, пока не будут найдены надежные

способы повышения стойкости сталей с УМЗ структурой к ВХ, возможность использования их в условиях, где существует риск даже незначительного насыщения водородом, должна предварительно тщательно изучаться в каждом конкретном случае. В свою очередь, для разработки технологий улучшения сопротивляемости УМЗ материалов водородному охрупчиванию, необходимо проводить более детальные исследования, направленные на выяснение фундаментальных основ взаимодействия водорода с металлами, а также механизмов ВХ.

Выводы

1. Создание в низкоуглеродистой стали 09Г2С ультрамелкозернистой структуры методом интенсивной пластической деформации значительно повышает ее склонность к водородному охрупчиванию.

2. При одинаковом режиме наводороживания концентрация диффузионно-подвижного водорода в стали с ультрамелкозернистой структурой может быть существенно больше, чем в стали с обычной крупнозернистой структурой.

3. Возможность использования стали с ультрамелкозернистой структурой в условиях, где существует риск даже незначительного насыщения водородом, должна предварительно тщательно изучаться в каждом конкретном случае.

Авторы благодарят сотрудников Института физики перспективных материалов УГАТУ (г. Уфа) д.ф.-м.н., профессора Р.З. Валиева и с.н.с. А.В. Ганеева за предоставленную сталь в УМЗ состоянии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 14-08-00301_а)

Список литературы

1. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы. Москва: ИКЦ «Академкнига», 2007. 398 с.
2. Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов. Москва: Металлургия, 1985. 216 с.
3. Louthan M.R. Hydrogen Embrittlement of Metals: A Primer for the Failure Analyst // J. Fail. Anal. Prev. Springer Boston, 2008. Vol. 8, No 3. P. 289–307.
4. Карпенко Г.В., Крипьякевич Р.И. Влияние водорода на свойства стали. Москва: Металлургиздат, 1962. 196 с.
5. Wang M., Akiyama E., Tsuzaki K. Determination of the critical hydrogen concentration for delayed fracture of high strength steel by constant load test and numerical calculation // Corros. Sci. 2006. Vol. 48, No 8. P. 2189–2202.
6. Яковлева С.П., Махарова С.Н. Механические свойства стали 09Г2С при низкотемпературном отжиге после холодного равноканального углового прессования // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2010. Т. 12, № 1-2. С. 589–591.
7. Горкунов Э.С. и др. Влияние режимов равноканального углового прессования на механические и магнитные свойства стали 09Г2С // Дефектоскопия. 2012. № 10. С. 18–27.
8. Яковлева С.П., Махарова С.Н., Мордовской П.Г. Комплексное повышение эксплуатационных свойств низколегированной стали путем объемного наноструктурирования // Успехи современного естествознания. 2011. № 6. С. 47–48.
9. Максимчук В.П., Половников С.П. Водородное растрескивание высокопрочных сталей после нанесения гальвано-химических покрытий. Москва: Энергоатомиздат, 2002. С. 320.
10. Merson E.D. et al. Effect of strain rate on acoustic emission during hydrogen assisted cracking in high carbon steel // Mater. Sci. Eng. A. 2012. Vol. 550, No 0. P. 408–417.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ГИДРОСТАТИЧЕСКИХ ДАВЛЕНИЙ НА ДОЛГОВЕЧНОСТЬ СФЕРИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ КОНСТРУКЦИЙ В УСЛОВИЯХ КОРРОЗИИ

Седова О. С., Пронина Ю. Г.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия,
ag.olya.sedova@gmail.com

Аннотация

В данной работе сопоставляются две модели равномерной двусторонней механохимической коррозии толстостенной сферической оболочки под давлением. Скорости коррозии предполагаются линейно зависящими от эквивалентного напряжения на соответствующей поверхности сферической оболочки и экспоненциально зависящими от времени. Одна из моделей использует максимальное нормальное напряжение в качестве эквивалентного напряжения; вторая — интенсивность напряжений. Производится анализ и сравнение результатов вычислений, полученных на основе аналитических решений, построенных согласно указанным моделям. Исследуется влияние гидростатического давления на прогнозируемую долговечность, рассчитанную в соответствии с каждой из рассматриваемых моделей.

Введение

Многие конструкции в процессе эксплуатации подвергаются воздействию не только механического нагружения, но и агрессивных сред, что приводит к более интенсивному износу, и, как следствие, к меньшей долговечности изделия. При этом механические напряжения в теле изменяются вследствие коррозии, а скорость коррозии, в свою очередь, может зависеть от напряжений [1]. Для равномерной коррозии, скорость которой возрастает с увеличением напряжений, Э. М. Гутманом был введен термин “механохимическая коррозия” [2]. Начиная с работы [3] вплоть до недавнего времени [4] был построен ряд замкнутых решений о механохимической коррозии пластин и оболочек для случаев, когда скорости коррозии непосредственно выражаются через один переменный параметр. Более сложные проблемы решались численными методами. Относительно недавно в Санкт-Петербургском государственном университете был разработан метод решения задач о двустороннем механохимическом износе элементов конструкций для тех ситуаций, когда скорости коррозии зависят от двух меняющихся во времени параметров [5–9].

В данной работе сопоставляются две модели двусторонней механохимической коррозии толстостенной сферы [6, 10], в которых скорости коррозии предполагаются линейно зависящими от выбранного эквивалентного напряжения на соответствующей поверхности. Исследуется вопрос о том, насколько эти модели отражают эффект гидростатического давления, наблюдаемый на практике [11]. Полученные выводы полезно использовать при проектировании сосудов высокого давления, контактирующих с химически активными средами [12].

Постановка задачи

Рассмотрим линейно-упругую толстостенную сферическую оболочку под действием внутреннего p_r и внешнего p_R давления (рис. 1). Сфера равномерно корродирует изнутри и снаружи со скоростями проникновения v_r и v_R соответственно.

Радиусы оболочки в начальный момент времени $t_0 = 0$ обозначим r_0 и R_0 . Из-за коррозионного растворения внутренний радиус r постепенно увеличивается, а внешний – R – уменьшается. Напряжённое состояние в теле будем определять известным решением задачи Ламе для сферы.

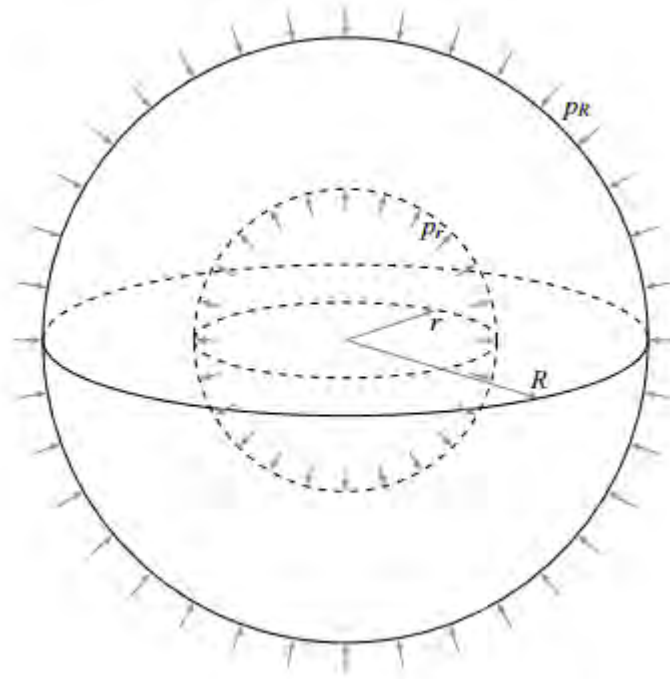


Рис. 1. Рассматриваемая модель толстостенной сферической оболочки.

Согласно [1], зависимость скоростей коррозии от напряжений выражается следующими формулами:

$$\begin{aligned} v_r &= \frac{dr}{dt} = [a_r + m_r \sigma(r)] \exp(-bt), \\ v_R &= -\frac{dR}{dt} = [a_R + m_R \sigma(R)] \exp(-bt). \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь b , a_r , m_r , a_R и m_R — постоянные, определяемые опытным путём; σ — эквивалентное напряжение на соответствующей поверхности сферической оболочки (в качестве эквивалентного может быть выбран один из инвариантов тензора напряжений). Экспоненциальный множитель позволяет учитывать возможное затухание коррозии со временем (например, при образовании плотной плёнки окислов).

Будем рассматривать следующие две модели.

- Модель, использующая интенсивность напряжений σ_i в качестве эквивалентного:

$$\sigma_i(r) = \frac{3|\Delta p|R^3}{2(R^3 - r^3)}, \quad \sigma_i(R) = \frac{3|\Delta p|r^3}{2(R^3 - r^3)}, \quad \Delta p = p_r - p_R. \quad (2)$$

- Модель, использующая максимальное нормальное напряжение σ_1 в качестве эквивалентного:

$$\sigma_1(r) = \frac{2p_r r^3 + (p_r - 3p_R)R^3}{2(R^3 - r^3)}, \quad \sigma_1(R) = \frac{(3p_r - p_R)r^3 - 2p_R R^3}{2(R^3 - r^3)}. \quad (3)$$

Необходимо сравнить аналитические решения, полученные с использованием указанных моделей, а также исследовать влияние на долговечность оболочки гидростатического давления $p = \min\{p_r, p_R\}$.

Аналитические решения

Задача о механохимической коррозии толстостенной сферической оболочки при использовании интенсивности напряжений в качестве эквивалентного напряжения, сводится к решению системы уравнений (1), (2). Решение этой задачи приведено в [6]:

$$t = -\frac{1}{b} \ln \left(1 - b \frac{m_R r_0 + m_r R_0}{m_R a_r - m_r A_R} [\exp((m_R a_r - m_r A_R)J(\sigma)) - 1] \right), \quad (4)$$

где

$$J(\sigma) = 2|\Delta p| \int_{\sigma_0}^{\sigma} \frac{1}{(2\sigma(2\sigma - 3|\Delta p|))^{2/3} (m_R(2\sigma - 3|\Delta p|)^{1/3} + m_r(2\sigma)^{1/3})} \times \\ \times \frac{d\sigma}{((A_R + m_R \sigma)(2\sigma - 3|\Delta p|)^{1/3} + (a_r + m_r \sigma)(2\sigma)^{1/3})}, \\ \sigma = \sigma_i(r), \quad \sigma_0 = \frac{3|\Delta p|R_0^3}{2(R_0^3 - r_0^3)}, \quad A_R = a_R - 3m_R \Delta p / 2.$$

При $\sigma = \sigma_1(r)$, задача сводится к решению системы уравнений (1), (3), аналитическое решение которой приведено в работе [10]. Оно также дается формулой (4), в которой

$$J(\sigma) = 2\Delta p \int_{\sigma_0}^{\sigma} \frac{1}{[(2\sigma - p_r + 3p_R)(2\sigma + 2p_r)]^{2/3} (m_R(2\sigma - p_r + 3p_R)^{1/3} + m_r(2\sigma + 2p_r)^{1/3})} \times \\ \times \frac{d\sigma}{((A_R + m_R \sigma)(2\sigma - p_r + 3p_R)^{1/3} + (a_r + m_r \sigma)(2\sigma + 2p_r)^{1/3})}, \\ \sigma = \sigma_1(r), \quad \sigma_0 = \frac{2p_r r_0^3 + (p_r - 3p_R)R_0^3}{2(R_0^3 - r_0^3)}, \quad A_R = a_R - m_R \Delta p / 2.$$

Сопоставление решений

На рис. 2 и 3 представлены кривые $\sigma(t)$, построенные согласно двум описанным моделям, для разных значений внутреннего и внешнего давления.

При построении графиков на рис. 2 были использованы следующие значения начальных данных $r_0 = 80[l_c]$ и $R_0 = 100[l_c]$, $m_r = m_R = 0,008[l_c/(t_c p_c)]$, $a_r = a_R = 0,16[l_c/t_c]$ и $b = 0$ соответственно. Здесь и далее l_c , t_c и p_c — условные единицы измерения длины, времени и давления.

Очевидно, что модель, использующая интенсивность напряжений в качестве эквивалентного напряжения, не отражает влияние гидростатического давления $p =$

$\min\{p_r, p_R\}$ на напряжённое состояние оболочки. В то время как при использовании максимального нормального напряжения в качестве эквивалентного, гидростатическое давление может существенно влиять на напряжённое состояние (что можно видеть на рис. 2) и, следовательно, на долговечность. При $\sigma = \sigma_1(r)$, увеличение гидростатического давления p при $p_r < p_R$ приводит к уменьшению долговечности сферы (о чём говорит приближение кривой к вертикальной оси), а увеличение гидростатического давления p при $p_r > p_R$, напротив — к увеличению её долговечности.

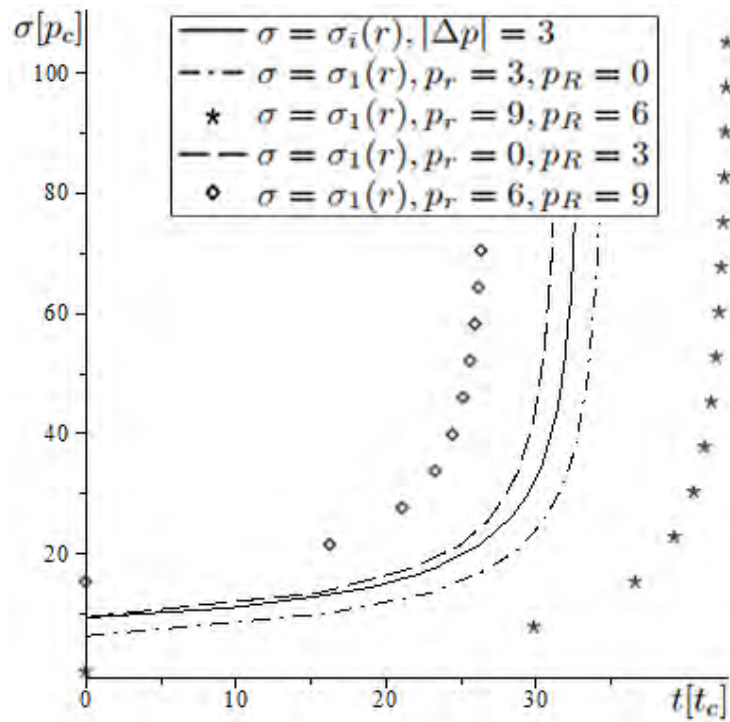


Рис. 2. Влияние гидростатического давления на кривые $\sigma(t)$

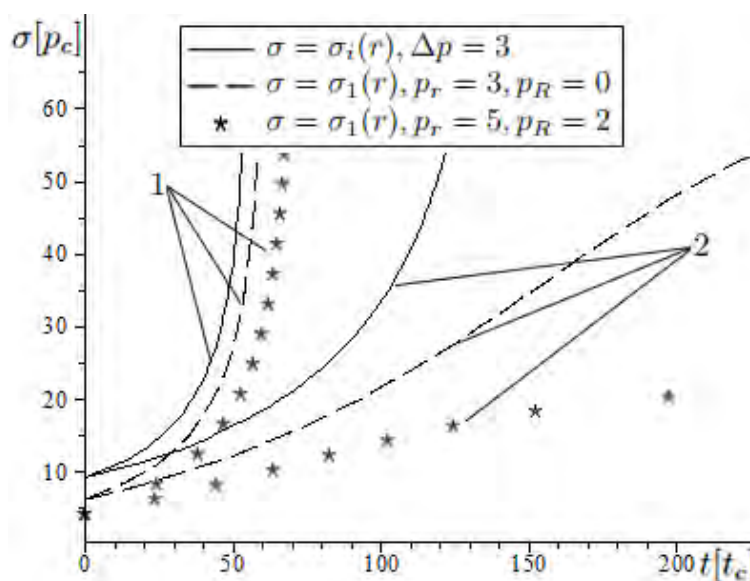


Рис. 3. Влияние коэффициентов a_r и a_R

Рис. 3 показывает влияние параметров a_r и a_R на долговечность оболочки. Кривые “1” соответствуют $a_r = a_R = 0,16 [l_c / t_c]$, в то время как для кривых “2” $a_r = a_R = 0,09 [l_c / t_c]$; $b = 0,021$; остальные параметры — такие же, как для рис. 2. Обнаружено, что при ненулевом коэффициенте затухания коррозии b разница между долговечностями, вычисленными с использованием разных моделей может превышать сотни процентов.

Заключение

В работе рассматривается толстостенный сферический элемент, подверженный двустороннему давлению и двусторонней механохимической коррозии. Произведено сравнение аналитических решений, полученных с использованием интенсивности напряжений и максимального нормального напряжения в качестве эквивалентного напряжения. Исследовано влияние гидростатического давления на прогнозируемую долговечность сферического элемента. Обнаружено, что при использовании максимального нормального напряжения в качестве эквивалентного увеличение гидростатического давления может вести как к увеличению долговечности, так и к её уменьшению — в зависимости от знака разности внутреннего и внешнего давления.

Список литературы

1. Павлов П. А., Кадырбеков Б. А., Колесников В. А. Прочность сталей в коррозионных средах. Алма-Ата: Наука, 1987. 272 с.
2. Гутман Э. М. Механохимия металлов и защита от коррозии. Москва, 1981. 271 с.
3. Долинский В. М. Расчет нагруженных труб, подверженных коррозии // Химическое и нефтяное машиностроение. 1967. №2. С. 9–10.
4. Elishakoff I., Ghyselinck G., Miglis Y. Durability of an elastic bar under tension with linear or non-linear relationship between corrosion rate and stress // Journal of Applied Mechanics. 2012. Vol. 79, No. 2. P. 021013.
5. Пронина Ю. Г. Механохимическая коррозия полого цилиндра из идеального упругопластического материала под действием постоянного давления // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 1: Математика, Механика, Астрономия. 2006. №3. С. 121–130.
6. Пронина Ю. Г. Равномерная механохимическая коррозия полой сферы из идеального упругопластического материала под действием постоянного давления // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 1: Математика. Механика. Астрономия. 2009. Т. 1. С. 113–122.
7. Pronina Y. G. Estimation of the life of an elastic tube under the action of a longitudinal force and pressure under uniform surface corrosion conditions // Russian Metallurgy (Metally). 2010. Vol. 2010, No. 4. P. 361–364.
8. Pronina Y. G. Thermoelastic stress analysis for a tube under general mechanochemical corrosion conditions // Proceedings of the 4th International Conference on Computational Methods for Coupled Problems in Science and Engineering, COUPLED PROBLEMS 2011. 2011. P.1408–1415.
9. Pronina Y. Analytical solution for the general mechanochemical corrosion of an ideal elastic-plastic thick-walled tube under pressure // International Journal of Solids and Structures. 2013. Vol. 50, No. 22. P. 3626–3633.

10. Sedova O., Pronina Y. Generalization of the Lam'e problem for three-stage decelerated corrosion process of an elastic hollow sphere // Mechanics Research Communications. 2015. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mechrescom.2015.02.007>.
11. Yang Y., Zhang T., Shao Y. et al. New understanding of the effect of hydrostatic pressure on the corrosion of Ni—Cr—Mo—V high strength steel // Corrosion Science. 2013. Vol. 73, No. 0. P. 250–261.
12. Павловский В. А., Чистов А. Л. Моделирование динамики заполнения резервуара реальным газом // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 10. Прикладная математика. Информатика. Процессы управления. 2014. №3. С. 46–57.

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ МЕДИ СФЕРИЧЕСКИХ МИКРОЧАСТИЦ С ПОЛОСТЬЮ ВНУТРИ

Овечкина Т. А., Грызунова Н.Н.

*Тольяттинский государственный университет,
Тольятти, Россия*

Важной частью развития промышленности, является создание новых материалов, которые бы обладали особыми функциональными свойствами. Такие материалы как правило получают синтезированием новых веществ, изменением состава, или структуры известных материалов. Одной из современных тенденций является создание функциональных материалов в виде порошков, которые широко используются в качестве катализаторов, сорбентов, наполнителей в композиционных материалах, добавки в лакокрасочные материалы, присадок в топливо и др. Особый интерес для науки и практики представляют порошки в виде полых микросфер.

Порошки из частиц с полостью внутри могут использоваться в качестве капсул для хранения и транспортировки различных веществ, а также при реализации различных каталитических процессов в реакторах, работающих по технологии псевдоожиженного слоя. Реакторы на основе псевдоожиженного слоя на сегодняшний день являются наиболее перспективными, т.к. они экономичны, малогабаритны и малоэнергозатратны.

В данной работе предлагается технология получения порошка на основе меди состоящего из сферических микрочастиц с полостью внутри.

В качестве исходного материала были использованы микрочастицы меди, полученные методом электроосаждения меди по авторской технологии [1,2], обладающие преимущественно шестью осями симметрии 5-ого порядка, имеющих микронные размеры (рис.1 а,б). Ранее проведенные в ТГУ эксперименты и теоретические обоснования [2] показали, что такие икосаэдрические малые частицы (ИМЧ) с пентагональной симметрией обладают уникальными свойствами, а запасенная в их объеме энергия, в процессе электрокристаллизации, может быть преобразована в поверхностную. Теоретически показано [3,4], что одним из способов релаксации запасенной в объеме частицы энергии, является формирование внутри полости [5].

В частицах с пентагональной симметрией нарушен дальний порядок, имеется высокая концентрация двойниковых границ, четко выражена текстура, проявляется анизотропия свойств [1-5]. Икосаэдрическая малая частица имеет 12 вершин, 20 граней, 30 ребер, 6 осей симметрии пятого порядка, проходящих через вершины, 10

осей симметрии третьего порядка, проходящих через центры граней [4]. Авторами [3] показано, что атомы ИМЧ вблизи плоскостей двойникования расположены в узлах ГПУ-решетки, отдельные сектора икосаэдра имеют локальную ГЦК-решетку, а пентагональная симметрия частицы обусловлена наличием в ней дефекта дисклинационного типа, а именно шестью частичными клиновыми дисклинациями. Таким образом в работах [3,4] показано, что ИМЧ меди в виде бакеболов или звездчатых многогранников вырастают в процессе электрокристаллизации из икосаэдрических зародышей до микронных размеров и содержат частичные дисклинации, двойниковые границы, обрывающиеся на дисклинациях, двойниковые прослойки и вставки (рис. 1 в), обладающие огромной запасенной в объеме упругой энергией.

Задачей настоящего проекта является:

1) Вырастить методом электроосаждения металла на подложках ИМЧ меди размером в десятки микрон; Отделить от подложки т.е. получить порошок из ИМЧ (рис. 1 з)

2) Подобрать оптимальные режимы термообработки, при которых внутри ИМЧ меди формируются крупные полости (рис. 2 а);

3) Поскольку ИМЧ обладают высокой реакционной способностью и на воздухе уже спекаются при температурах 200–250°C (рис. 2б), то задача работы состоит в том, что бы, из медных частиц получить термообработкой порошок в виде отдельных полых микросфер.

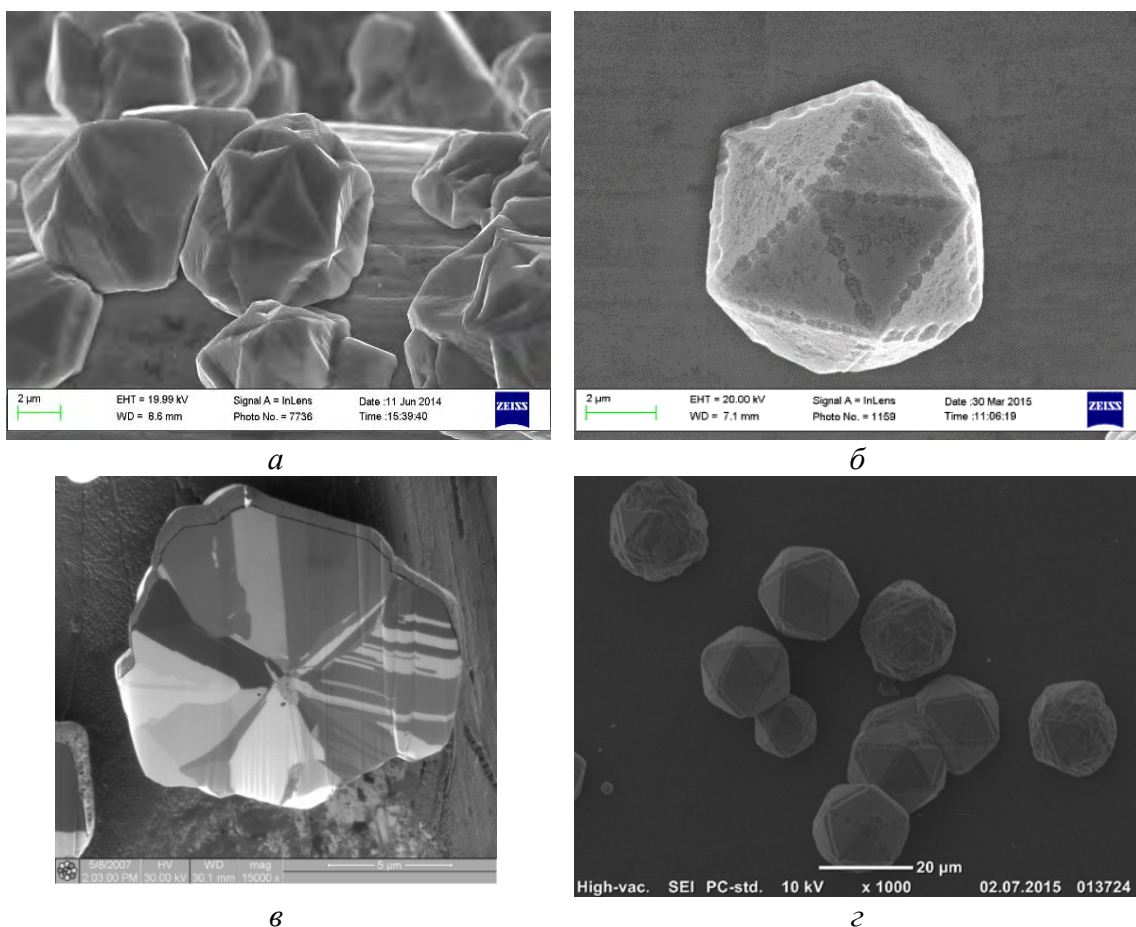


Рис. 1. Подложка с ИМЧ меди после электроосаждения (а); внешний вид ИМЧ (б), разрез частицы до термообработки (в); порошок из отдельных ИМЧ меди (з)

Поставленная задача решалась следующим образом. Сначала методом электроосаждения из раствора сернокислого электролита на подложке из нержавеющей стали при определенных технологических параметрах получали ИМЧ микронных размеров (рис. 1а, б), а затем ультразвуком или механическим путем отделяли частицы от подложки и получали порошок (рис. 1з). Размер частиц в порошке зависел от режима электроосаждения, времени осаждения, внешних факторов, поэтому использовался потенциостатический режим с перенапряжением на катоде до 130мВ и варьировалась продолжительность процесса, так чтобы размер частиц не превышал 40 мкм.

В работе [5] теоретически показано, что одним из способов релаксации запасенной в объеме ИМЧ энергии является формирование в них внутренних полостей, занимающих 50–80% объема частиц в процессе термообработки в кислородосодержащей среде. Эта идея была реализована на практике (рис. 2а). Для этого авторы работ проводили отжиг частиц на микросетке при определенных температурах в кислородосодержащей среде в муфельной печи. В результате чего, в частицах образовывались внутренние полости, которые были обнаружены в процессе резки отожженных ИМЧ (рис. 2а) ионной пушкой, непосредственно в камере сканирующего электронного микроскопа. Однако для полученного порошка из ИМЧ такая технология термообработки не подходит [6], т.к. в процессе отжига происходит спекание частиц (рис. 2б). Поэтому была разработана экспериментальная установка для проведения отжига микрочастиц меди в «кипящем» слое, чтобы в процессе нагрева до высоких температур (порядка 700°C), спекания не происходило.

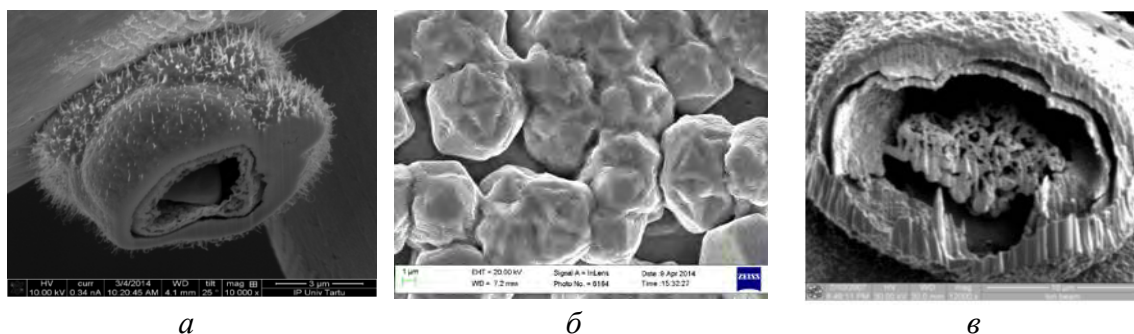


Рис. 2. ИМЧ с полостью внутри в разрезе (а); спекание частиц меди после термообработки в кислородосодержащей среде без использования специального устройства (б); частица с полостью внутри (в)

В данной работе для подбора режимов термообработки использовалась дифференциальная сканирующая калориметрия, для исследования изменений фазового состава частиц порошка применяли рентгеновский дифрактометр, эволюцию морфологии поверхности частиц меди в процессе отжига наблюдали при помощи электронного микроскопа.

Основная идея, такой термообработки заключается в том, чтобы проводить отжиг частиц порошка в потоке воздуха, т.е. отжиге ИМЧ непосредственно в установке работающей по принципу реактора с псевдоожиженным слоем. Сама установка состоит из вертикального металлического сосуда, в который помещаются частицы меди, сверху установка снабжена ловушкой для частиц, а снизу металлической трубкой для подключения к компрессору, подающему воздух в цилиндр и устройством позволяющем регулировать поток воздуха. Вся эта система помещается в муфельную печь, в которой и происходит отжиг частиц. Частицы меди находятся во взве-

шенном состоянии в температурном поле с помощью воздушного потока, что позволяет исключить спекание частиц в процессе термообработки.

Отжиг, по такой технологии, в течение 2-3 часов в кислородосодержащей среде позволяет формировать в микрочастицах полости, которые фиксируются путем разреза частиц в колонне электронного микроскопа.

Экспериментальная часть работы выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки Российской Федерации, постановление №220, в ФГБОУ ВПО «Тольяттинский государственный университет», договор №14.В25.31.0011

Список литературы

1. Перспективные материалы / под ред. д.ф.-м.н. Д.Л. Мерсона. – Тольятти: Издательство ТГУ, 2013. - №5. – С.219-269
2. Викарчук А.А. Структурообразование в наночастицах и микрокристаллах с пентагональной симметрией, формирующихся при электрокристаллизации металлов / А.А. Викарчук, И.С. Ясников // Вектор науки ТГУ. – Тольятти: ТГУ, 2006. – 250 с.
3. Pentagonal symmetry and disclinations in small particles / V.G. Gryaznov [et al.] // Crystal Research and Technology. – 1999. – V. 34. – № 9. –Р. 1091–1119.
4. Грязнов В.Г. Пентагональная симметрия и дисклинации в малых частицах / В.Г. Грязнов, А.М. Капрелов, А.Е.Романов // Материалы сборника трудов Дисклинации и ротационная деформация твердых тел. – Л.: Изд-во ФТИ АН СССР, 1986. – С. 47–83.
5. Vikarchuk A, Gryznova N, Dovzhenko O, Dorogov M, Romanov A. Structural phase transformations and morphological changes of icosahedral small copper particles in temperature fields and reactive media // Advanced Materials Research. – 2014. - №1013. – Р. 205-210.
6. Мальцев А. В., Овечкина Т.А., Грызунова Н. Н. Увеличение удельной поверхности каталитического медного порошка / А. В. Мальцев, Т. А. Овечкина, Н. Н. Грызунова // 17-ая Всероссийская молодежная научная школа-семинар Актуальные проблемы физической и функциональной электроники. - Ульяновск. – 2014. – С. 132-133.

СТРУКТУРА АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Д16 ПОСЛЕ КРИОГЕННОЙ ПРОКАТКИ С БОЛЬШИМИ СТЕПЕНЯМИ

**Крымский С.В., Автократова Е.В., Ситдилов О.Ш., Михайловская А.В.,
Маркушев М.В.**

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа, Россия,
stkr_imsp@mail.ru*

Введение

В последние годы большой научный и практический интерес вызывают металлы и сплавы, подвергнутые большим (severe, интенсивным) пластическим деформациям (ИПД) (с эффективной степенью деформации ϵ более 1), в том числе при низких гомологических (криогенных) температурах [1–8]. Причина обусловлена воз-

возможностью придания им повышенной прочности за счет подавления динамического возврата и, как следствие, формирования высокодефектных, в том числе ультрамелкозернистых и наноструктурных (УМЗ и НС) состояний с размером кристаллитов менее 1 и 0,1 мкм, соответственно. Несмотря на значительное количество работ последних лет, механизмы формирования и особенности строения указанных структур, также как и их потенциал в упрочнении, во многом до сих пор не ясны. Наименее изучен эффект криодеформации для дисперсионно-твердеющих сплавов, в том числе алюминиевых.

Цель работы – аттестация структуры и прочности алюминиевого сплава Д16 до и после криопробки (КП) до различных степеней, а также анализ природы процессов его структурообразования.

Материал и методы исследования

Исходным материалом служил промышленный пруток $\varnothing$ 60 мм сплава Д16 стандартного химического состава (Al–4,4Cu–1,4Mg–0,7Mn, вес.%). Заготовки в виде пластин с размерами 40x30x5 мм сначала нагревали в печи до температуры 505°C и закаливали в воду. Затем их прокатывали при температуре жидкого азота с суммарной степенью $\epsilon \sim 0,9 \dots 3,5$. Изотермические условия деформирования обеспечивали охлаждением заготовки и рабочих валков в жидком азоте после каждых 2-3-х проходов.

Структурно-фазовое состояние сплава до и после прокатки изучали методами оптической металлографии (ОМ), а также просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии (ПЭМ и СЭМ), и рентгеноструктурного анализа (РСА) (детали см. в [5]). Прочность сплава оценивали по замерам микротвердости. Образцы для всех видов анализа вырезали из центральной части заготовок.

Результаты и обсуждение

По данным ОМ, СЭМ и ПЭМ микроструктура сплава до прокатки была преимущественно волокнистой и состояла из вытянутых вдоль направления прессования зерен толщиной 100-200 мкм и ~5 % равноосных зерен размером ~5 мкм (рис. 1).

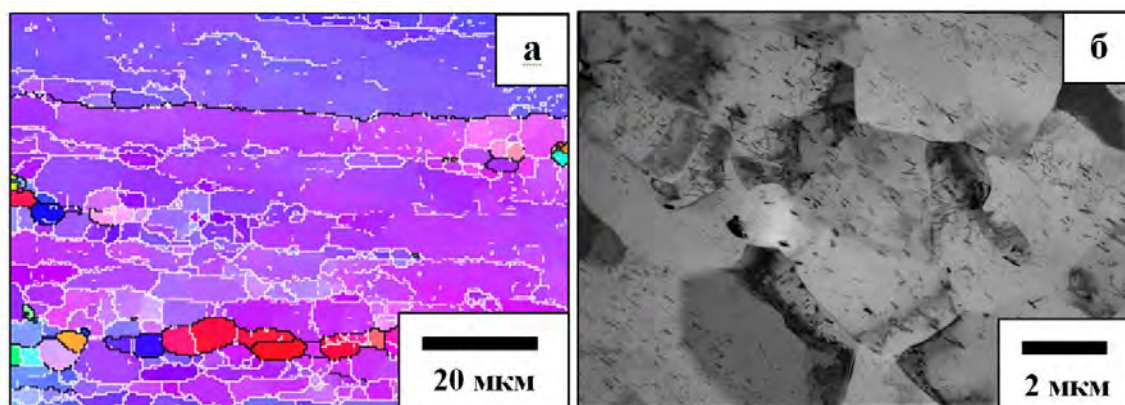


Рис. 1. СЭМ (а) и ПЭМ (б) структура сплава Д16 до прокатки. Белые линии на а и последующих EBSD картах – малоугловые границы (2–15°), черные – высокоугловые границы (> 15°).

Внутри волокон наблюдали полигонизованную структуру с субзернами тех же размеров и низкой плотностью дислокаций. Спектр границ в такой структуре был бимодальным при доле высокоугловых границ ~27 % и среднем угле ~16°. При этом

при низком уровне микронапряжений решетки матрицы, всего 0,08 % (рис. 3 б), размер областей когерентного рассеяния (ОКР) был довольно большим ~130 нм (рис. 3 а), а твердость не превышала 125HV (рис. 3 г).

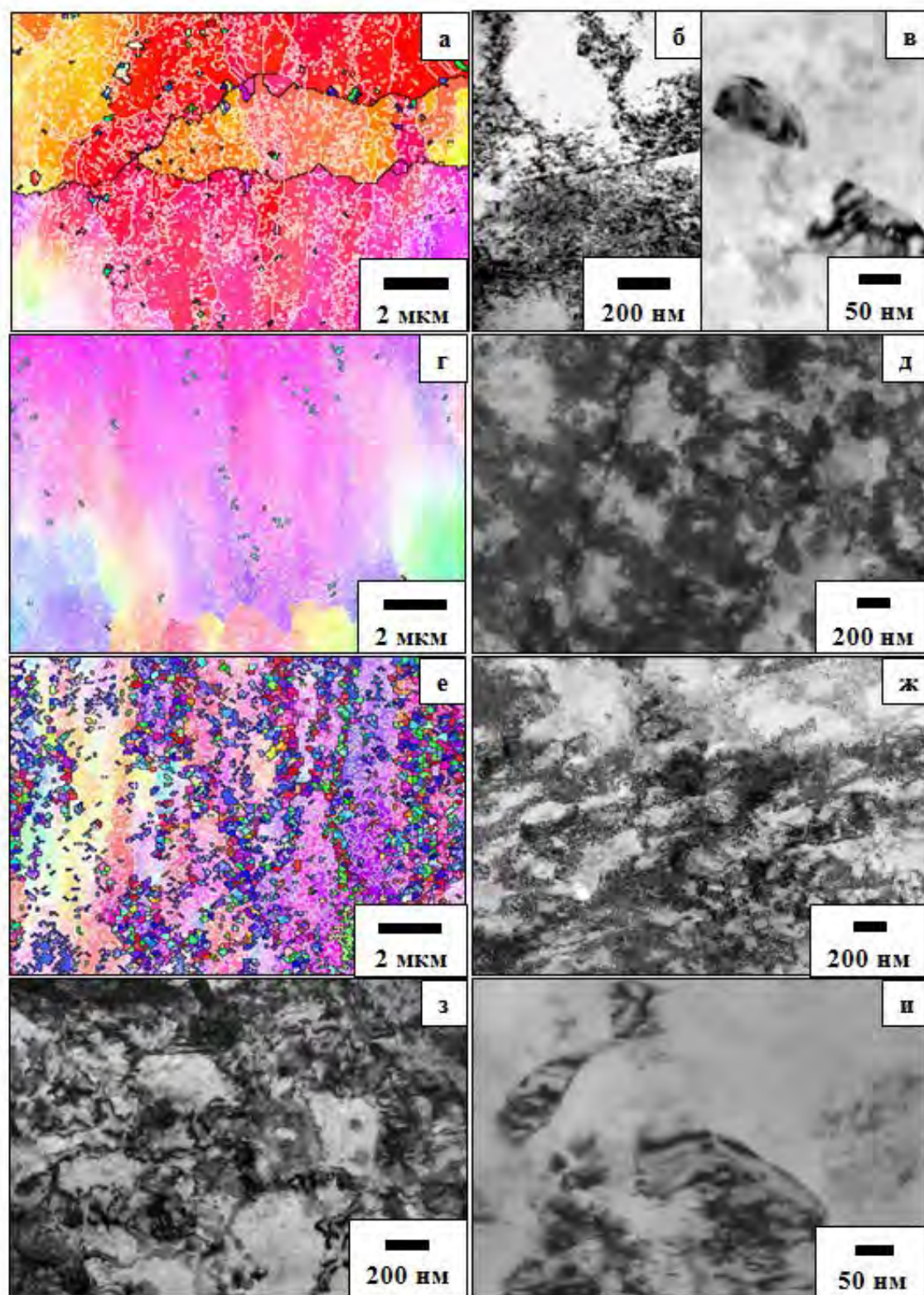


Рис. 2. СЭМ (а, г, е) и ПЭМ (б, в, д, ж-и) структура криопрокатанного с $e \sim 0,9$ (а-в), 2,0 (г, д) и 3,5 (е-и) сплава Д16. Направление прокатки вдоль горизонтальной оси

После КП с $\epsilon \sim 0,9$ тип зеренной структуры не изменился (рис. 2 а-в). Волокна лишь приобрели форму блинов (pancake) и на фоне увеличения их длины и уменьшения толщины до 20-30 мкм, отмечалось их деление на части новыми поперечными высокоугловыми границами. При этом внутри волокон сформировалась неоднородная ячеистая структура с высокой плотностью дислокаций (рис. 2 б), фиксировавшейся в НС металлах и сплавах, полученных, например, кручением под высоким давлением при комнатной температуре со значительно большими суммарными степенями [3,8-11]. Несмотря на это, в структуре КП сплава были обнаружены лишь отдельные новые зерна размером ~ 130 нм (рис. 2 в) с характерным для таких структур ПЭМ контрастом.

Прокатка также качественно не изменила спектр границ - он остался бимодальным при уменьшении доли ВУГ до ~ 13 % и среднего угла до 8° . Однако, в результате КП отмечалось свойственное ИПД НС материалам уменьшение ОКР до 50–60 нм (рис. 3 а) и заметный рост уровня микронапряжений решетки до 0,25 % (рис. 3 б). Эти структурные изменения оказались столь значимыми, что обусловили повышение твердости сплава в 1,4 раза (рис.3 г).

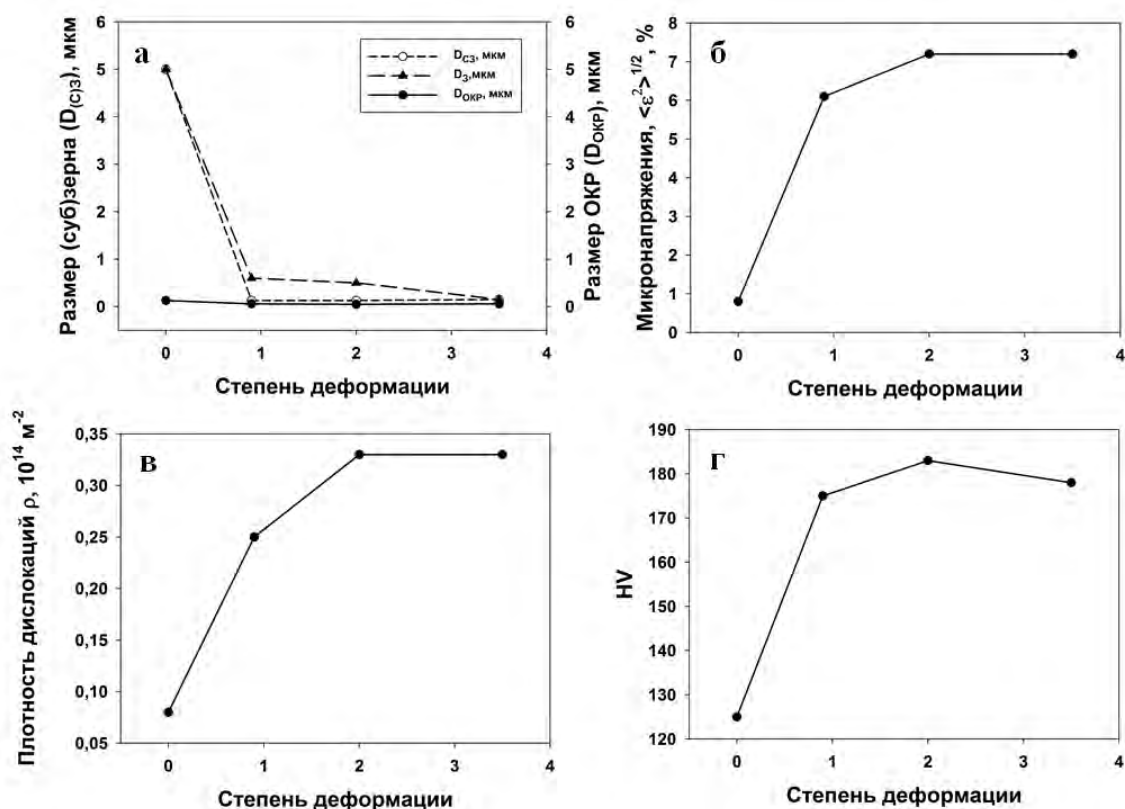


Рис. 3. Зависимость размера (суб)зерна и областей когерентного рассеяния (а), микронапряжений кристаллической решетки (б), плотности дислокаций (в) и микротвердости (г) сплава Д16 от степени криогенной деформации.

С ростом степени деформации до $\epsilon \sim 2,0$ толщина волокна стала соразмерной диаметру субзерна в исходном прутке, а внутри волокон повысилась плотность и однородность распределения малоугловых границ (рис. 2 г и д). При этом отмечалось дальнейшее повышение скалярной плотности дислокаций и рост микронапря-

жений решетки (рис. 3 б и в), вид и параметры спектра границ, как и доля и размер новых рекристаллизованных зерен практически не изменялись, а размера субзерна уменьшался (рис. 3 а).

Криопрокатка же с $e \sim 3,5$ привела к качественным изменениям строения сплава. На фоне утоненных до 5–7 мкм и фрагментированных волокон в сплаве сформировалась смешанная нано(суб)зеренная структура, состоящая из чередующихся и располагающихся в виде вытянутых поперек направления прокатки областей (полос) равноосных субзерен и зерен размером ~ 150 нм (рис. 2 е-и). При этом плотность дислокаций и твердость сплава не изменилась (рис. 3 в,г), границы на ПЭМ изображениях стали еще более четкими и меньшей толщины (рис. 2 з), а их спектр стал близким к случайному распределению с максимумом около 45° , долей ВУГ $\sim 70\%$, и средним углом разориентировки $\sim 31^\circ$.

Рассмотрим процессы и особенности эволюции структуры сплава, обусловившие его поведение.

На ранних этапах прокатки в материале резко повышалась плотность дислокаций и формировалась сетка малоугловых границ, что качественно сказалось на его твердости. С дальнейшим же ростом степени деформации происходило лишь совершенствование ячеистой структуры и увеличение разориентировки кристаллитов за счет трансформации малоугловых границ в высокоугловые. Эти процессы сопровождалась стабилизацией уровня микронапряжений и плотности накопленных дислокаций, что не столь заметно сказалось на твердости сплава. В своей совокупности такой характер изменения параметров структуры сплава свидетельствовал о том, что формирование новых зерен происходило непрерывной динамической рекристаллизацией [12,13]. Для ряда металлов и сплавов, подвергнутых большой тепловой или горячей деформации, было показано [9,14], что новые зерна при такой рекристаллизации формируются в результате трансформации вносимых при деформации дислокационных (суб)структур, контролируемой скоростью динамического возврата. Развитие же непрерывной рекристаллизации в области низких температур имеет ряд особенностей из-за низкой скорости динамического возврата, что делает дислокационные границы диффузными и затрудняет их трансформацию в высокоугловые [10]. При этом динамический возврат, приводящий к аннигиляции дислокаций и усовершенствованию строения малоугловых границ, начинает интенсивно развиваться лишь при достижении определенной «критической» степени деформации, и процессы формирования новых зерен «смещаются» в область больших степеней деформации. Поэтому формируется смешанная (суб)зеренная структура, состоящая из областей, в которых превалировал либо возврат, либо возврат и рекристаллизация.

Заключение

В результате криопрокатки при температуре жидкого азота со степенью $e \sim 3,5$ в горячепрессованном прутке сплава Д16 сформирована смешанная наноструктура, состоящая приблизительно наполовину из областей возврата с субзернами размером ~ 150 нм и областей новых рекристаллизованных зерен того же размера.

Структура сплава при криопрокатке претерпевает две основные стадии: а - формирование малоразориентированных дислокационных (ячеистых) полосовых структур с широкими границами, и б - совершенствование структуры полос, на первом этапе которого дислокационные границы становятся более узкими и упорядоченными вследствие уменьшения их толщины и увеличения в них плотности дислокаций. При достижении определенной «критической» степени деформации, и, соответственно, высокой плотности дислокационных формирований, в сплаве начинают активизироваться процессы динамического возврата и непрерывной динамической

рекристаллизации, приводящие к увеличению доли высокоугловых границ и новых рекристаллизованных зерен.

Список литературы

1. Хаймович П.А. Криодеформация металлов при всестороннем сжатии // ВАНТ. 2006. № 4. С. 29-35.
2. Ma E. Eight Routes to Improve the Tensile Ductility of Bulk Nanostructured Metals and Alloys. JOM. 2006. № 4. P. 49-53.
3. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Прочность наноструктур // УФН. 2009. Т. 179. № 4. С. 337-358.
4. Panigrahi S.K., Jayaganthan R., Pancholi V. Effect of plastic deformation conditions on microstructural characteristics and mechanical properties of Al 6063 alloy // Mat. Des. 2009. V. 30. 1894-1901.
5. Крымский С.В., Автократова Е.В., Ситдигов О.Ш., Маркушев М.В. Твердость криопрокатанного и искусственно состаренного алюминиевого сплава Д16 // Письма о материалах. 2012. Т. 2. № 1. С. 45-48.
6. Zhao Y.-H., Liao X.-Zh., Cheng Sh., Ma E., Zhu Y.T. Simultaneously increasing the ductility and strength of nanostructured alloys // Adv. Mater. 2006. V. 18. P. 2280-2283.
7. Huang Y., Prangnell P.B. The effect of cryogenic temperature and change in deformation mode on the limiting grain size in a severely deformed dilute aluminium alloy // Acta Mater. 2008. V. 56. P. 1619-1632.
8. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы. М.: Академкнига, 2007. 398 с.
9. Gourdet S., Montheillet. An experimental study of the recrystallization mechanism during hot deformation of aluminium // Mat. Sci. Eng. A. 2000. V. 283. P. 274-288.
10. Kobayashi C., Sakai T., Belyakov A., Miura H. Ultrafine grain development in copper during multidirectional forging at 195 K // Phil. Mag. Lett. 2007. V. 87. № 10. P. 751-766.
11. Gubicza J., Chin N.Q., Krallics Gy., Schiller I., Ungar T. Microstructure of ultrafine-grained fcc metals produced by severe plastic deformation. Curr. App. Phys. 2006. V. 6. P. 194-199.
12. Jazaeri H., Humphreys F.J. The transition from discontinuous to continuous recrystallization in some aluminium alloys: I – deformed state // Acta mater. 2004. V. 52. P. 3239-3250.
13. Krymskiy S., Sitdikov O., Avtokratova E., Murashkin M., Markushev M. Strength of cryorolled commercial heat hardenable aluminum alloy with multilevel nanostructure // Rev. Adv. Sci. Mater. 2012. V. 31. P. 145-150.
14. Sitdikov O., Avtokratova E., Sakai T., Tsuzaki K. Ultra fine-grain structure formation in an Al-Mg-Sc alloy during warm ECAP // Met. Mat. Trans. A. 2013. V. 44. № 2. P. 1087-1100.

ПРИМЕНЕНИЕ КОНФОКАЛЬНОЙ ЛАЗЕРНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ИЗЛОМОВ

Данилов В.А., Мерсон Е.Д., Мерсон Д.Л.

Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия

V.Danilov@yandex.ru

1. Введение

Фрактография (анализ изломов материалов) – это один из важнейших научно-исследовательских методов, применяемых, например, при выявлении причин разрушения [1,2]. В течение последних лет актуальным направлением фрактографических исследований является разработка методов количественного описания рельефа поверхностей разрушения материалов [3-5]. Связано это с тем, что в большинстве случаев фрактографический анализ носит лишь качественный описательный характер, что негативно сказывается на объективности получаемых результатов. Так, например, распространенной задачей является определение соотношения вязкой и хрупкой составляющих в изломах сталей. Однако корректность определения соответствия рельефа того или иного участка поверхности излома хрупкому или вязкому разрушению, на сегодняшний день, полностью зависит от опыта и навыков исследователя. Связано это с тем, что в стандартных методиках, отсутствует какой-либо регламентированный количественный параметр, который бы описывал степень вязкости поверхности разрушения и одновременно мог бы быть легко измерен с помощью современного оборудования.

Известно, что энергия, затраченная на образование новой поверхности прямо пропорциональна площади данной поверхности. Поэтому хрупкое разрушение материала, для которого необходима минимальная энергия, сопровождается образованием практически гладких поверхностей, и наоборот изломы вязких материалов имеют сильно развитый рельеф [1,2]. Следовательно, площадь поверхности разрушения может служить мерой вязкости разрушения материала. Тогда задача объективного количественного описания вязкости излома в большинстве случаев сводится к корректному измерению его рельефа и получению массива данных, содержащих трехмерные координаты каждой точки его поверхности. Одним из наиболее перспективных, с точки зрения решения рассматриваемой задачи, является метод КЛСМ, позволяющий получать трёхмерные изображения поверхности, обеспечивая при этом высокую точность во всех 3х измерениях и достаточную разрешающую способность. В литературе отмечена высокая эффективность использования данного метода для решения многих материаловедческих задач, в том числе, для исследования поверхностей разрушения металлических и других материалов [6-10].

Целью настоящей работы было установить возможность применения конфокальной лазерной сканирующей микроскопии для количественной оценки вязкости поверхности разрушения низкоуглеродистой стали.

2. Методика

Стандартные образцы размером 10×10×55 мм с U-образным надрезом для испытания на ударный изгиб были вырезаны электроискровым методом из листа стали марки 20. Испытания проводили при помощи маятникового копра JB-W300, Time Group на образцах: 1) охлажденных в жидком азоте до –196° С и 2) нагретых до +150°С. При этом удавалось получить полностью хрупкий излом в первом случае и полностью вязкий во втором. Исследование изломов образцов проводилось при по-

мощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JCM-6000 Nescop II, JEOL и KLCM Lext OLS4000, Olympus.

Устройство микроскопа Lext OLS4000 включает конфокальную оптическую схему, отсекающую внефокусные лучи света, благодаря чему повышается резкость и контрастность изображения. При этом в реальном времени на экране наблюдаются только те области поверхности исследуемого объекта, которые находятся в фокусе объектива. Получение такого изображения происходит за счет построчного сканирования поверхности лучом фиолетового лазера с длиной волны 405 нм. Путем перемещения объектива вдоль оси Z задаются верхняя и нижняя границы сканирования. Полученный таким образом вертикальный диапазон сканирования разбивается пользователем на ряд равных интервалов – шагов сканирования. Далее, путем перемещения объектива вдоль оси Z с данным шагом микроскоп производит серию снимков – оптических срезов поверхности, которые, затем используются для реконструкции рельефа поверхности объекта. В результате получается полностью резкое 2D изображение поверхности, а также 3D изображение, представляющее собой цветовую карту массива высот.

Опираясь на рассуждения, приведенные во введении, в качестве параметра, описывающего характер поверхности разрушения, была выбрана характеристическая площадь поверхности S_g – площадь рельефа поверхности, отнесенная к площади поля зрения (ПЗ). Тем не менее, прежде чем перейти непосредственно к измерениям требовалось отработать методику получения изображений, т.к. существует несколько параметров съемки, которые могут существенно влиять на окончательное значение искомых величин:

1. объектив и увеличение
2. шаг сканирования вдоль оси Z
3. фильтр для устранения оптических шумов

3. Результаты

3.1. Отработка методики съемки

Выбор объектива и увеличения

Первоначально для решения поставленных задач требовалось подобрать подходящий объектив. Поскольку микроскоп позволяет производить панорамную сшивку изображений, и размер области съемки фактически неограничен, то увеличение объектива должно было быть по возможности наибольшим, т.к. разрешающая способность при этом также максимальна. Однако существует ряд других причин, по которым применение некоторых объективов в данной работе оказалось ограничено. В стандартной комплектации микроскоп Lext OLS4000 оснащен пятью объективами. Помимо этого, в наличии имелось два дополнительных длиннофокусных объектива. Параметры всех объективов приведены в таблице 1.

Объективы MPLFLN5X и MPLFLN10X имеют достаточно низкое увеличение и, согласно инструкции, не предназначены для измерений, вследствие большого количества оптических шумов (рис. 1а). Поэтому далее эти объективы не рассматривались. Объективы MPLAPON50XLEXT и MPLAPON100XLEXT обеспечивают наибольшее увеличение и разрешающую способность (рис. 1б), однако при этом имеют очень маленькое рабочее расстояние, величина которого не позволяет использовать их для съемки сильно развитых поверхностей. Вследствие этого их применение возможно только в случае съемки достаточно плоских изломов. Изображения поверхности изломов, полученные с помощью длиннофокусных объективов LMPLFLN20X LMPLFLN50X, также оказались неудовлетворительными из-за большого количества шумов вследствие сильных перепадов яркости (рис. 1в), что, также

сделало невозможным их применение в измерительных целях. Таким образом, удовлетворительными характеристиками обладал только один объектив – MPLAPON20XLEXT, который одновременно обеспечивал достаточные значения увеличения, разрешающей способности и рабочего расстояния (рис. 1з).

Таблица 1. Характеристики объективов для микроскопа LEXT OLS4000

Название	Увеличение	Поле зрения, мкм	Рабочее расстояние, мм	Числовая апертура
MPLFLN5X	100х	2560х2560	20ю00	0ю15
MPLFLN10X	200х	1280х1280	11ю00	0ю30
MPLAPON20XLEXT	400х	640х640	1ю00	0ю60
MPLAPON50XLEXT	1000х	256х256	0.35	0.95
MPLAPON100XLEXT	2100х	128х128	0.35	0.95
Длиннофокусные				
LMPLFLN20X	400х	640х640	12.00	0.40
LMPLFLN50X	1000х	256х256	10.60	0.50

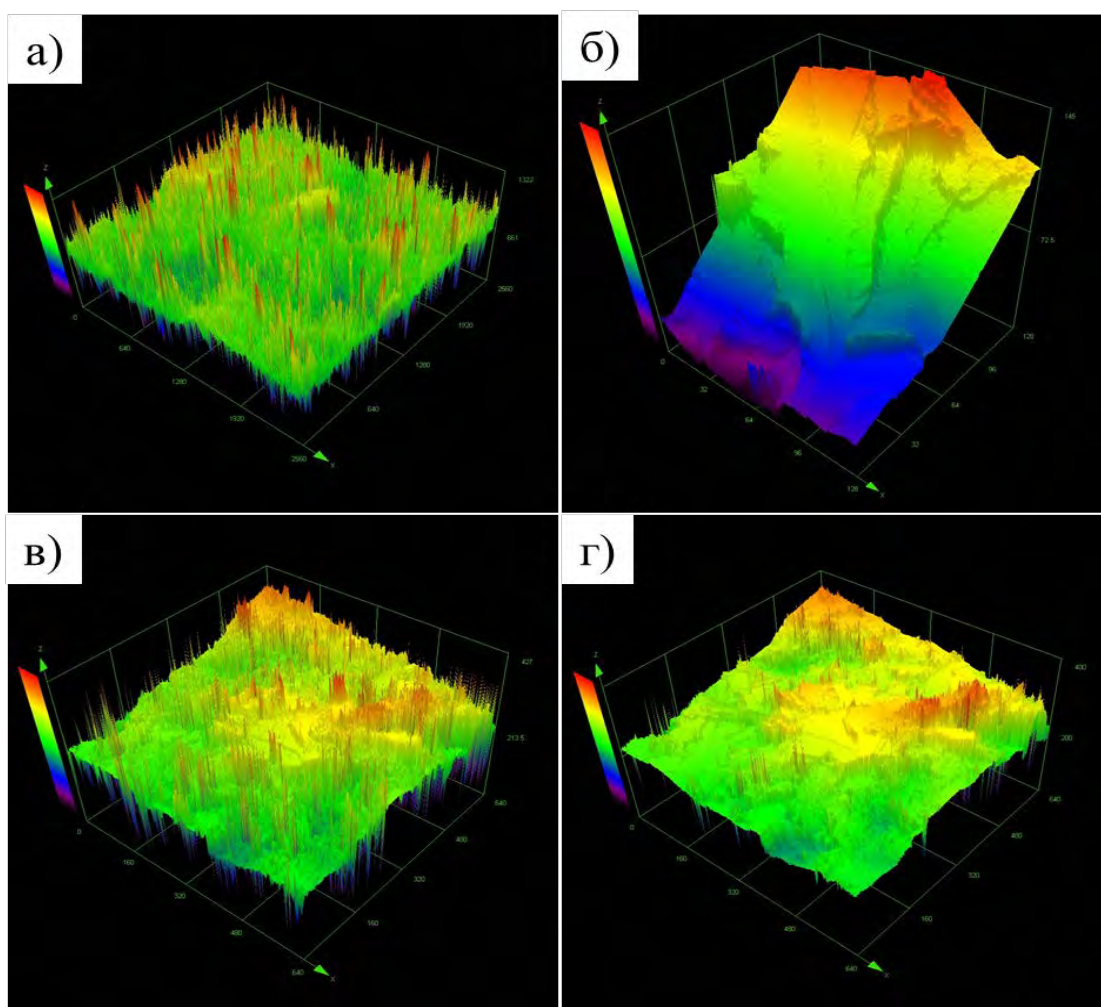


Рис. 1. Примеры изображений полученных с помощью объективов: а) MPLFLN5X (увеличение 100х), б) MPLAPON100XLEXT (увеличение 2100х), в) LMPLFLN20X (увеличение 400х), г) MPLAPON20XLEXT (увеличение 400х).

Выбор фильтра для устранения шумов

Получаемые с помощью КЛСМ изображения могут содержать оптические шумы, выраженные в виде резких пиков и провалов вдоль оси Z на 3D снимке. В таком случае, перед началом каких-либо измерений, необходимо произвести фильтрацию изображения с помощью одного или нескольких фильтров, представленных в стандартном программном обеспечении. В программном обеспечении Lext OLS4000 имеется 9 различных фильтров для обработки полученных снимков: для плоских, круглых, зубчатых поверхностей, фильтры сглаживания и удаления шумов и т.д. Для выбора наиболее эффективного инструмента, одно и то же изображение было обработано при помощи разных фильтров. При использовании большинства фильтров происходило искажение исходной поверхности в виде грубых, резких срезов рельефа (рис. 2а). Кроме того, зачастую шум полностью не удалялся (рис. 2а). Согласно проведенным исследованиям, наиболее эффективное удаление шумов с минимальным искажением реальной поверхности, обеспечивает фильтр «pre-measurement» (PM) предназначенный для фильтрации изображения перед измерениями (рис. 2б).

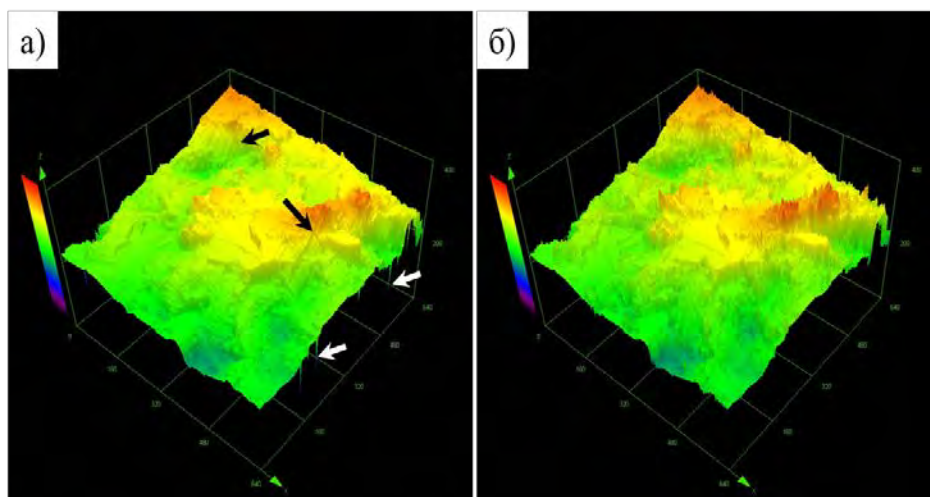


Рис. 2. Изображение на рис. 1г, обработанное с помощью фильтров «Step surface» (а) и «Pre-measurement» (б). Черными стрелками показаны области поверхности искаженные после фильтрации, белыми стрелками отмечены оставшиеся шумы.

Выбор шага сканирования вдоль оси Z

Для увеличения разрешающей способности вдоль оси Z шаг сканирования (расстояние между двумя ближайшими оптическими срезами) должен быть по возможности минимален. Однако уменьшение шага сканирования при данном диапазоне сканирования влечет за собой увеличение времени съемки. Поэтому для снижения трудоемкости необходимо было подобрать такой шаг сканирования, при котором время съемки было бы минимальным при достаточной точности измеренных величин. Для этого в изломах образцов в одной и той же области при постоянном диапазоне сканирования вдоль оси Z производили съемку с разным шагом сканирования, фиксировалось время сканирования, и вычислялась характеристическая площадь поверхности S_r до и после фильтрации изображения.

На рис. 3 видно, что при увеличении шага сканирования, как для хрупкого (рис. 3а), так и для вязкого (рис. 3б) изломов время съемки уменьшается, а величина характеристической площади поверхности S_r возрастает. При этом после увеличения шага сканирования до 0,5 мкм время съемки составляет менее 150 секунд для вязкого и хрупкого образцов и далее снижается незначительно. В то же время величина S_r

до фильтрации возрастает практически монотонно на всем диапазоне шагов сканирования. Однако после фильтрации шумов при помощи фильтра РМ параметр S_r значительно уменьшается и остается практически неизменным при любой величине шага сканирования, не превышающей 1 мкм. Таким образом, для данного диапазона сканирования съемку целесообразно производить при шагах сканирования от 0,5 до 1 мкм. Тем не менее, следует учитывать, что увеличение диапазона сканирования будет увеличивать время съемки.

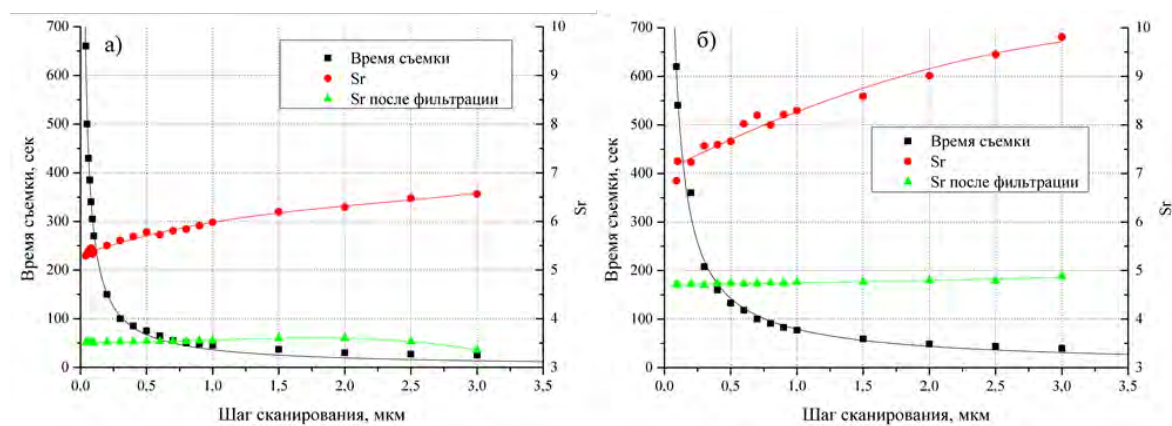


Рис. 3. Зависимость времени съемки и характеристической площади поверхности S_r до и после РМ фильтрации для хрупкого (а) и вязкого (б) изломов

3.2. Сравнение рельефов вязкого и хрупкого изломов

По методике, скорректированной в соответствии с описанными выше результатами, была произведена съемка и фильтрация 50 кадров из произвольных областей хрупкого и вязкого изломов. Для них были рассчитаны параметры характеристической площади поверхности S_r в соответствии со стандартом ISO 25178, распределения которых приведены на рис. 4, соответственно.

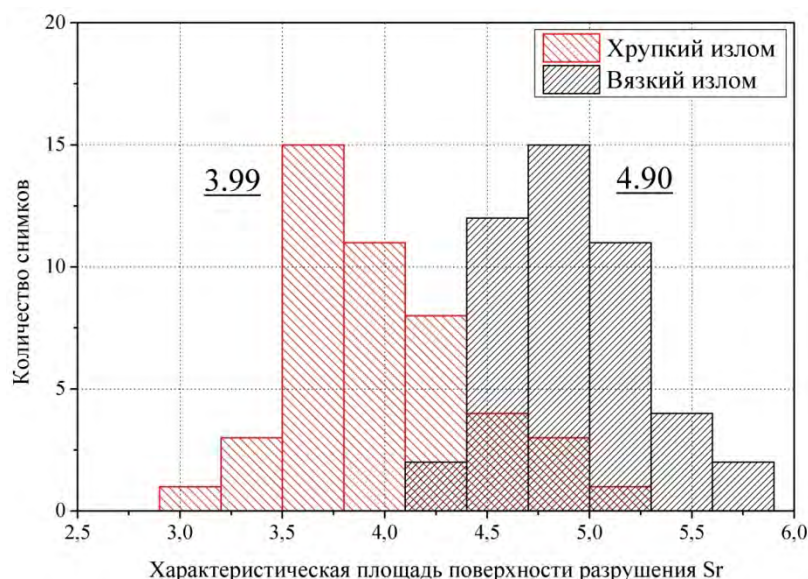


Рис. 4. Распределение значений характеристической площади поверхности хрупкого и вязкого изломов для выборки из 50 снимков. На гистограмме указаны средние значения S_r

Из гистограммы, приведенной на рис. 4, следует, что хотя распределения значений S_g для вязкого и хрупкого изломов имеют зону перекрытия, пиковые значения распределений четко разделяются. При этом среднее значение S_g для хрупкого излома на 1 меньше, чем для вязкого. Действительно площадь поверхности должна уменьшаться при уменьшении работы разрушения, связанной с затраченной энергией. Следовательно, параметр S_g может быть использован для описания степени вязкости излома.

4. Заключение

Настоящее исследование позволило разработать и апробировать методику съемки изломов стальных ударных образцов при помощи КЛСМ, позволяющую получать трехмерные изображения поверхности разрушения металла, пригодные для ее дальнейшего количественного анализа.

Показано, что характеристическая площадь поверхности разрушения S_g является количественным параметром, который может быть легко найден при использовании изображений, полученных с помощью КЛСМ, и использован для оценки вязкости излома.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-02-31052

Список литературы

1. Клевцов Г.В., Ботвина Л.Р., Клевцова Н.А., Лимарь Л.В. Фрактодиагностика разрушения металлических материалов и конструкций. М.: МИСиС, 2007. 264 с.
2. Балтер М.А., Любченко А. П., Аксенова С. И. Фрактография – средство диагностики разрушенных деталей. М.: Машиностроение, 1978. 184 с.
3. Штремель М.А. Разрушение. В 2 кн. Кн. 1. Разрушение материала: моногр. –М.: Изд. Дом МИСиС, 2014. – 670 с
4. Кудря А.В., Соколовская Э.А., Арсенкин А.М. Эффективность применения средств наблюдения различной размерности для анализа морфологии вязкого излома улучшаемых сталей // Деформация и разрушение материалов. 2010. № 1. С. 38–44.
5. Соколовская Э.А. О воспроизводимости результатов измерений структур и изломов с использованием компьютеризированных процедур // Вопросы материаловедения. 2013. Т. 76, № 4. С. 143–153.
6. Tata B.V.R., Raj B. Confocal laser scanning microscopy: Applications in material science and technology // Bull. Mater. Sci. Springer India, 1998. Vol. 21, № 4. pp. 263–278.
7. Skálová, L.; Staňková, H.; Mašek B. Possible Application of Laser Scanning Confocal Microscopy in Material Science // 8th Multinat. Congr. Microsc. 2007. P. 199.
8. Исходжанова И.В. Применение метода конфокальной лазерной сканирующей микроскопии для исследования коррозионных повреждений // Труды ВИАМ. 2015. № 4. С. 11.
9. Wendt U. et al. Quantification of Fracture Surface Topographies based on Confocal Laser. 2003. Vol. 9. pp. 370–371.
10. López-Cepero J.M. et al. Confocal Microscopy for Fractographical Surface Characterization of Ceramics // Microsc. Anal. 2005. pp. 13–15.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МАКРОСКОПИЧЕСКОЙ ЛОКАЛИЗАЦИИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВА СО СВЕРХСТРУКТУРОЙ $L1_2$

Липатникова Я.Д., Старенченко В.А., Соловьева Ю.В.

Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Томск, Россия
yanna_f@sibmail.com

Особенностью сплавов со сверхструктурой $L1_2$ является возрастание напряжений течения и предела текучести по мере роста температуры деформации. С ростом температуры в данных материалах значительно увеличивается сопротивление деформированию. Снижение высокотемпературных свойств данных материалов связано с вовлечением в процессе деформации скольжения по кубическим плоскостям. Кубическое скольжение может подавляться, если ориентация оси деформации близка к направлению $[0\ 0\ 1]$. Однако при высокотемпературной деформации в данной ориентации было обнаружено, так называемое, явление суперлокализации (или сверхлокализации) пластической деформации [1]. Данное явление можно описать схематически следующим образом: при небольших степенях деформации на поверхности кристалла появляется полоса, шириной $50\div 70$ мкм, которая проходит через весь кристалл, и в которой полностью локализуется вся дальнейшая деформация, разделяя монокристалл на две части (рис. 1).

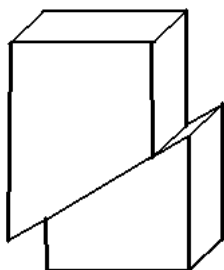


Рис. 1. Схема суперлокализации

В данной работе были проведены исследования характера макроскопической локализации пластической деформации и структуры полос макроскопического сдвига в зависимости от ориентации оси деформации. Для экспериментальных исследований высокотемпературным сжатием ($T = 918\text{K}$) были отобраны образцы монокристалла сплава Ni_3Ge с точной кристаллогеометрической ориентацией $[0\ 0\ 1]$ и образцы, ось сжатия которых соответствовала направлению $[\bar{1}\ 3\ 9]$.

Экспериментальное исследование показало, что отклонение от точного направления $[0\ 0\ 1]$ оказывает влияние на структуру и ширину полосы суперлокализации. Если в ориентации $[0\ 0\ 1]$ полоса суперлокализации представляет собой единичную макроступень на поверхности кристалла (рис. 2, а), то в ориентации $[\bar{1}\ 3\ 9]$ полоса теряет резкие очертания, становясь размытой (рис. 2, б). Металлографическим травлением было выявлено образование поликристаллической структуры в области макроскопической локализации (рис. 3). В ориентации оси деформации $[0\ 0\ 1]$ полоса имеет ширину равную $50\div 60$ мкм и четкие очертания (рис. 3, а), в ориентации оси деформации $[\bar{1}\ 3\ 9]$ полоса более размыта, имеет более сложную структуру и ширину порядка 600 мкм (рис. 3, б).

По всей видимости, уширение и размытие полосы связано с вовлечением в процесс деформации скольжения по кубическим плоскостям, которые оказываются нагруженными в ориентации $[\bar{1}\ 3\ 9]$ в отличие от ориентации $[0\ 0\ 1]$.

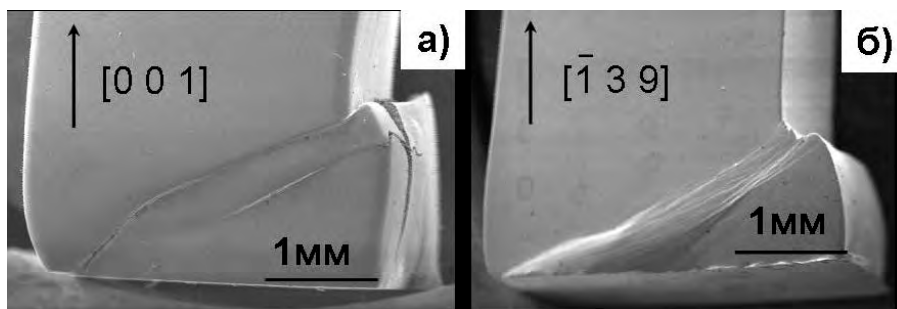


Рис. 2. Макроскопическая локализация пластической деформации монокристаллов Ni_3Ge с осями деформации (а) $[0\ 0\ 1]$, (б) $[\bar{1}\ 3\ 9]$ при температуре 918 К

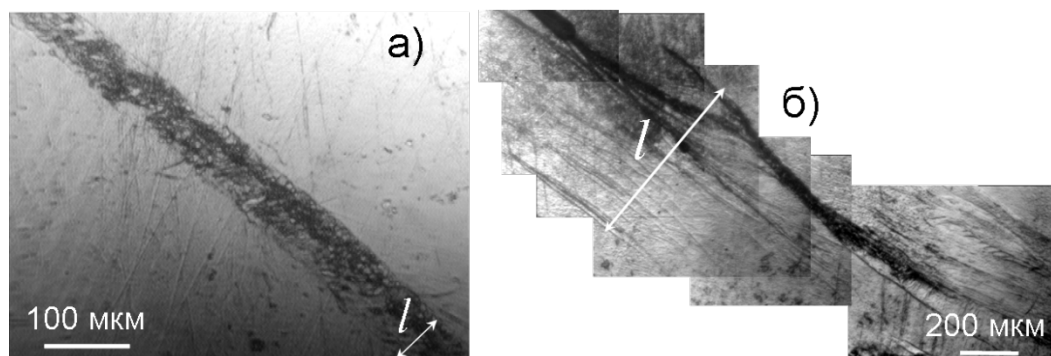


Рис. 3. Структура полосы суперлокализации монокристаллов с осями деформации (а) $[001]$; (б) $[\bar{1}\ 3\ 9]$ (травление после удаления с поверхности слоя около 0,1 мм)

Вовлечение в процесс деформации кубического скольжения ведет к усложнению дислокационных процессов в процессе деформации. Поперечное скольжение в плоскостях куба дает возможность разблокировки дислокационных барьеров Кира-Вильсдорфа, снижая в октаэдрических плоскостях скольжения плотность дислокаций, и тем самым, уменьшая скорость образования границ разориентации. Таким образом, кубическое скольжение ведет к уменьшению макроскопической локализации при высоких температурах, уширяя и размывая полосы локализованного сдвига.

Переход от одной ориентации к другой не влияет на расположение полос суперлокализации, в обоих случаях полоса образуется в области действия концентратора напряжения (ребра монокристалла).

Таким образом, наиболее выраженной полоса суперлокализации является в наиболее жесткой ориентации $[0\ 0\ 1]$. При переходе к менее жестким ориентациям ($[\bar{1}\ 3\ 9]$) и при сохранении высокопрочного состояния снижается степень локализованности полосы. Переход к ориентации с развитым кубическим скольжением (например, к ориентации $[\bar{2}\ 3\ 4]$), которое не позволяет достичь высокопрочного состояния, полностью снимает явление суперлокализации.

Также одним из условий появления суперлокализации является высокая температура деформации ($T > 0,6 T_{\text{пл}}$), которая при высокопрочных ориентациях оси сжатия приводит к высокой плотности дислокаций и точечных дефектов. Это в свою очередь приводит к некристаллографическому движению дислокаций и произвольному их перераспределению, при этом дислокационная структура в локальной области становится неоднородной. Еще одним появлению полос суперлокализации является наличие концентраторов напряжения в объеме монокристалла (ими могут быть

углы и ребра монокристалла), так как зарождение полос суперлокализации, как правило, начинается в области действия концентраторов напряжения.

Так как возникновение суперлокализации пластической деформации связано не только со свойствами микроструктуры (строение дислокаций, плотности дислокаций, точечных дефектов и границ разориентации), но и со свойствами макрообъема (неоднородности напряженного состояния, наличие концентраторов напряжения), то при построении модели, описывающей данный процесс необходимо учитывать, как свойства микроструктуры, так и свойства макрообъема.

Модель, учитывающая свойства микроструктуры монокристаллов сплавов с L1₂ сверхструктурой описана в работе [2]. Это модель дислокационной кинетики, которая в общем виде может быть записана в матричной форме.

$$\begin{cases} \bar{\dot{X}} = \bar{G}(x_i, y_i, t) + \bar{R}(x_i, y_i, t), \\ \bar{Y}(x_i, y_i, t) = 0, \end{cases}$$

где $\bar{X}$ – матрица совокупности продуктов деформации, $\bar{G}$ и $\bar{R}$ – матрицы образования и аннигиляции продуктов деформации соответственно, $\bar{Y}$ – матрица, описывающая условия эксперимента, t – время.

Для качественного исследования данной модели были сделаны следующие допущения: концентрации точечных дефектов, коэффициенты, контролирующие баланс границ разориентации, независимы от температуры и напряжений. В этих предположениях модель принимает следующий упрощенный вид:

$$\frac{\delta \rho}{\delta \varepsilon} = C_1 \frac{(\alpha G b)^2 \rho}{\tau} \omega + \frac{C_2 e^{-U_1/kT} + C_3 e^{-U_2/kT}}{G b \rho^{1/2}} - \frac{1}{\dot{\varepsilon}} A \frac{\rho^2}{\tau} - \frac{1}{\dot{\varepsilon}} R \rho N + \xi \frac{N}{\Delta h},$$

$$\frac{dN}{d\varepsilon} = I \rho N - \xi N,$$

$$\tau = \tau_f^0 + \gamma_1 \tau_0^{(1)} \exp(-U_1/kT) + \gamma_2 \tau_0^{(2)} \exp(-U_2/kT) + (\alpha_0 - \beta T) G b \rho^{1/2} + \frac{G b N}{4\pi} \lg\left(\frac{1}{N b}\right),$$

где ρ – плотность дислокаций; ε – величина относительной пластической деформации; $\dot{\varepsilon}$ – скорость пластической деформации; C_1, C_2, C_3 – коэффициенты модели [2]; ω – доля краевых дислокаций в общей плотности дислокаций; G – модуль сдвига; b – модуль вектора Бюргерса; τ – деформирующее напряжение; U_1, U_2 – энергии активации самоблокировки винтовых и краевых компонентов сверхдислокационных петель; γ_1, γ_2 – весовые коэффициенты; $\tau_0^{(1)}, \tau_0^{(2)}$ – предэкспоненциальные множители, независимые от температуры; N – плотность границ разориентаций; Δh – среднее расстояние между дислокациями в границах разориентаций; I, R, ξ – коэффициенты, контролирующие баланс границ разориентаций [2]; A – коэффициент аннигиляции; α – параметр междислокационного взаимодействия; α_0, β – константы, определяемые из экспериментальной зависимости $\alpha(T)$, получаемой для конкретного L1₂ сплава.

Качественное исследование модели показало, что в зависимости от параметров системы контролирующих перестроение дислокаций в границы разориентации наблюдаются различные сценарии развития системы: монотонное упрочнение (рис. 4, а) и аperiodическое затухающее упрочнение (рис. 5, а).

Сценарии развития решения уравнений модели дислокационной кинетики – это те сценарии, которые учитываются в элементарном объеме макроскопического об-

разца. Если известен закон деформации элементарного объема среды, то процесс макроскопической деформации можно описать с помощью модели механики сплошной среды, где сплошная среда состоит из элементарных объемов. Свойство элементарного объема при этом определяется моделью дислокационной кинетики дефектной среды.

Модель механики сплошной среды позволяет учесть неоднородности напряженного состояния в образце при одноосном сжатии. Система уравнений включает универсальные уравнения, описывающие движения сплошных сред: законы сохранения массы, импульсов и энергии; определяющие соотношения теории пластического течения и уравнение состояния в форме Ми-Грюнаизена.

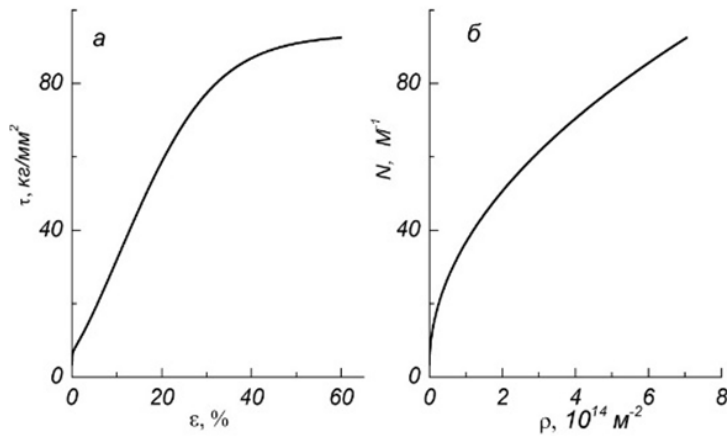


Рис. 4. Кривая упрочнения (а) и фазовый портрет (б) при параметрах модели $\rho_0 = 10^{10} \text{ м}^{-2}$, $\xi = 0,01$, $\Delta h = 10^{-8} \text{ м}$, $R = 0,4$, $I = 7 \cdot 10^{-14}$, $T = 520 \text{ К}$

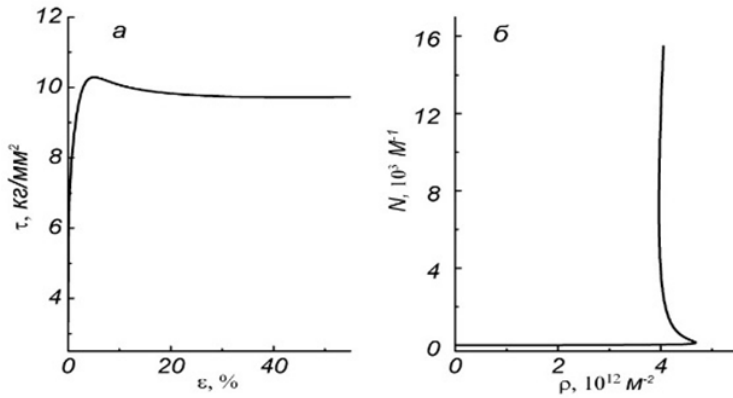


Рис. 5. Кривая упрочнения (а) и фазовый портрет (б) при параметрах модели $\rho_0 = 10^{10} \text{ м}^{-2}$, $\xi = 0,01$, $\Delta h = 10^{-8} \text{ м}$, $R = 0,4$, $I = 5 \cdot 10^{-13}$, $T = 870 \text{ К}$

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho dV = 0, \quad \frac{d}{dt} \int_V \rho \bar{\mathbf{u}} dV = \int_{\Sigma} \bar{\mathbf{n}} \cdot \bar{\boldsymbol{\sigma}} dS, \quad \frac{d}{dt} \int_V \rho E dV = \int_{\Sigma} \bar{\mathbf{n}} \cdot \bar{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \bar{\mathbf{u}} dS,$$

$$\bar{\mathbf{e}} = \frac{\bar{\mathbf{s}}^\nabla}{2\mu} + \lambda \bar{\mathbf{s}}, \quad \bar{\mathbf{s}} : \bar{\mathbf{s}} = \frac{2}{3} \bar{\boldsymbol{\sigma}}_T^2(q),$$

$$p(\nu, \varepsilon) = \frac{\rho_0 c_0^2 \left(1 - \frac{\varepsilon \gamma_0}{2}\right)}{(1 - \zeta \cdot \varepsilon)^2} \varepsilon + \rho_0 \gamma_0 \varepsilon,$$

где t – время, V – объем интегрирования, Σ – поверхность, ограничивающая объем V , $\bar{\mathbf{n}}$ – единичный вектор внешней нормали к поверхности Σ , ρ – плотность, $\bar{\boldsymbol{\sigma}} = -p\bar{\mathbf{g}} + \bar{\mathbf{s}}$ – тензор напряжений, $\bar{\mathbf{s}}$ – его девиатор, p – давление, $\bar{\mathbf{g}}$ – метрический

тензор, $\bar{\mathbf{u}}$ – вектор скорости, $E = \varepsilon + \bar{\mathbf{u}} \cdot \bar{\mathbf{u}}/2$ – удельная полная энергия, ε – удельная внутренняя энергия, $\hat{\mathbf{e}} = \hat{\mathbf{d}} - (\hat{\mathbf{d}} : \hat{\mathbf{g}})\hat{\mathbf{g}}/3$ – девиатор тензора скоростей деформаций, $\hat{\mathbf{d}} = (\nabla \bar{\mathbf{u}} + \nabla \bar{\mathbf{u}}^T)/2$ – тензор скоростей деформаций, $\hat{\mathbf{s}}^\nabla$ – объективная мера скорости изменения напряжения, μ – модуль сдвига, σ_T – предел текучести, $\hat{\omega} = (\nabla \bar{\mathbf{u}}^T + \nabla \bar{\mathbf{u}})/2$ – тензор вихря, q – параметр упрочнения, который принимается равным работе пластической деформации A^p , $\epsilon = 1 - V$, c_0 – объемная скорость звука в материале, γ_0 – термодинамический коэффициент Грюнайзена, ζ – коэффициент линейной зависимости скорости ударной волны D от массовой скорости u : $D = c_0 + \zeta u$.

В качестве локального критерия сдвигового разрушения принимается предельная величина интенсивности пластических деформаций

$$e_u^* = \frac{\sqrt{2}}{3} \sqrt{3T_2 - T_1^2},$$

где T_1, T_2 – первый и второй инварианты тензора пластических деформаций.

Использование предела текучести σ_T в виде $\sigma_T = \sigma_T(q)$ позволяет учесть процессы упрочнения и разупрочнения в зависимости от вида кривой деформационного и термического упрочнения элементарного объема деформируемой среды, полученной при решении уравнений модели дислокационной кинетики деформации сплавов со сверхструктурой L1₂.

Данная синтетическая модель реализована в программном комплексе «РАНЕТ-3» [3] численным методом конечных элементов.

Методом компьютерного моделирования исследовались макроскопические изменения формы образца и макроскопические кривые деформации в зависимости от свойств элементарного объема деформационной среды. Оказалось, что в условиях монотонно возрастающего упрочнения, характеризующего элементарный объем деформируемой среды, деформация прямоугольного образца протекает с сохранением подобия формы объекта (рис. 6). При увеличении высоты деформируемого объекта может наблюдаться изгибная неустойчивость процесса деформации при одноосном сжатии [4]. Зарождение и развитие полос суперлокализации не обнаруживаются.

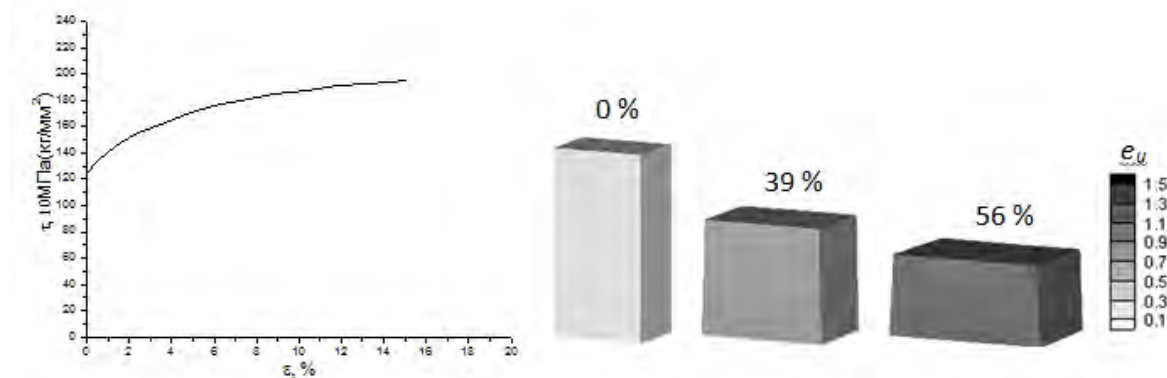


Рис. 6. Распределение величины интенсивности пластических деформаций (среднеквадратичный сдвиг) при одноосном сжатии прямоугольного образца для различных степеней деформации ($e_u = \frac{\sqrt{2}}{3} \sqrt{3T_2 - T_1^2}$, где T_1 и T_2 – первый и второй инварианты тензора пластических деформаций) при монотонно возрастающем напряжении элемента деформируемой среды.

В условиях немоногоного упрочнения при достаточно высоком начальном пределе текучести возможно образование полосы суперлокализации (рис. 7). Образованию этой полосы, как правило, предшествует симметричное распределение напряжений в образце (рис. 7, $\varepsilon = 37\%$). Усредненная кривая упрочнения, полученная в ходе численного эксперимента, также является немоногоной, что свидетельствует о процессах разупрочнения.

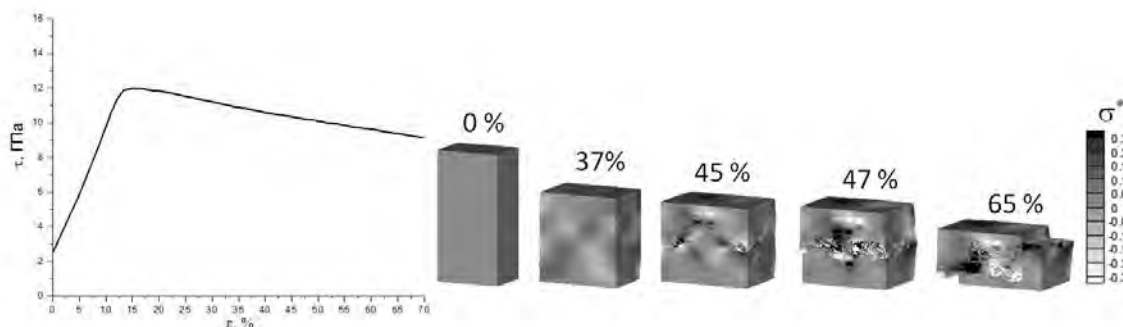


Рис. 7. Распределение локальных напряжений в прямоугольном образце для различных степеней деформации ($\sigma^* = \sigma_x + \sigma_y + \sigma_z + 2(\tau_{xy} + \tau_{xz} + \tau_{yz})$ ГПа) при аperiодически затухающем напряжении элемента деформируемой среды.

Таким образом, немоногоный характер упрочнения элементарного объема деформируемой среды и достаточно высокий уровень начального предела текучести являются необходимыми условиями зарождения и развития суперлокализации пластической деформации.

Всестороннее исследование процесса суперлокализации пластической деформации показало, что необходимыми условиями образование полос суперлокализации в сплавах со сверхструктурой $L1_2$ являются высокопрочное состояние монокристалла, высокая температура деформации и наличие концентраторов напряжений в деформируемом объеме. Результаты математического моделирования показали, что к этому процессу приводят немоногоный характер упрочнения элементарного объема деформируемой среды с высоким значением предела текучести.

Список литературы

1. Старенченко, В.А. Суперлокализация деформации в монокристаллах Ni_3Ge со сверхструктурой $L1_2$ / В.А. Старенченко, Ю.В. Соловьева, Я.Д. Фахрутдинова, Л.А. Валуйская // [Известия вузов. Физика](#). – 2012. – Т. 55. [№ 1](#). – С. 62-73.
2. Старенченко, В.А. Моделирование макроскопической локализации деформации в сплавах со сверхструктурой $L1_2$ / В.А. Старенченко, Ю.В. Соловьева, Я.Д. Фахрутдинова, Л.А. Валуйская // [Известия вузов. Физика](#). – 2011. – Т. 54. [№ 8](#). – С. 47-57.
3. Югов Н.Т., Белов Н.Н., Югов А.А. Расчет адиабатических нестационарных течений в трехмерной постановке (РАНЕТ-3). Пакет программ для ЭВМ. Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. Свидетельство о гос. Регистрации программы для ЭВМ №2010611042, 2010 г.
4. Соловьева, Ю.В. [Моделирование высокотемпературной суперлокализации пластической деформации в монокристаллах сплавов со сверхструктурой \$L1_2\$](#) / Ю.В. Соловьева, Я.Д. Фахрутдинова, В.А. Старенченко // [Физика металлов и металловедение](#). – 2015. – Т. 116. [№ 1](#). – С. 12-20.

ЦИЛИНДРИЧЕСКАЯ НАНОПОЛОСТЬ В УПРУГОМ МАТЕРИАЛЕ

Вакаева А.Б., Греков М.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
alexandra.vakaeva@gmail.com

1. Введение

Свойства материала определяются химическим составом и структурой. Изучение поверхностных явлений представляет огромный интерес, так как дает возможность получить информацию о физико-механическом поведении всего материала. Хорошо известно, что физико-механические свойства на поверхности напряженного тела имеют значительное отличие от свойств в глубине тела [1]. Стоит отметить, что при переходе от макро к наномасштабному уровню увеличивается отношение числа атомов на поверхности тела к числу атомов в объеме, что объясняет рост влияния поверхностного напряжения на напряженно-деформированное состояние всего тела в целом. Кроме того, поверхностные напряжения являются причиной размерных эффектов, то есть зависимости уникальных механических свойств материала от параметра размерности длины. Заметим, что влияние поверхностного напряжения на состояние идеально упругого материала на макроуровне незначительно по сравнению с влиянием других нагрузок.

Одной из задач теории упругости с поверхностными напряжениями, разработанной Gurtin и Murdoch [2], является изучение моделей, которые учитывают свойства поверхности в наноразмерном материале. Здесь также следует отметить, что упомянутая теория дает аналитическое объяснение свойств поверхности на наноуровне. Так, важным направлением в рамках указанной проблемы является разработка новых теоретических методов, которые позволят изучить влияние физико-механических свойств поверхности на напряженно-деформированное состояние упругих тел.

В работах [3], [4] было проведено исследование бесконечного упругого тела с почти круговым отверстием при плоской деформации, основанного на классических соотношениях линейной теории упругости. Полученные результаты позволили оценить влияние отклонения границы от окружности на напряженно-деформированное состояние вблизи макроотверстия и, в частности, на концентрацию напряжений. В связи с развитием нанотехнологий и применением наноматериалов и наноструктур в различных оптических, электронных и других устройствах, представляет особый интерес изменение упругих свойств материала и, в частности, напряженного состояния вблизи наноотверстия при учете поверхностных напряжений.

Рассматривается модель упругого тела с цилиндрическим отверстием, форма которого мало отличается от круга радиуса a нанометрового размера. Предполагается, что под действием внешних сил и дополнительных поверхностных напряжений тело находится в условиях плоской деформации. Таким образом, приходим к формулировке двумерной краевой задачи для упругой плоскости с криволинейным наноотверстием. На границе тела действуют внешние силы и дополнительное поверхностное напряжение. Требуется определить напряженно-деформированное состояние в любой точке этого тела. В связи с этим в данной работе поставлена цель: исследовать эффект воздействия поверхностного напряжения на состояние упругого тела с почти круговым наноотверстием.

Для достижения поставленной цели предлагается решить следующие задачи:

1. Разработать и исследовать аналитическое приближенное решение задачи о почти круговом отверстии в упругой плоскости при учете поверхностного напряжения для различных форм отверстий, близких к круговому.
2. При помощи программного пакета построить графические зависимости окружных напряжений на границе кругового отверстия от полярного угла при одноосном растяжении для различных размеров нанотверстий.
3. На основе полученных результатов провести исследование размерного эффекта, а именно: влияние размера нанотверстия на напряженное состояние вблизи границы.

2. Постановка задачи

Рассматривается упругая плоскость комплексного переменного $z = x_1 + ix_2$ с криволинейным отверстием нанометрового размера. Граница Γ определяется равенством

$$z \equiv \zeta = \rho e^{i\theta} = a(1 + \varepsilon f(\theta))e^{i\theta},$$

где $f(\theta)$ – непрерывно дифференцируемая функция, ε – малый параметр, равный относительному максимальному отклонению границы отверстия от окружности радиуса a (Рис. 1).

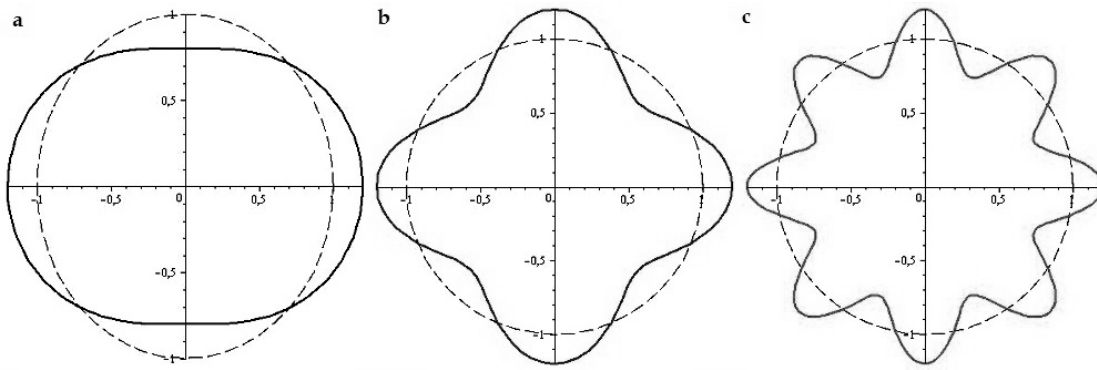


Рис. 1. Примеры границ криволинейных отверстий

Согласно обобщенному закону Лапласа – Юнга [5], [6], граничное условие имеет вид

$$\sigma_n(\zeta) = \sigma_{nn} + i\sigma_{nt} = \frac{\tau}{R} - i \frac{1}{h} \frac{d\tau}{d\theta} \equiv t^s(\zeta), \quad \zeta \in \Gamma. \quad (1)$$

Здесь предполагается, что на границе Γ действуют нормальные σ_{nn} и касательные σ_{nt} усилия в локальной декартовой прямоугольной системе координат n, t (в уравнении (1) ось n перпендикулярна Γ). Эти усилия определяются действием поверхностного напряжения τ , характерного для наномасштабных структур. На бесконечности заданы напряжения σ_{ij} и угол поворота ω . Метрический коэффициент h и радиус кривизны R в единицах радиуса a определяются по формулам

$$H = \frac{1}{h} = \frac{1}{\sqrt{x_1'^2 + x_2'^2}}, \quad K = \frac{1}{R} = \frac{x_1'x_2'' - x_2'x_1''}{h^3}.$$

Таким образом, сформулирована задача определения напряженно-деформированного состояния упругого тела с криволинейным наноотверстием при учете поверхностного напряжения. Заметим, что условия на бесконечности отличны от нуля.

3. Используемые методы исследования

Методы и подходы к решению поставленной задачи представляют собой сочетание классических и современных методов, применяемых в теории упругости. Теоретические выкладки и исследования основаны на использовании аппарата теории аналитических функций, соотношений объемной и поверхностной теории упругости, соотношений Колосова – Мусхелишвили, комплексных потенциалов Гурса – Колосова, метода возмущений, интегралов типа Коши, численных методов решения сингулярных интегро-дифференциальных уравнений.

Так, в случае плоской деформации определяющие соотношения поверхностной и объемной теории упругости, согласно [2], [7], имеют вид

$$\tau = \gamma_0 + (\lambda_s + 2\mu_s)\varepsilon_{tt}^s, \quad \sigma_{33}^s = \gamma_0 + (\lambda_s + \gamma_0)\varepsilon_{tt}^s, \quad (2)$$

$$\sigma_{nn} = (\lambda + 2\mu)\varepsilon_{nn} + \lambda\varepsilon_{tt}, \quad \sigma_{tt} = (\lambda + 2\mu)\varepsilon_{tt} + \lambda\varepsilon_{nn}. \quad (3)$$

В равенствах (3), (4) величина γ_0 – остаточное поверхностное напряжение, которое действует при отсутствии деформаций, ε_{tt}^s – окружная поверхностная деформация, λ_s и μ_s – модули поверхностной упругости, аналогичные постоянным Ламе λ и μ для объемной изотропной упругости, ε_{ij} – компоненты объемной деформации в классической теории упругости.

Таким образом, соотношения (3) – (4) связаны через условие идеального сцепления поверхности с основным материалом

$$\varepsilon_{tt}^s(\zeta) = \varepsilon_{tt}(\zeta), \quad \zeta \in \Gamma. \quad (4)$$

Следуя подходу, предложенному ранее в работах [3], [4], для решения ряда задач плоской теории упругости о напряженно-деформированном состоянии упругого тела с почти круговым отверстием, используем комплексные потенциалы Гурса – Колосова и метод Мусхелишвили [8].

Согласно [3], [4], [8], вектор напряжений σ_n на площадке с нормалью n выражается через голоморфные функции Φ и Υ при помощи равенства

$$\sigma_n(z) = \Phi(z) + \overline{\Phi(z)} + \left[\frac{1}{z^2} \left(\overline{\Phi(z)} + \Upsilon\left(\frac{1}{z^2}\right) \right) + \left(z - \frac{1}{z} \right) \overline{\Phi'(z)} \right] \frac{d\bar{z}}{dz}$$

где $dz = |dz|e^{i\alpha}$, $d\bar{z} = \overline{dz}$, α – угол между площадкой и осью x_1 ; $\Phi(z)$ – функция, голоморфная вне отверстия (область Ω), а $\Upsilon(z)$ – в конечной области $D = \{z: \bar{z}^{-1} \in \Gamma\}$ с границей $\bar{\Gamma}$, которая симметрична кривой Γ относительно единичной окружности.

В соответствии с методом возмущений [3], [4] искомые функции Φ , Υ и τ представимы в виде степенных рядов по малому параметру ε . Здесь в качестве малого параметра используется отклонение границы наноотверстия от окружности радиуса a . Переходя к пределу при стремлении к границе и собирая коэффициенты

при одинаковых степенях малого параметра, приходим для каждого приближения к краевой задаче Римана – Гильберта о скачке кусочно-голоморфной функции Ξ_n

$$\Xi_n^+(s) - \Xi_n^-(s) = -\left(\tau_n(s) - i \frac{d\tau_n(s)}{d\theta}\right) + F_n(s), \quad (5)$$

где $s = e^{i\theta}$, а также

$$\Xi_n^\pm = \lim_{z \rightarrow 1^\pm} \Xi_n(z), \quad \Xi_n(z) = \begin{cases} \Phi_n(z), & |z| > 1, \\ \Upsilon_n(z), & |z| < 1. \end{cases}$$

Функция F_n в (5) известна и зависит при $n > 0$ от всех предыдущих приближений.

4. Интегральное уравнение в n -м приближении. Нулевое приближение

Используя соотношения объемной теории упругости (2) и поверхностной упругости (3), а также условие непрерывности деформаций (4), получим сингулярное интегро-дифференциальное уравнение для поиска поверхностного напряжения τ :

$$\tau_n(s) + \frac{M(\kappa+1)}{2a-M(\kappa-1)} \operatorname{Re} \left(\frac{1}{2\pi i} \int_{|\eta|=1} \frac{\tau_n(s) - i \frac{d\tau_n(s)}{d\theta}}{\eta - s} d\eta \right) = G_n(s), \quad (6)$$

где $M = (\lambda_s + 2\mu_s)/2\mu$; $\kappa = (\lambda + 3\mu)/(\lambda + \mu)$. Функции G_n выражаются через все предыдущие приближения.

Решение интегрального уравнения (6) ищем в виде степенного ряда, т. е. $\tau_n(\zeta) = \sum_{k=0}^{\infty} a_{nk} \zeta^k$. Комплексные потенциалы в нулевом приближении, которые отвечают соответствующей краевой задаче для кругового отверстия, равны

$$\Phi_0(z) = C - C_2 z^{-2} - \overline{a_{02}} z^{-2}, \quad \Upsilon_0(z) = C - C_2 z^{-2} - a_{00} - 3a_{02} z^2,$$

где $a_{00} = 4H_1 C - \sigma_0$, $a_{02} = H_2 \overline{C_2}$ и

$$\sigma_0 = -\frac{\gamma_0}{a+M}, \quad H_1 = \frac{M(\kappa+1)}{4(a+M)}, \quad H_2 = \frac{M(\kappa+1)}{2a+M(\kappa+3)}. \quad (7)$$

Таким образом, выражение для окружного напряжения на границе кругового отверстия ($|z| = a$) имеет вид

$$\sigma_{tt} = \sigma_0 + (1 - H_1)(\sigma_{11}^\infty + \sigma_{22}^\infty) + (2 - 3H_2)(\sigma_{22}^\infty - \sigma_{11}^\infty) \cos 2\theta - 2(2 - 3H_2)\sigma_{12}^\infty \sin 2\theta. \quad (8)$$

Это решение совпадает с решением, полученным в работе [5] другим способом. В соответствии с равенствами (7), (8), окружное напряжение зависит от радиуса a (размерный эффект). На Рис. 2 представлены численные результаты для окружного напряжения при одноосном растяжении σ_{11}^∞ вдоль оси x_1 , т. е. при $\sigma_{22}^\infty = \sigma_{12}^\infty = 0$, $\sigma_{11}^\infty > 0$, полученные по формуле (8) для случая $\gamma_0 = 0$. Расчеты выполнены для алюминия [5]. Упругие свойства поверхности определяются либо значением $M = 0,1$ нм (сплошная кривая красного цвета на Рис. 2), либо $M = -0.152$ нм (прерывистая кривая зеленого цвета на Рис. 2). Пунктирная кривая желтого цвета отвечает классическому решению при $M = 0$.

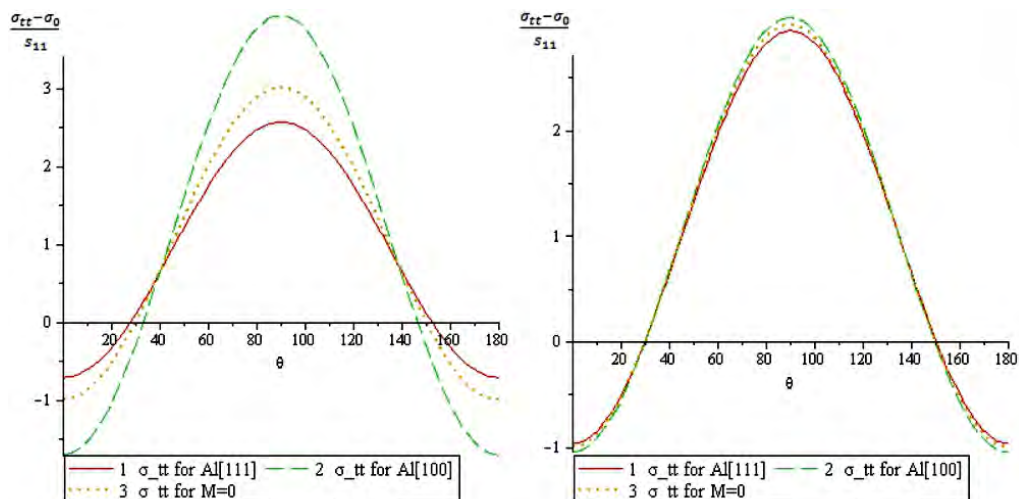


Рис. 2. Зависимость окружного напряжения σ_{tt} от полярного угла θ для кругового отверстия радиуса $a = 1$ нм (a) и $a = 10$ нм (b)

5. Выводы

В данной работе проанализирована математическая модель упругого материала с цилиндрической нанополостью. В частности:

1. Построено аналитическое приближенное решение задачи о почти круговом отверстии в упругой плоскости при учете поверхностного напряжения для различных форм отверстий, близких к круговому, используя метод возмущений, разработанный в [3], [4].
2. Исследовано влияния поверхностных эффектов вблизи концентраторов напряжений в виде криволинейных отверстий различной формы.
3. Разработан алгоритм составления последовательности интегральных уравнений для вычисления неизвестного поверхностного напряжения в каждом приближении.
4. Найдено решение сингулярного интегро-дифференциального уравнения в виде степенного ряда для любого приближения.
5. Построено решение сингулярного интегро-дифференциального уравнения и найдены комплексные потенциалы для вычисления напряжений в нулевом (случай кругового отверстия) приближении. В отличие от работы [5] решение получено без привлечения конформного отображения.
6. При помощи программного пакета построены графики зависимостей окружного напряжения от радиуса криволинейного отверстия для различных материалов.

6. Области возможного использования результатов

Построенные аналитические решения для упругих тел с криволинейными дефектами при учете поверхностного напряжения позволяют формулировать и решать широкий класс задач об определении напряженно-деформированного состояния тела при различных видах нагрузки. Данные задачи имеют место в проектировании и эксплуатации приборов, содержащих наноразмерные материалы, в том числе для оценки прочности и надежности изделий промышленности. Изучив влияние рассмотренных параметров на концентрацию напряжений, можно оценить прочность и долговечность при конструировании разнообразных деталей, а также

составить прогноз поведения используемого материала в интересующих условиях эксплуатации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-01-00260) в Санкт-Петербургском государственном университете.

Список литературы

1. Подстригач Я.С., Повстенко Ю.З. Введение в механику поверхностных явлений в деформируемых твердых телах. Киев: Наукова думка, 1985. 200 с.
2. Gurtin M.E., Murdoch A.I. A continuum theory of elastic material surfaces // Arch. Ration. Mech. and Anal. 1975. Vol. 57, No 4. P. 291–323.
3. Вакаева А.Б., Греков М.А. Исследование напряженно-деформированного состояния упругого тела с почти круговыми дефектами // Процессы управления и устойчивость. 2014. Т. № 1. С. 111–116.
4. Башканкова Е.А., Вакаева А.Б., Греков М.А. Метод возмущений в задаче о почти круговом отверстии в упругой плоскости // Изв. РАН. Механика твердого тела. 2015. № 2. С. 106–117.
5. Греков М.А., Язовская А.А. Эффект поверхностной упругости и остаточного поверхностного напряжения в упругом теле с эллиптическим наноотверстием // Прикладная математика и механика. 2014. Т. 78. № 2. С. 249–261.
6. Греков М.А., Костырко С.А. Потеря устойчивости плоской формы пленочного покрытия при поверхностной диффузии // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 10: Прикладная математика. Информатика. Процессы управления. 2007. № 1. С. 46–54.
7. Викулина Ю.И., Греков М.А. Напряженное состояние плоской поверхности упругого тела нанометрового размера при периодическом силовом воздействии // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 1: Математика. Механика. Астрономия. 2012. № 4. С. 72–80.
8. Мусхелишвили Н.И. Некоторые основные задачи математической теории упругости. М.: Наука, 1966. 707 с.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ Т-ФАЗЫ НА СТРУКТУРУ И ТВЕРДОСТЬ КРИОПРОКАТАННОГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА

**Ильясов Р.Р., Крымский С.В., Михайловская А.В., Котов А.Д.,
Автокротова Е.В., Ситдилов О.Ш., Маркушев М.В.**

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа, Россия,

ilyasov@imsp.ru

Исследования, направленные на разработку новых эффективных методов упрочнения металлических материалов, обусловили в последние годы значительный интерес к деформированию при пониженных (криогенных) температурах [1-5]. В результате такого воздействия в чистых металлах и сплавах, как правило, формируется развитая дислокационная структура [2,3], а при больших степенях деформации – наноструктура (НС) [6], обеспечивая кроме дислокационного и субструктурного упрочнения, значительное зернограницное упрочнение. Однако, механизмы и особенности формирования сильнодеформированных в криогенных условиях структур во многом еще не ясны, как не ясны и пределы упрочнения обрабатываемых матери-

алов, в особенности сложнолегированных алюминиевых сплавов, аспекты структурно-механического поведения которых, наименее изучены.

Цель работы – на примере термоупрочняемого алюминиевого сплава Д16 проследить изменения структурно-фазового состояния и твердости в процессе обработки, включающей закалку и последующую криодеформацию. Так как наряду с основными упрочняющими S (Al_2CuMg)- и θ (Al_2Cu)-фазами, формирующимися при старении, сплав содержит и нерастворимые при закалке дисперсные частицы T ($Al_{20}Cu_2Mn_3$)-фазы, то представляло интерес оценить эффект последних на особенности формирования структуры при его прокатке.

Материал и методы исследования

Материалом исследования служил промышленный горячепрессованный прут $\varnothing 60$ мм сплава Д16 стандартного химического состава ($Al-4,4Cu-1,4Mg-0,7Mn$, вес.%). Заготовки в виде пластин толщиной 5 мм, вырезанные вдоль оси прутка, сначала выдерживали 1 и 72 часа при 500 °С, а затем закаливали в воду для фиксации пересыщенного алюминиевого твердого раствора. Прокатку проводили в изотермических условиях при температуре жидкого азота с суммарной степенью (ϵ) до ~2. Изотермические условия обеспечивали охлаждением заготовки и рабочих валков в жидком азоте после каждых 2-3-х проходов.

Структурно-фазовое состояние сплава до и после прокатки изучали методами оптической металлографии (ОМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеноструктурного анализа (РСА). ОМ сплава проводили на микроскопе «Nikon L-150». Объекты готовили последовательной механической шлифовкой и полировкой. Для создания оптического контраста образцы химически травили в реактиве Келлера (об. %: 1 HF, 1,5 HCl, 2,5 HNO₃, 95 H₂O). Тонкую структуру изучали в просвечивающем электронном микроскопе JEOL 2000EX на объектах, полученных струйной электрополировкой на приборе Tenipol-3 при температуре –28 °С и напряжении 20 В в 20% растворе азотной кислоты в метиловом спирте. Размер кристаллитов (ячеек и (суб)зерен) определяли методом подсчета пересечений случайными секущими на ПЭМ изображениях структуры в соответствии с ГОСТ 21.073.3-75.

РСА проводили на дифрактометре ДРОН-4-07 в $Cu-K_{\alpha}$ излучении при напряжении 40 кВ и токе 30 мА с длиной волны $\lambda = 1,54418 \text{ \AA}$. Среднеквадратичную микродеформацию кристаллической решетки ($\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$), а также размер областей когерентного рассеяния (ОКР) ($D_{ОКР}$) рассчитывали методом полнопрофильного анализа [7] в программном комплексе «MAUD». Погрешность измерения $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ и D не превышала 0,001 % и 5 нм, соответственно. Плотность дислокаций, ρ , рассчитывали как

$$\rho = 2\sqrt{3} \langle \epsilon^2 \rangle^{\frac{1}{2}} / (D \times b),$$

где b – вектор Бюргерса. Образцы для всех видов анализа вырезали из центральной части заготовок. ПЭМ и РСА листов проводили в плоскости прокатки. Линейные размеры (длина и ширина, а также их соотношение) и плотность распределения T фазы определяли по электронно-микроскопическим изображениям. Микротвердость измеряли методом Виккерса при нагрузке 1 Н.

Результаты и обсуждение экспериментов

Микроструктура обоих закаленных состояний сплава до прокатки была преимущественно волокнистой и состояла из вытянутых вдоль направления прессования зерен толщиной 100–200 мкм и ~5 % равноосных зерен размером ~5 мкм (рис.

1а). Внутри волокон наблюдали полигонизованную структуру с низкой плотностью дислокаций (рис. 1б). В результате увеличения длительности отжига перед закалкой с 1 до 72 часов размеры частиц Т-фазы увеличились (рис. 1в,г и табл. 1) приблизительно в 1,5 раза, что привело к соответствующему уменьшению их плотности с 1,1 до $0,6 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ и снижению эффекта от дисперсионного твердения.

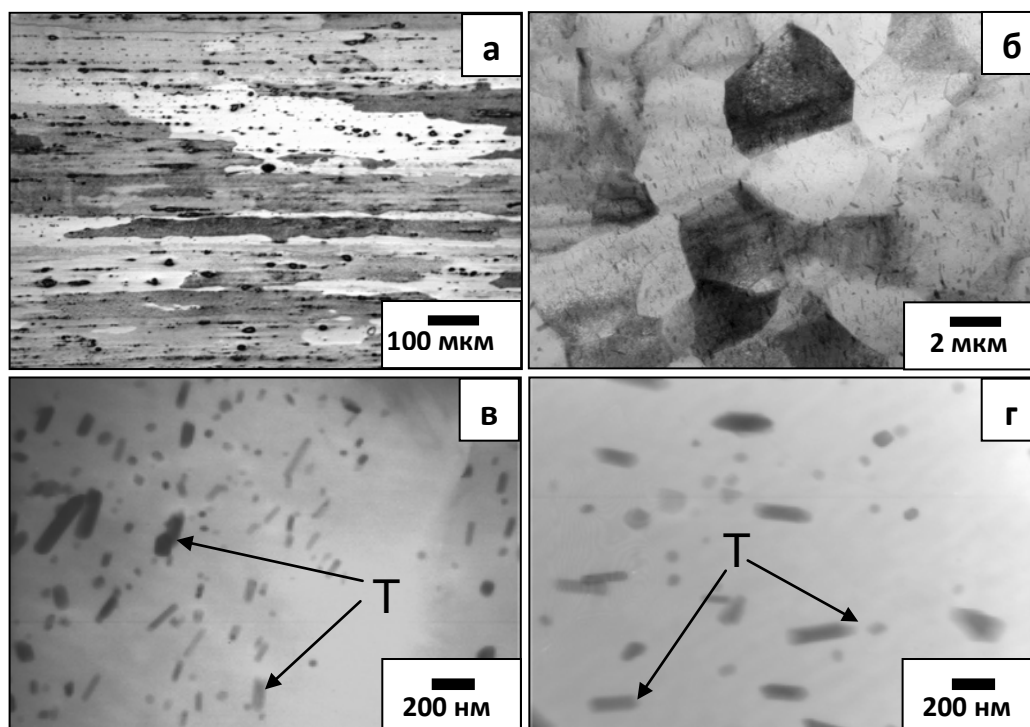


Рис. 1. ОМ (а) и ПЭМ (б-г) структура сплава Д16 после выдержки при температуре 505°C в течение 1 (а-б) и 72 (г) часов и последующей закалки

Таблица 1. Параметры частиц Т-фазы после выдержки сплава с различной длительностью при температуре закалки

Время выдержки, ч	Длина, нм	Ширина, нм	Длина/ширина	Плотность частиц, 10^{13} м^{-2}
1	114 ± 3	61 ± 2	$1,86 \pm 0,04$	1,1
72	177 ± 6	92 ± 2	$1,92 \pm 0,04$	0,6

Одновременно произошла потеря сплавом структурного упрочнения - пресс-эффекта, выразившаяся в возврате и огрублении субзеренной структуры (средний размер субзерен увеличился с 5 до $\sim 12 \text{ мкм}$), уменьшении с $0,8$ до $0,6 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ плотности дислокаций и снижении с 0,08 до 0,07% уровня микронапряжений решетки. В результате твердость сплава в закаленном состоянии снизилась со 135 до 115 HV.

Судя по данным на рисунке 2, деформационное упрочнение при криогенной прокатке обеспечило увеличение твердости обоих структурных состояний сплава до одинаковой величины $\sim 180 \text{ HV}$. Наибольший прирост их твердости отмечался при прокатке до $\epsilon = 0,9$, а далее скорость деформационного упрочнения уменьшалась. Таким образом, сплав, исходно содержащий частицы большего размера, на начальной стадии криогенной прокатки упрочнялся быстрее и демонстрировал больший прирост твердости. Исходя из данных на рис. 2б, прокатка с $\epsilon = 2$ обеспечила увели-

чение плотности дислокаций до $\sim 6 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$, что в 8-9 раз больше, чем в исходных закаленных состояниях. При этом изменения плотности дислокаций полностью соответствовали изменению твердости сплава.

Схоже изменялись и микронапряжения кристаллической решетки сплава: их уровень в обоих состояниях возрастал сильнее при прокатке до $e = 0,9$. С дальнейшей деформацией в поведении состояний сплава отмечалась разница. Так микронапряжения в сплаве, выдержанном перед закалкой 1 час, увеличились с 0,279 до 0,345 %, а в выдержанном 72 часа практически не изменялись.

Криопрокатка привела также к почти двукратному уменьшению ОКР сплава в обоих структурных состояниях (рис. 2г), при этом с увеличением степени деформации в интервале e от 0 до 0,9 размеры ОКР уменьшались со 120–130 до 60–80 нм, а далее стабилизировался на уровне ~ 60 –70 нм. Эффект частиц выразился лишь в том, что в сплаве после 72 часовой выдержки интенсивность изменения размера ОКР была несколько ниже, чем после 1 часовой выдержки. Резюмируя можно сказать, что данные на рис. 2 однозначно свидетельствуют о меньшей скорости структурных изменений (измельчения структуры) при криопрокатке сплава с большим размером частиц Т-фазы.

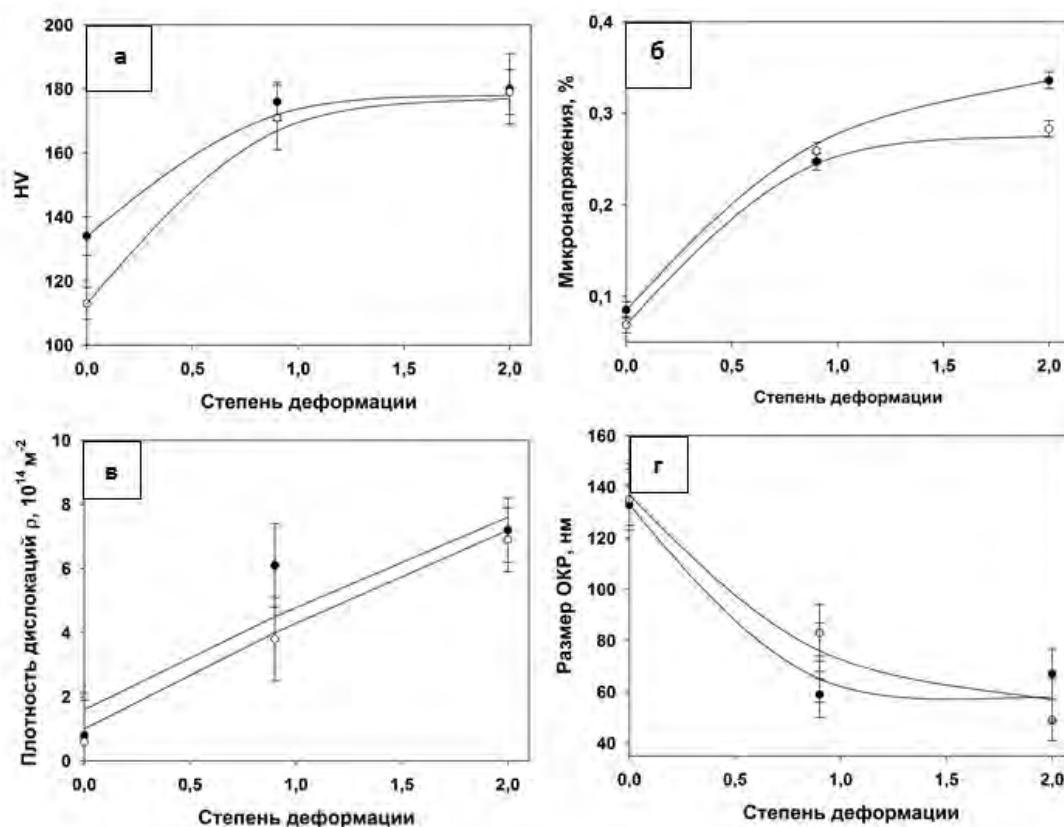


Рис. 2. Зависимости микротвердости (а), микронапряжений решетки (б), плотности дислокаций (в) и размера ОКР (г) от степени криогенной деформации сплава Д16 после выдержки при 505°C в течение 1 (—●—) и 72 (—○—) часов и закалки

Об особенностях изменения тонкой структуры сплава с ростом степени криогенной деформации можно судить по рис. 3 и 4.

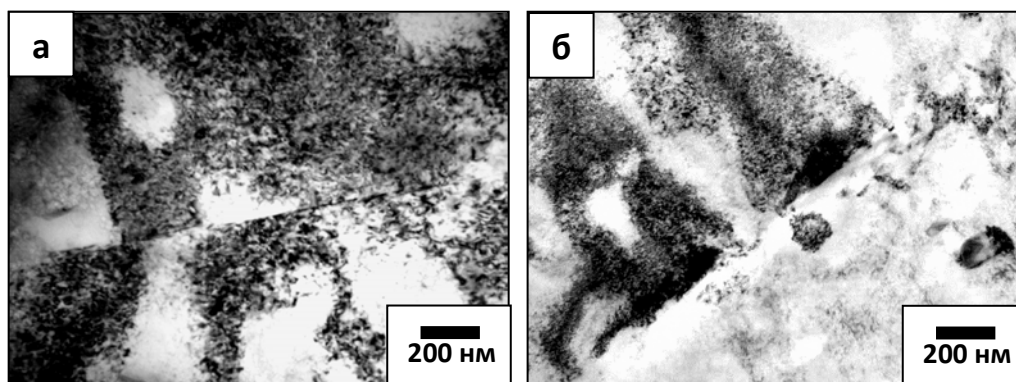


Рис. 3. ПЭМ структура алюминиевого сплава Д16 после выдержки при 505°C в течение 1 (а) и 72 (б) часов, закалки и криопрокатки с $e = 0,9$

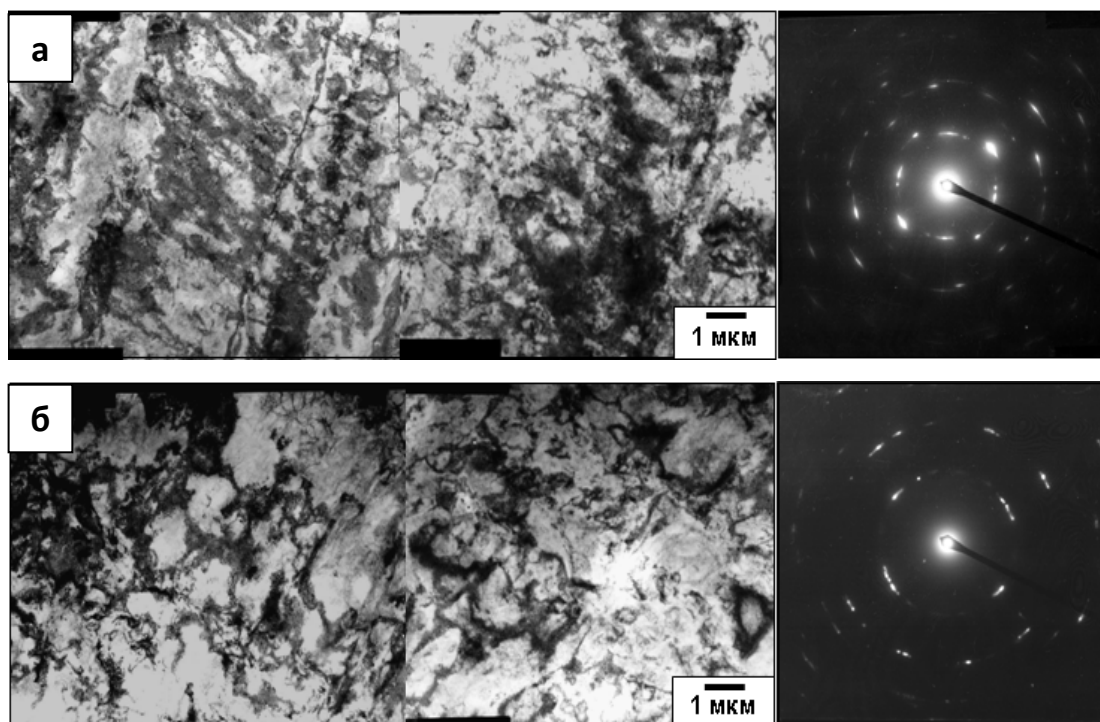


Рис. 4. ПЭМ структура алюминиевого сплава Д16 после выдержки при 505°C в течение 1 (а) и 72 (б) часов, закалки и криопрокатки с $e = 2,0$

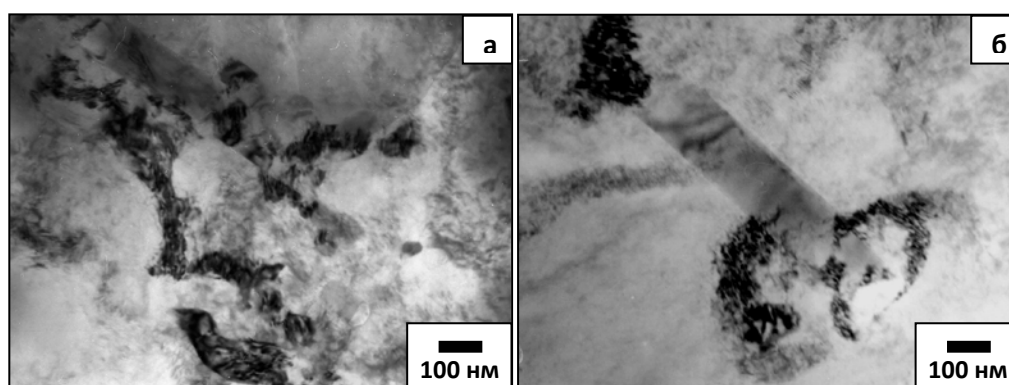


Рис. 5. Частицы Т-фазы в предварительно отожженном в течение 1 часа (а) и 72 часов (б) сплаве Д16 после криопрокатки со степенью $e = 2,0$

ПЭМ анализ обнаружил общую тенденцию в эволюции структуры сплава в направлении от накопления и однородного распределения дислокаций к образованию деформационных полос, содержащих преимущественно слабаразориентированную ячеистую структуру. Следует отметить, что по сравнению с чистыми металлами с кубической решеткой, подвергнутыми прокатке при комнатной температуре [8], формирование развитых ячеистых, субзеренных и зеренных структур в сплаве Д16 в процессе криопротатки задерживалось, вероятно смещаясь в сторону больших степеней деформации. Это выразилось в отсутствии после прокатки с $e = 2$ сформировавшихся нанокристаллических структур: в структуре отмечали лишь отдельные зерна нанометрического размера с ПЭМ контрастом, типичным для сильнодеформированных нанозерен.

Установлено, что частицы Т-фазы при прокатке приобретали преимущественную ориентацию и выстраивались в направлении прокатки с образованием строчек. При этом форма и размеры частиц изменялись незначительно, а их исходные размеры оказали довольно заметное влияние на формирующуюся дислокационную структуру сплава. А именно, в сплаве с более мелкими частицами отмечалась чуть более высокая плотность дислокаций при $e = 0,9$ и формирование более мелких (~ 100 – 200 нм) ячеек при $e = 2$, что в целом хорошо согласуется с результатами РСА. Более грубые частицы Т-фазы, сформированные длительным отжигом, способствовали формированию дислокационной структуры, состоящей из более крупных (до ~ 700 нм), но более равноосных и, судя по размытию рефлексов на электронограммах (рис. 4), более дискретно разориентированных ячеек. Таким образом, роль частиц Т-фазы в формировании структуры сводилась к следующему. При деформировании имело место активное взаимодействие частиц с решеточными дислокациями (рис. 5). При этом частицы выступали в качестве стопоров для движения дислокаций и способствовали их накоплению как вблизи частиц (на межфазной границе), так и в прилегающих областях матрицы. Соответственно, увеличение размера частиц и уменьшение их плотности приводило к облегчению перестройки дислокаций при прокатке и ускорению процессов динамического возврата, выразившемуся в формировании более равновесной дислокационной структуры. Таким образом, необходимо констатировать тот факт, что низкая термическая активация при криодеформации сплава Д16 не позволила обеспечить выполнения достаточных условий для формирования нанокристаллической структуры при прокатке со степенями $e \leq 2$. Сравнительный анализ структуры сплава с различной гетерогенностью после прокатки до больших степеней проводится авторами в настоящее время, и его результаты будут представлены в ближайших публикациях.

Выводы

1. С увеличением длительности отжига сплава перед закалкой с 1 часа до 72 часов как продольный, так и поперечный размер частиц Т-фазы увеличились приблизительно в 1,5 раза без значимого изменения их соотношения, что привело к соответствующему уменьшению плотности частиц и уменьшению эффекта дисперсионного твердения сплава. Одновременно произошла потеря сплавом структурного упрочнения - пресс-эффекта, выразившаяся в возврате и огрублении субзеренной структуры (средний размера субзерен увеличился с 2 до ~ 12 мкм). В результате уменьшения эффектов от обоих упрочняющих факторов твердость сплава в закаленном состоянии снизилась со 135 до 115 НВ.

2. При криопротатке со степенями e до 2 имеет место интенсивное взаимодействие решеточных дислокаций с частицами Т-фазы, размер которых оказывает заметное влияние на формирующуюся структуру матрицы сплава. А именно, в сплаве

с более мелкими частицами отмечается более однородное распределение дислокаций и формирование более мелких (~100– 300 нм) ячеек. В сплаве с более грубыми частицами Т-фазы формируется более равновесная дислокационная структура, состоящая из более крупных (до ~700 нм), но более равноосных и более дискретно ориентированных ячеек.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-38-20654 мол_а_вед.

Список литературы

1. Хаймович П.А. Криодеформация металлов при всестороннем сжатии // ВАНТ. 2006. № 4. С. 29-35.
2. Ma E. Eight Routes to Improve the Tensile Ductility of Bulk Nanostructured Metals and Alloys // JOM. 2006. № 4. P. 49-53.
3. Маркушев М.В., Автократова Е.В., Казакулов И.Я., Крымский С.В., Мочалова М.Ю., Мурашкин М.Ю., Ситдилов О.Ш. Микроструктура и свойства алюминиевого сплава Д16, подвергнутого криогенной прокатке // Деформация и разрушение материалов, № 4, 2010, С.36-41.
4. Крымский С.В., Автократова Е.В., Ситдилов О.Ш., Михайловская А.В., Маркушев М.В. Структура алюминиевого сплава Д16 криопрокатанного с различной степенью // Физика металлов и металловедение. 2015. т. 116, № 7, С. 714-723.
5. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы. М.: Академкнига, 2007. 398 с.
6. S.V. Krymskiy, O.Sh. Sitdikov, E.V. Avtokratova, M.Yu. Murashkin and M.V. Markushev. Strength of cryorolled commercial heat hardenable aluminum alloy with multilevel nanostructure // Reviews on Advanced Materials Science, Vol. 31, №2. 2012, P.145-150.
7. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // J. App. Crystallogr. 1969. V. 2. P. 65–71.
8. Liu Q., Huang X., Lloyd D.J., Hansen N. Microstructure and strength of commercial purity aluminium (AA 1200) cold-rolled to large strains // Acta Mater. 2002. V. 50. P. 3789–3802.

ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ С РАЗВИТОЙ ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СЖИМАЮЩИХ И РАСТЯГИВАЮЩИХ НАГРУЗОК

Токтогулов Ш.Ж., Зайцев Д.В., Панфилов П.Е.

*Уральский федеральный университет, Институт естественных наук,
Россия, г. Екатеринбург,
toksham@mail.ru*

Введение

Природные материалы, в частности, горные породы являются трудными объектами для исследования, поскольку они имеют неоднородную иерархическую структуру и сложный фазовый состав, из-за чего их прочностные свойства оказываются зависимыми от многих, часто неконтролируемых факторов [1]. Несмотря на большое количество работ, ряд проблем, связанных с прочностью горных пород, остаются нерешёнными. Одна из которых, разделение вкладов таких каналов релаксации упругой энергии, как обратимая и необратимая деформация и разрушение в механические

свойства. Механические испытания горных пород на стандартных образцах требуют значительных материальных затрат и дорогостоящего оборудования. В следствие чего, использование малогабаритных лабораторных образцов могло бы существенным образом ускорить и удешевить проведение исследований. Поэтому целью настоящей работы является разработка и апробирование методики приготовления малогабаритных образцов из прочных магматических горных пород и изучение их деформационного поведения при одноосном сжатии и диаметральному сжатию при комнатной температуре на воздухе.

Материалы и методы

В качестве модельных материалов были выбраны такие горные породы магматического происхождения как серпентинит (змеевик), уральская яшма и розовый гранит. Серпентинит –образуется в результате изменения (серпентинизации) гипербазитов при метаморфизме магматических пород группы перидотита и пикрита, иногда также доломитов и доломитовых известняков. Яшма - химический состав : SiO_2 80—95%; Al_2O_3 и Fe_2O_3 до 15%; CaO 3—6% (и др.). Розовый гранит (алюскит) – лейкократовая субщелочная разновидность гранита, кристаллов кварца (около 35%), калиево-натриевого (55—65%) и известково-натриевого (менее 10%) полевого шпата. Тёмных основных компонентов в алюските присутствует очень мало (менее 1%), что обуславливает его светлую окраску.

Образцы для испытаний в форме дисков высверливали полым алмазным сверлом (внутренний диаметр 6 мм) из плоскопараллельных пластинок толщиной 5 мм. Рабочие поверхности образцов шлифовали на алмазном круге под водным орошением до толщины 2 мм. До и после испытаний образцы фотографировали.

Испытания на одноосное сжатие и диаметральное сжатие [2] (см. рис. 1, где $\sigma = \frac{2F}{\pi D h}$, $\varepsilon = \frac{\Delta x}{D}$.) проводили на электромеханической испытательной машине Shimadzu™ AG-50KN со скоростью перемещения траверса 1мм/мин при комнатной температуре. Были испытаны двадцать образцов каждой горной породы для обеих схем нагружения. Трещины, возникающие в образцах при испытании, изучали на металлографическом микроскопе МИМ-8М.

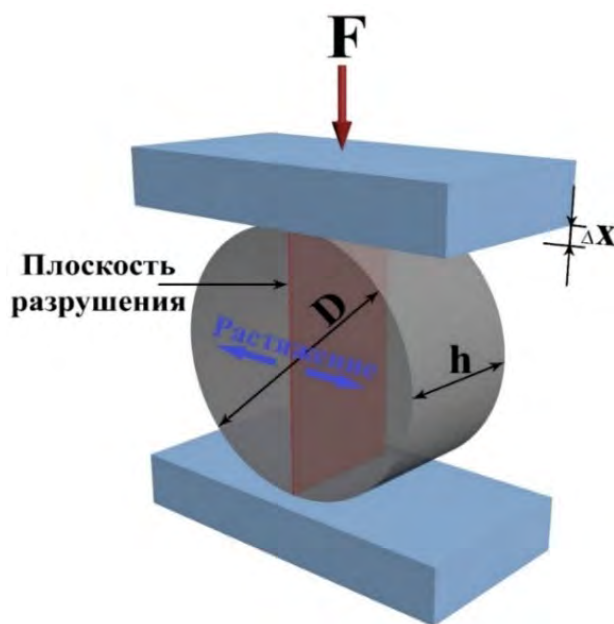


Рис. 1. Схема испытаний на диаметральному сжатию

Результаты экспериментов и их обсуждение

Одноосное сжатие образца прекращали, как только на деформационной кривой появлялся резкий изгиб, соответствующий появлению трещины в образце. Характерные деформационные кривые при одноосном сжатии для каждой горной породы приведены на рисунке 2, а механические свойства образцов сведены в таблицу 1. Ход деформационных кривых всех горных пород оказался подобным, разница состояла только в величине деформации до начала разрушения и предела прочности при сжатии. Характер разрушения всех горных пород при сжатии также оказался подобным. После остановки испытания наблюдалось диспергирование поверхностного слоя образца, однако полного его разрушения не происходило (рис. 3).

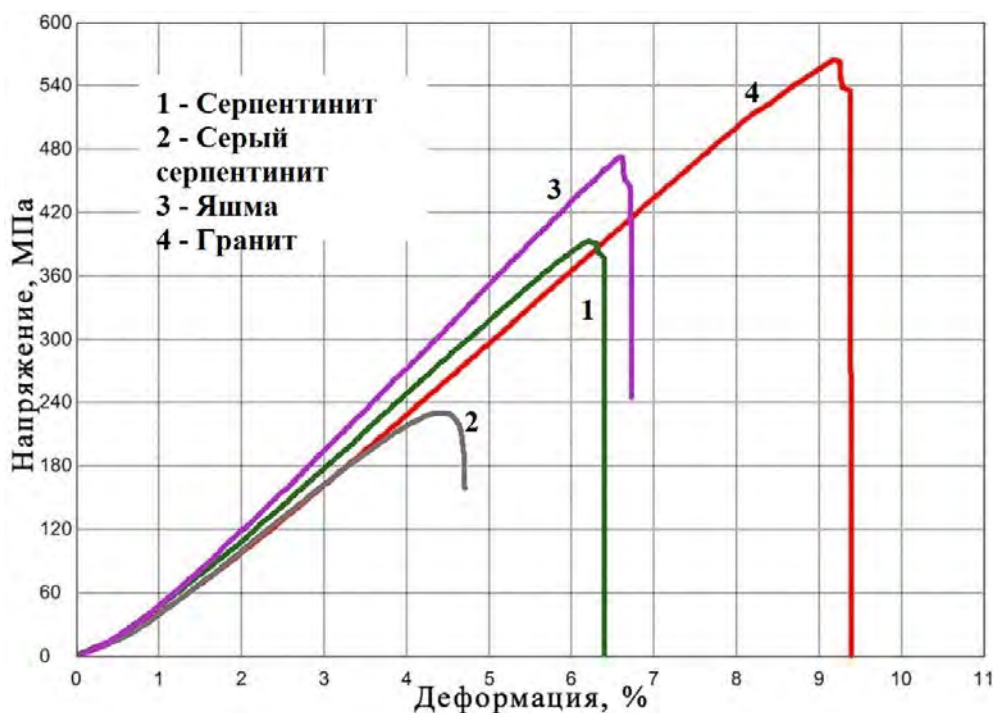


Рис. 2. Деформационные кривые модельных горных пород при одноосном сжатии

Таблица 1. Механические свойства малогабаритных образцов из горных пород

Материал	E , ГПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{в}$, МПа	δ , %
Одноосное сжатие				
Серпентинит	$6,43 \pm 0,62$	376 ± 32	376 ± 32	$6,2 \pm 0,6$
Серпентинит серый	$6,10 \pm 0,35$	212 ± 32	216 ± 27	$4,2 \pm 0,3$
Яшма	$7,44 \pm 0,25$	464 ± 34	464 ± 34	$6,8 \pm 0,2$
Гранит	$6,81 \pm 0,43$	554 ± 32	554 ± 32	$9,5 \pm 1,4$
Диаметральное сжатие				
Серпентинит	$2,77 \pm 0,59$	$25,4 \pm 5,4$	$25,4 \pm 5,4$	$1,6 \pm 0,2$
Серпентинит серый	$1,47 \pm 0,06$	$13,5 \pm 1,4$	$13,5 \pm 1,4$	$1,0 \pm 0,1$
Яшма	$2,98 \pm 0,32$	$28,1 \pm 1,5$	$28,1 \pm 1,5$	$1,2 \pm 0,1$
Гранит	$1,46 \pm 0,15$	$14,7 \pm 3,8$	$14,7 \pm 3,8$	$1,1 \pm 0,2$

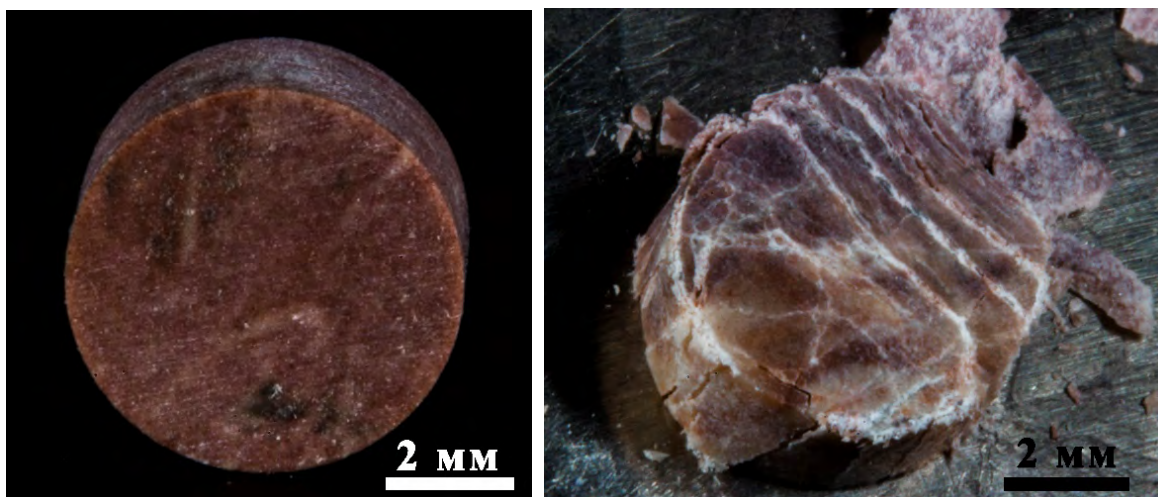


Рис. 3. Образцы яшмы до и после одноосного сжатия

Деформационные кривые образцов горных пород при диаметральном сжатии приведены на рисунке 4, а механические свойства представлены в таблице 1. И в этом случае, испытание образца прекращали, как только на деформационной кривой появлялся изгиб, соответствующий появлению трещины в образце.

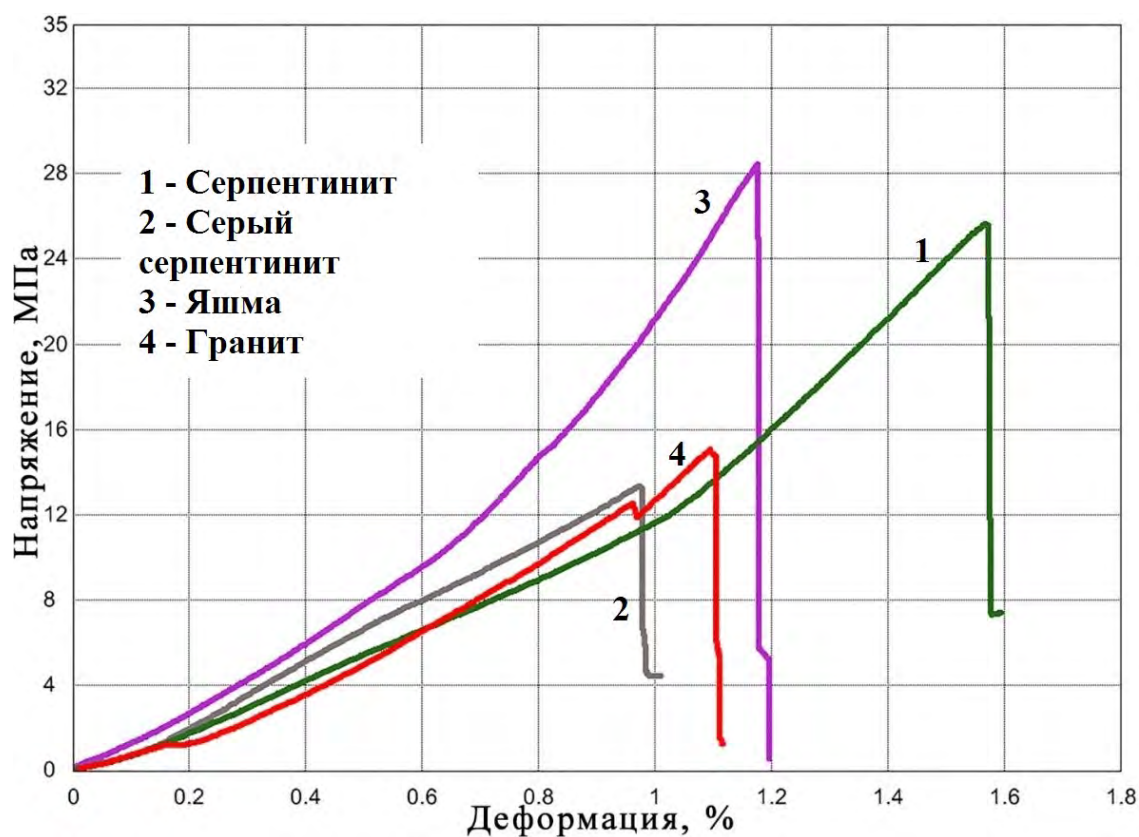


Рис. 4. Деформационные кривые серпентинита, гранита и яшмы при диаметральном сжатии

Ход кривых также оказался подобным для всех модельных горных пород. При приложении нагрузки вплоть до предела прочности, образцы серпентинита, как правило, не распадались на части, как это происходит в твердых телах, способных к

значительной деформации. Тогда как образцы из яшмы и гранита всегда распадались на две части, что указывает на хрупкий характер их поведения. Анализ развития трещин согласуется с этим выводом. Трещины в граните и яшме имеют острые вершины и малые углы раскрытия, а их ширина вблизи вершины практически не отличается от ширины трещины вдали от нее. Напротив, у трещин в серпентините значительно больший угол раскрытия, чем в яшме и граните, и они обладают ломаным профилем, присущим трещинам в вязкоупругих твердых телах. При этом во всех случаях морфология поверхности разрушения у всех горных пород соответствовала сколу, то есть разрушение всех образцов было хрупким.

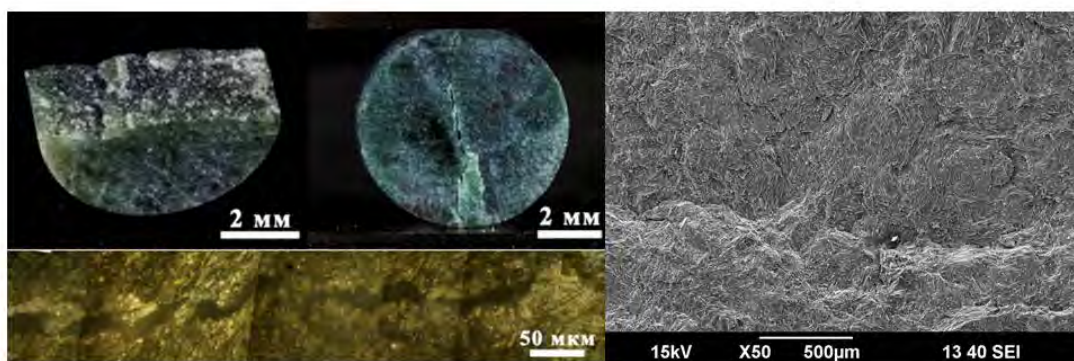


Рис. 5. Разрушение и поверхность излома серпентинита при диаметральном сжатии

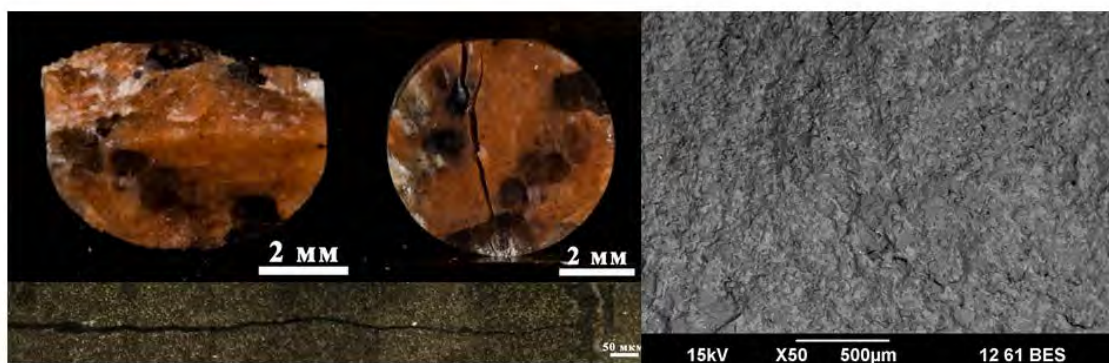


Рис. 6. Разрушение и поверхность излома розового гранита при диаметральном сжатии

Работа выполняется при финансовой поддержке РФФ (грант № 15-19-10007).

Список литературы

1. Hudson, J. A. Engineering Rock Mechanics. An Introduction to the Principles, Vol. 1 / J. A. Hudson, J. P. Harrison // Pergamon – 2000. – Amsterdam, 445.
2. Briševac Z. Current Cognition of Rock Tensile Strength Testing By Brazilian Test/ Zlatko Briševac, Trpimir Kujundžić, Sandi Čajić// The Mining-Geology-Petroleum Engineering Bulletin. – 2015. –P. 101 – 114.

ОСОБЕННОСТИ В СТРУКТУРЕ СОЕДИНЕНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО СВАРКОЙ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ ЛИСТОВ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА

Высоцкая М.А., Барахтин Б.К.

ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», С.-Петербург, Россия,
mail@crism.ru

Приведены результаты металлографического исследования сварных соединений алюминиево-магниевого сплава, выполненных методом сварки трением с перемешиванием (СТП). Методами металлографии и системного анализа выявлены особенности, обусловленные режимом сварки. Полученные данные рассмотрены с позиций физического материаловедения и трибологии.

Ключевые слова: сварка трением с перемешиванием, микроструктура, пластическая деформация, трибология, мультифрактальный анализ.

Введение

В технологиях соединения металлических материалов получил распространение метод сварки трением с перемешиванием (СТП). К достоинствам метода относятся: высокие прочностные свойства сварного соединения, исключение светового излучения и вредных выбросов в атмосферу, отсутствие остаточных деформаций, отсутствие расходных материалов, повторяемость режимов сварки и высокая производительность за счёт автоматизации процесса[1].

Цель работы: установление причинно-следственных связей между технологическими параметрами процесса сварки и структурными изменениями в объёмах СТП соединений на примере сварки тонких листов алюминиево-магниевого сплава 1565ч.

Актуальность работы подтверждается публикациями различных авторов, где отмечается недостаточная изученность процесса формирования структуры в зоне сварного соединения, что усложняет выбор технологических параметров [2-5]. Выбранный сплав **перспективен** для судостроения, машиностроения, транспортной промышленности и др.[4], что определяет практическую значимость работы.

Методика исследований

Сварка листов толщиной 3мм осуществлялась цилиндрическим инструментом при частоте вращения $n = 450$ об/мин ($\omega \sim 1-10$ с⁻¹), скорости $v = 120$ мм/мин. В работе методами металлографии изучалась структура стыковых СТП соединений листов термически неупрочняемого алюминиевого сплава (табл.1). Исследования строения шва и околошовной зоны проводились на металлографических шлифах, изготовленных в поперечном сечении сварного соединения и во фронтальной плоскости со стороны корня шва.

Таблица1. Химический состав исследованного алюминиевого сплава

Содержание химических элементов, вес.%								
Al	Mg	Mn	Si	Fe	Zn	Cr	Zr	Ti
Основа	5,8	0,8	0,1	0,2	0,7	0,08	0,1	0,03

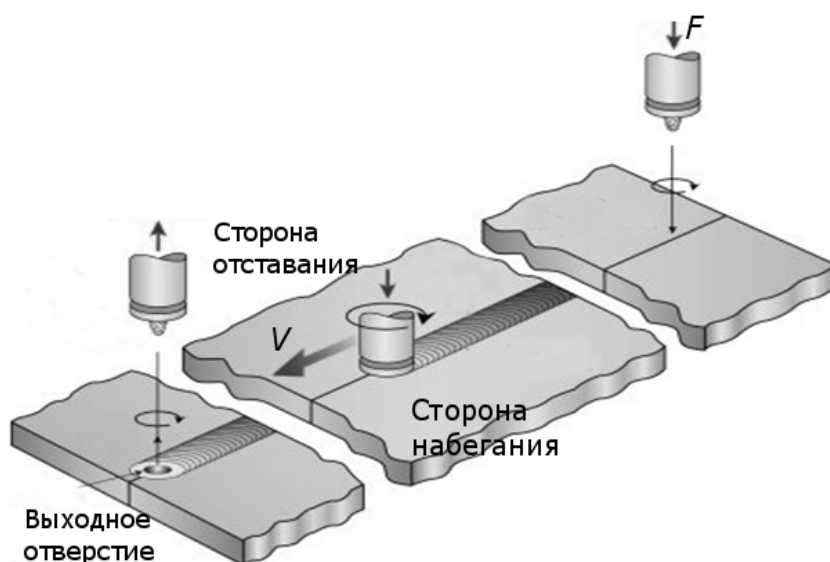
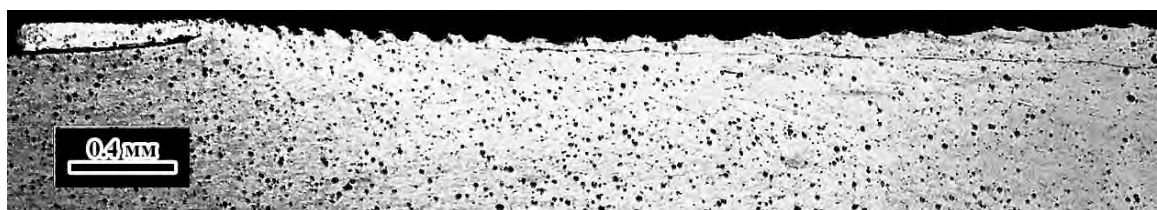


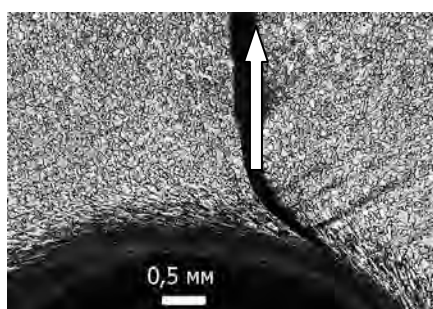
Рис.1. Схема процесса СТП [13]

Экспериментальные результаты

Зафиксировано, что на лицевой поверхности соединяемых листов присутствует волнообразный рельеф (рис.2а). По мере удаления от оси инструмента на участке стороны отставания наличие волн свидетельствует о циклическом выходе массы вещества на поверхность. Периодичность в чередовании волн дает основание полагать, что формирование шва осуществлялось с участием колебательной моды. Отсюда следует, что в формировании структуры сварного соединения принимали участие конкурирующие процессы, для которых описание работы необходимо осуществлять с позиций кинетики или нелинейной динамики. На шлифе, изготовленном во фронтальной плоскости конечного участка сварного шва видны траектории пластических ротационных сдвигов на удалении $\sim 1,5$ мм от наступающего инструмента (рис. 2б), деформация происходила в условиях сжатия и растяжения с изгибом. Отсюда следует, что в процессе деформирования металла принимали участие носители пластической и ротационной моды – дислокации и дисклинации.



а



б

Рис.2. а – макрофотография поперечного среза СТП соединения; б – траектории пластических ротаций на фронтальном сечении выходного отверстия (стрелкой показано направление перемещения инструмента).

На поперечном шлифе выделяются зоны: ядра, механотермического влияния (ЗМТВ), термического влияния (ЗТВ) и основного металла (ОМ) (рис.3). Химическим травлением шлифов выявлена структура металла, в которой по виду деформированных зерен определены границы указанных зон.



Рис.3. Макроструктура шлифа поперечного сечения СТП соединения

1) *Зона ядра* выделяется наличием следов ротационной мегапластической деформации в виде замкнутых протяженных каналов неправильной формы шириной менее 15 мкм, заполненные мелкими ($1 \pm 0,5$ мкм) равноосными зернами. В центральной области ядра, удаленной от оси шва на расстояние не более 1,5 мм, вдоль границ каналов зафиксированы редкие разрывы длиной от 50 до 200 мкм межзеренного типа (рис.4). Известно [7,8], что схватывание происходит при «сухом» контактом взаимодействии в нанобъемах поверхностей трения по завершении этапа структурной приспособляемости. Отсюда можно заключить, что контактная аккомодация между каналами деформации осуществляется посредством диссипативных структур неравновесного состояния с высокой концентрацией вакансий, а внутри каналов пластическое течение реализуется с разной скоростью.

2) *Зона механотермического влияния (ЗМТВ)*. Здесь по мере удаления от ядра СТП соединения ширина a и протяженность b каналов деформации, а также морфология зерен в них монотонно изменяются (рис.5).

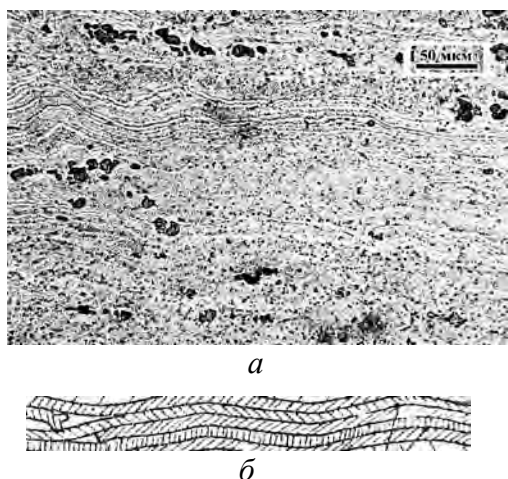


Рис. 4. Каналы деформации в ядре СТП (а) и их схематический генотип (б)

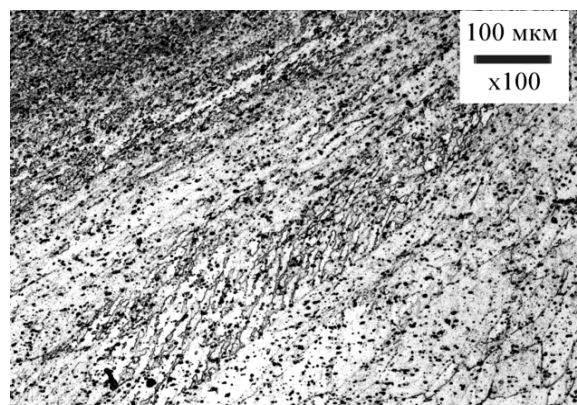


Рис.5. Зерна фрагментированного состояния с полосовой субструктурой

Например, для произвольно выбранного медианного участка между ядром и ЗТВ зафиксирована периодическая смена морфологии: каналы, заполненные равноосными зернами, чередуются с каналами, внутри которых содержатся упорядоченно ориентированные субзерна полосового типа. Относительно направления каналов полосы наклонены на угол $\sim 45^\circ$, начинаются и оканчиваются на границах. Зафиксиро-

ванные особенности указывают на их деформационное происхождение и позволяют говорить о динамике структурных искажений колебательного типа [9], обусловленной коллективными эффектами взаимодействия активных мод деформации мезоскопического уровня: дислокаций и дисклинаций.

3) Зона термического влияния (ЗТВ) характеризуется равноосными зернами стабильного состояния и текстурой. В объеме СТП соединения границы перехода к ЗТВ выделяются большими градиентами структурных изменений. Формирование структуры этой зоны происходит при повышенных температурах в отсутствие напряжений. Поле температур определяется диаметром уступа инструмента $2R$, частотой вращения инструмента ω , толщиной соединяемых листов, теплофизическими свойствами металла.

Обсуждение полученных данных

1) Теоретически решением нестационарной тепловой задачи (рис.6 [2]) и экспериментально [3] показано, что при СТП соединении алюминиевых листов в максимальные температуры в зоне ядра варьируются от 400 до 470°C. Приведенная оценка температуры характерна для условий горячей пластической деформации, после которой высокая прочность металла обеспечивается динамически рекристаллизованными зернами малого размера как результата структурно-фазового превращения.

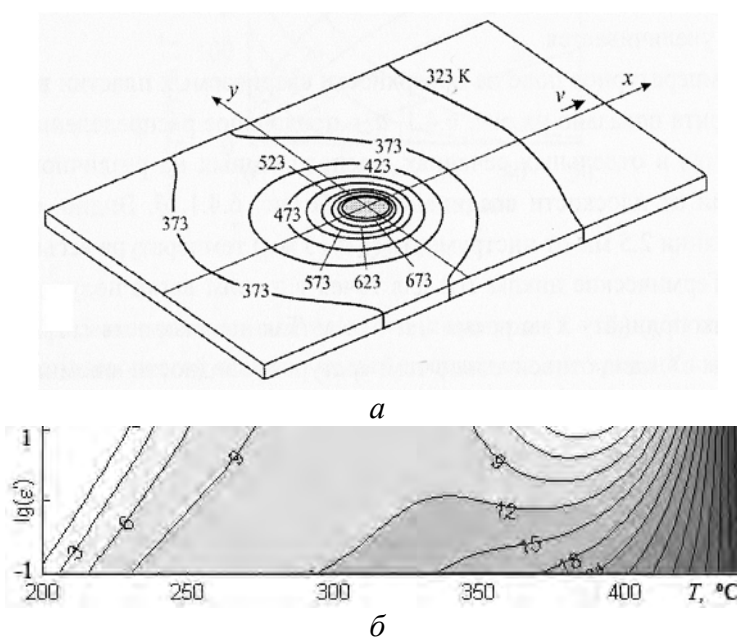


Рис.6. Распределение температур (K) в СТП соединении алюминия [2] (a) и фрагмент карты распределения коэффициентов $\eta(\lg \dot{\epsilon}, T)$ эффективности диссипации механической энергии с линиями уровней [12] (б). Области, ограниченные $\eta < 3$, указывают на нестабильное состояние структуры, упрочненная структура характеризуется интервалом $3 < \eta < 12$, а при $\eta \gg 30$ ($T > 400$ °C) возможно проявление сверхпластичности

Для сплава, аналогичного исследуемому по химическому составу было показано [10], что в условиях горячей пластической деформации на величину сопротивления сплава пластической деформации влияет температура и скорость испытания. Например, в зависимости $\sigma = \epsilon^n$ показатель n логарифмически зависит от скорости деформации $\dot{\epsilon}$ и изменяется с температурой по закону параболы с максимумом при

300°C. А по оценкам коэффициентов эффективности диссипации механической энергии пластическая деформация со скоростью до 10 с^{-1} при $T > 400^\circ\text{C}$ может инициировать эффект сверхпластичности [11].

Признаки существования динамически рекристаллизованных равноосных зерен в ядре, полосовых субструктур аккомодации в ЗМТВ и диссипативных структур неравновесного состояния на границе с ЗТВ, указывают на изменение стабильности структур в зависимости от механической энергии, вводимой инструментом с характеристиками n , R , F , V . Следовательно, для рационального использования метода СТП необходим учет структурных изменений, обусловленных пластической деформацией металлов в поле температур.

2) Замечание о возможной полимасштабной организации эволюционирующих структур является основанием для проведения их мультифрактальной аттестации, которая выполнена согласно [12]. Анализу были подвержены изображения, последовательно зафиксированные в пределах медианной области ЗМТВ (рис.7).

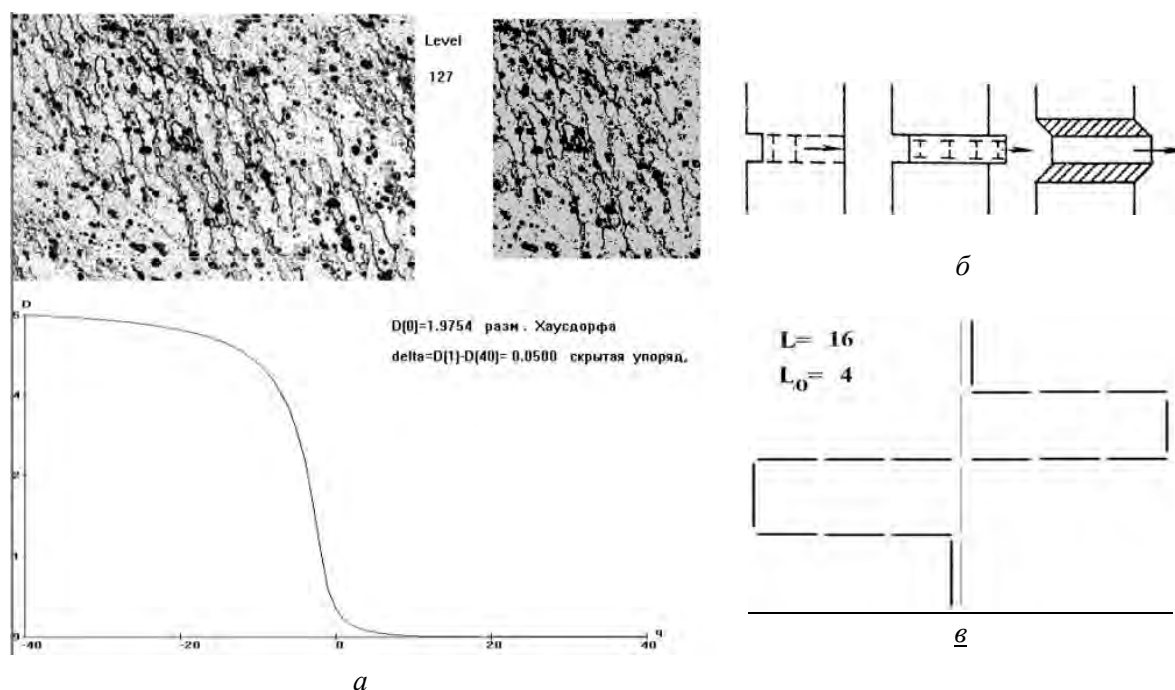


Рис. 7. Из участка ЗМТВ пример мультифрактальной аттестации изображения (512x285 pсx) со спектром Реньи и результатами мультифрактальной обработки в окне 265x265 pсx (а), схема возникновения струйной неустойчивости [14] в последовательности: зарождение скоплений призматических дислокационных петель → карандашное скольжение → ротационная неустойчивость в переходных слоях (заштрихованы) (б) и возможная геометрическая модель структурных изменений в виде кривой Кох с $D_0 = \log L / \log L_0 = \log 16 / \log 4 \approx 2$ (в).

Обнаружение в пределах ядра и ЗМТВ признаков структурных изменений с дробной размерностью позволяет предположить, что в процессе формирования соединения путем «перемешивания» атомов некоторые структурные реакции могут реализоваться «почти» автомодельно. В качестве геометрической модели структурных изменений можно предложить кривую Кох с $D_0 \approx 2$. Возможной физической моделью граничной аккомодации каналов деформации может служить эффект струйной неустойчивости [13], типичный при высокоскоростном деформировании любых кристаллов в условиях гидростатических давлений.

Характеристика «скрытой» упорядоченности (δ) уменьшается от 0,16 (в ядре) до 0,02 (на границе с ЗТВ). Физический смысл характеристики δ состоит в статисти-

ческой оценке симметрии и устойчивости объектов анализа с учетом их взаимного расположения. Чем больше (по модулю) величина δ , тем более упорядочена структура, или в ней становится больше периодической составляющей. $\delta \approx 0,02$ свидетельствует о состоянии структуры зерен накануне структурно-фазового перехода с образованием диссипативных структур неравновесного состояния. Видно, что результаты мультифрактальной параметризации структур ЗМТВ положительно коррелируют с картой распределения коэффициентов диссипации механической энергии $\eta(\lg \dot{\epsilon}, T)$.

3) Оценку роли пластической деформации мы рассматриваем на основе современных представлений физического материаловедения о статистических ансамблях дефектов кристаллического строения разной пространственной размерности, морфологии и устойчивости. При этом на границах структурных объектов разного масштаба (зерен, каналов, полосовых субструктур) могут формироваться и разрушаться диссипативные структуры неравновесного состояния, существующие только в условиях «сухого» трения [7,8].

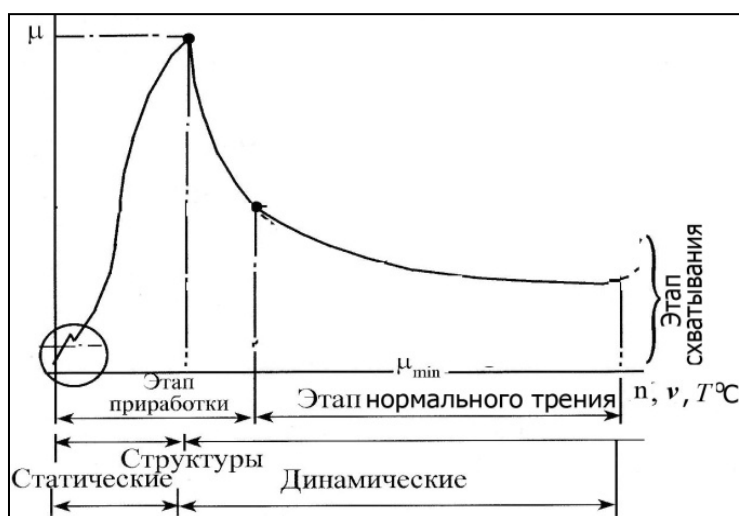


Рис.8. Схема изменения коэффициента трения μ и типы возможных структур на разных этапах контакта поверхностей в зависимости от параметров СТП.

Например, используя связь коэффициента трения $\mu = \mu(\omega, R, F, v)$ и структур неравновесного состояния в условиях «сухого» трибоконтакта (рис.8).

Вовлечение металла в процесс образования сварного соединения сопровождается искривлением и вытягиванием зерен исходной структуры в условиях растяжения с изгибом, что можно сопоставить с этапом приработки, в течение которого коэффициент трения μ наиболее высок. В объеме ядра, где происходит мегапластическое тече-

ние с дроблением зерен и фаз, можно ожидать образование динамических структур неравновесного состояния, которые за счет вводимой механической энергии формируются и распадаются в трибоконтактах границ каналов деформации. Этот этап известен как «нормальное трение» с уменьшающимся коэффициентом трения ($\mu \rightarrow \mu_{\min}$), динамической приспособляемостью структуры и локальным равновесием процессов упрочнения и разупрочнения металла. При разрушении динамических структур на возникающих участках ювенильной трибоповерхности высока вероятность схватывания. Для материалов, соответствующих реологической модели жесткопластического тела, при проскальзывании, которое является причиной генерации тепла, удельные силы трения должны быть равны пределу текучести при чистом сдвиге. Сформулированное требование говорит о том, что вблизи лицевой трибоповерхности глубина залегания и толщина неповрежденного слоя, а также условия скольжения определяются радиусом R и частотой вращения n инструмента. На основе имеющихся данных можно утверждать, что низкая скорость вращения инструмента и его быстрое перемещение вдоль стыка приводят к разогреву сплава до относительно низких температур и формированию мелкозернистой структуры. Высокая скорость вращения инструмента и низкая скорость его перемещения ведут к высокой

температуре и крупнозернистой структуре. Полученные результаты не противоречат данным других исследователей и являются научно-практическим вкладом в исследование технологии СТП.

Выводы

1. На примере исследования структуры СТП соединения листов алюминиевого сплава из группы магналиев на основе принципов синергетики показана причинно-следственная связь между структурными изменениями в объеме соединения и технологическими параметрами метода.

2. В разработке практических технологий СТП с постоянной скоростью вращения рекомендуется оптимизация диаметра заплечиков $2R$ инструмента, силы прижима F и скорости его перемещения v по траектории соединения с учетом химического состава и структуры соединяемых металлических материалов.

Список литературы

1. Ищенко А.Я., Подбельников С.В., Покляцкий А.Г. Сварка трением с перемешиванием алюминиевых сплавов (обзор) // Автоматическая сварка, 2007.- №11.- С.32-38.
2. Кархин В.А. Тепловые процессы при сварке.- СПб.: Изд-во Политехнического Ун-та, 2013.- 646 с.
3. Павлова В.И., Алифиренко Е.А., Осокин Е.П. Исследование температурно-временных условий сварочного нагрева, структуры и свойств металла стыковых соединений из алюминиево-магниевого сплава, выполненных сваркой трением с перемешиванием // Вопросы материаловедения, 2009.- №4 (60).- С.74-88.
4. Дриц А.М., Овчинников В.В. Механические свойства сварных соединений листов из сплава 1565чНН // Технология легких сплавов, 2014.- №4.- С.32-39.
5. Миронов С.Ю. Об аномальном росте зерен в сварных швах, полученных сваркой трением с перемешиванием // Металловедение и термическая обработка металлов, 2015.- №1 (715).- С.38-46.
6. Конюхов А.Д., Дриц А.М., Шуртаков А.К. Свойства стыковых сварных соединений алюминиевого сплава / Вестник ВНИИЖТ, 2013.- №3.- С.33-38.
7. Костецкий Б.И., Носовский И.Г., Бершадский Л.И. Механизм нормального трения и износа при высоких температурах / Трение и изнашивание при высоких температурах.- М.: Наука, 1973.- С.34-38.
8. Гаркунов Д.Н. Научные открытия в триботехнике. Эффект безызносности. Водородное изнашивание металлов. М.: Изд-во МСХА, 2004.- 384 с.
9. Метлов Л.С., Глезер А.М., Варюхин В.Н. Циклический характер эволюции дефектной структуры и свойств металлических материалов при мегапластической деформации // Деформация и разрушение, 2014.- №5.- С.8-13.
10. Барахтин Б.К., Барахтина Н.Н., Маркова Ю.М., Смирнова М.А. Структурно-механическое состояние конструкционных магналиев в условиях горячей пластической деформации // Металловедение и термическая обработка, 2015.- №2 (716).- С.15-19.
11. Барахтин Б.К., Барахтина Н.Н., Лебедева Н.В. Тенденции структурных изменений при горячем сжатии Al-Mg сплавов в отображении карт диссипации // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и Технические науки. Изд-во ТГУ им.Г.Р.Державина.- Тамбов, 2013.- №4-2.- С.1926-1928.
12. Барахтин Б.К., Чашников В.Ф. Программа ЭВМ для мультифрактального анализа изображений структур металлов и сплавов // Вопросы материаловедения, 2001, №4(28).- С.5 - 8.
13. Владимиров В.И. Проблемы физики трения и изнашивания / Физика износостойкости поверхности металлов. Сб. научн. трудов. Л.: ФТИ, 1988.- С.8-41.
14. <http://www.esab.com>

ВЛИЯНИЕ АЗОТИРОВАНИЯ В ПЛАЗМЕ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА НА УПРОЧНЕНИЕ И КАЧЕСТВО ПОВЕРХНОСТИ МЕТАСТАБИЛЬНОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ

Самойлова Г.В., Макаров А.В.

ИФМ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия
alisoval@mail.ru

Аустенитные хромоникелевые стали благодаря высокой коррозионной стойкости и технологичности нашли широкое применение в нефтегазовой, химической, пищевой и других отраслях промышленности. Однако их существенными недостатками являются низкие прочностные свойства и склонность к адгезии при трении, которые не улучшаются термической обработкой. Для повышения твердости, износостойкости, усталостной прочности и коррозионной стойкости аустенитных нержавеющих в последнее время широко применяется низкотемпературное ионно-плазменное азотирование. Актуальность проблемы развития современных методов азотирования обусловлена определяющей ролью поверхности, с которой начинается разрушение большинства изделий машиностроения при изнашивании, коррозии, воздействии высоких контактных нагрузок и температур. Перспективным методом ионно-плазменного азотирования является разработанный в Институте электрофизики УрО РАН метод азотирования в плазме электронного пучка [1-5].

Эффективность азотирования, определяемая концентрацией активных частиц на поверхности и скоростью диффузии азота в объеме материала, зависит от энергии активации диффузии и увеличивается с ростом температуры изделий. Особый интерес вызывает азотирование нержавеющих сталей при температурах менее 450°C, когда формируется метастабильная фаза твердого раствора азота, обладающая высокой твердостью (12–15 ГПа) и коррозионной стойкостью [6]. При более высоких температурах в приповерхностном слое материала формируются нитриды хрома [2, 5]. Это уменьшает поток атомов хрома к поверхности и приводит к потере способности формировать защитный оксидный слой, тем самым снижая коррозионную стойкость стали [7]. Ранее процесс азотирования аустенитной нержавеющей стали в плазме электронного пучка исследовали при температурах азотирования 400, 450 и 500°C [2–5]. Актуальным является определение минимальной температуры азотирования в плазме электронного пучка, обеспечивающей эффективное упрочнение поверхности. Поскольку толщина модифицированных азотом слоев не превышает 20 мкм [2–5] и указанная технология рассматривается в качестве финишной операции, первоочередное значение имеет вопрос влияния азотирования в плазме электронного пучка на шероховатость поверхности аустенитной стали. Однако вопросы качества азотированных поверхностей в работах [1-5] не рассматривались.

Цель работы – исследование влияния температуры азотирования в плазме электронного пучка в диапазоне 250-500°C на фазовый состав, концентрацию модифицирующего элемента (азота) в поверхностном слое, микротвердость и шероховатость поверхности хромоникелевой метастабильной аустенитной стали.

Материал, методы испытаний и исследований

Низкотемпературному плазменному азотированию подвергали образцы размером 10×20×40 мм из аустенитной стали (масс. %: 0,04C; 16,77Cr; 8,44Ni; 1,15Mn; 0,67Si; 0,32Ti; 0,31Cu; 0,26Mo; 0,12Co; 0,12V; 0,04P; 0,03Nb; 0,005S) после закалки от 1100°C, охлаждения в воде, шлифования, электролитического полирования и хи-

мической очистки в ультразвуковой ванне с ацетоном. Азотирование проводили в течение 4 часов при ускоряющем напряжении $U_2=200$ В для температуры азотирования $T_A = 500^\circ\text{C}$ и $U_2 = 120$ В для $T_A = 450\text{--}250^\circ\text{C}$, различных значениях тока электронного пучка ($I_2 = 1,9\text{--}7,0$ А) и плотностях ионного тока на поверхности образца ($J_i = 2,0\text{--}7,5$ мА/см²).

Фазовый состав покрытий изучали на рентгеновском дифрактометре SHIMADZU XRD-7000 в CrK_α -излучении. Поверхности исследовали на оптическом профилометре Wyko NT-1100 и сканирующем электронном микроскопе VEGA II XMU. Микротвердость определяли на микротвердомере SHIMADZU HNV-G21DT при нагрузках 0,25–4,91 Н на индентор Виккерса. Концентрацию азота на поверхности определяли по методу ядерных реакций на ускорителе Ван-де-Граафа. Глубина анализируемого слоя составляла до 2,5 мкм.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлено распределение азота по глубине образца, азотированного при температуре $T_A=350^\circ\text{C}$. Видно, что концентрация азота на поверхности достигает ~43 ат. %, а на глубине от 0,5 до 2,25 мкм составляет ~30 ат. %. Согласно рис. 2, максимальные концентрации азота (43–44 ат. %) непосредственно на поверхности аустенитной стали наблюдаются после азотирования при $T_A=300\text{--}450^\circ\text{C}$, а в слое на глубине 0,50–2,25 мкм содержание азота около 30 ат. % отмечается у образцов, азотированных при $350\text{--}450^\circ\text{C}$. Меньшие концентрации азота у образца после азотирования при $T_A=500^\circ\text{C}$ обусловлены повышенной скоростью диффузии азота при данной температуре и проникновением азота с поверхности в более глубокие слои [2, 5].

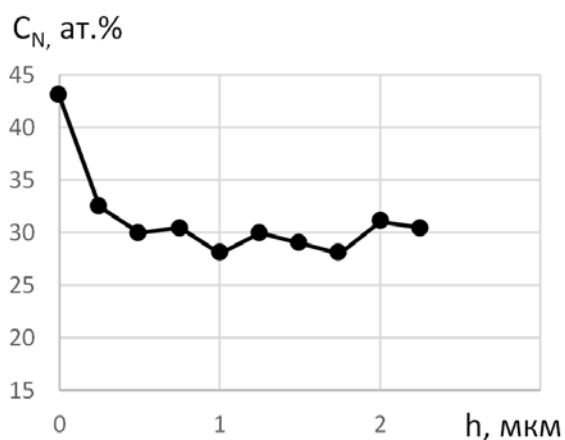


Рис. 1. Концентрационное распределение азота C по глубине h поверхностного слоя образца, азотированного в плазме электронного пучка при $T_A=350^\circ\text{C}$

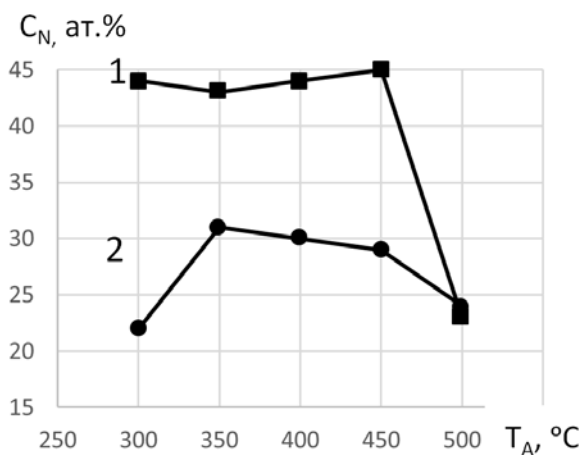


Рис. 2. Влияние температуры азотирования в плазме электронного пучка T_A на концентрацию азота C на поверхности образцов (1) и в слое на глубине 0,50–2,25 мкм (2)

На рис. 3 представлена зависимость микротвердости поверхности азотированной аустенитной стали от температуры азотирования при измерениях с разными нагрузками, что позволяет анализировать слои с разной толщиной. Видно, что при $T_A = 250^\circ\text{C}$ упрочнение стали отсутствует. При $T_A = 300^\circ\text{C}$ наблюдается лишь небольшое упрочнение тонкого поверхностного слоя стали до 290 HV_{0,25} (таблица). При $T_A = 350\text{--}450^\circ\text{C}$ достигается максимальное упрочнение тонкого поверхностного слоя до 1390–1460 HV_{0,25} (см. таблица). Следовательно, температура 300°C является нижним температурным пределом азотирования, а минимальная температура эффективного азотирования в плазме электронного пучка составляет $T_A = 350^\circ\text{C}$ (см. рис. 3). Однако, если для $T_A = 400\text{--}450^\circ\text{C}$ при измерении микротвердости с нагрузкой 2,94 Н происходит относительно небольшое снижение микротвердости (до 1320 HV_{2,94}) (см. рис. 3), то для случая $T_A = 350^\circ\text{C}$ происходит резкое снижение микротвердости до 320 HV_{2,94}. Это указывает на существенно меньшую толщину слоя, азотированного при $T_A = 350^\circ\text{C}$, по сравнению с азотированием при $T_A = 400\text{--}500^\circ\text{C}$, что подтверждается представленными на рис. 4 данными изменения микротвердости стали, азотированной при $T_A = 450^\circ\text{C}$ (кривая II) и $T_A = 350^\circ\text{C}$ (кривая III) с ростом глубины внедрения индентора Виккерса, связанным с увеличением нагрузки на индентор.

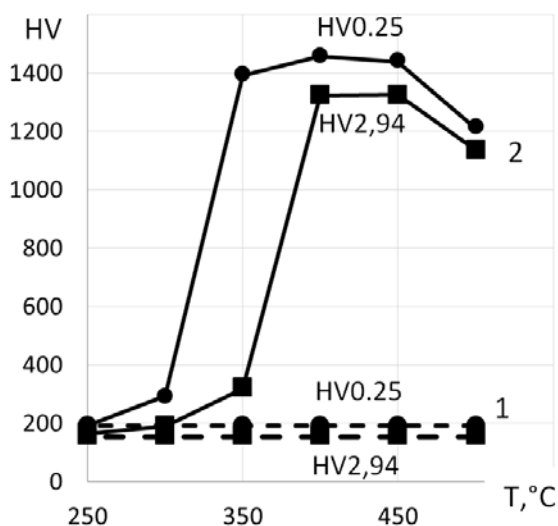


Рис. 3. Влияние температуры азотирования в плазме электронного пучка T_A на микротвердость HV поверхности стали при нагрузках на индентор Виккерса 0,25 Н (●) и 2,94 Н (■):
1 – исходное состояние (электродполировка),
2 – азотирование в плазме электронного пучка

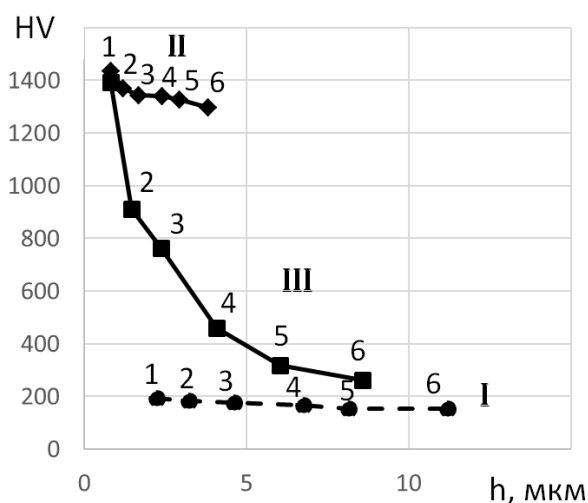


Рис. 4. Зависимости микротвердости HV поверхности аустенитной стали от глубины внедрения индентора Виккерса при нагрузках 0,25 Н (1), 0,49 Н (2), 0,98 Н (3), 1,96 Н (4), 2,94 Н (5) и 4,90 Н (6):
I – исходное состояние (электродполировка),
II – азотирование в плазме электронного пучка при $T_A=450^\circ\text{C}$;
III – азотирование в плазме электронного пучка при $T_A=350^\circ\text{C}$

Таблица. Влияние температуры азотирования T_A на микротвердость HV0,25, фазовый состав и параметр шероховатости Ra поверхности аустенитной стали

$T_A, ^\circ\text{C}$	HV0,25	Фазовый состав	Ra, нм
500	1210±40	Fe ₂ N, Fe ₃ N, γ' (Fe ₄ N), CrN	880
450	1440±40	Fe ₂ N, Fe ₃ N, γ' (Fe ₄ N)	2230
400	1460±30	S, Fe ₂ N, γ' (Fe ₄ N)	870
350	1390±10	S, Fe ₂ N, γ' (Fe ₄ N), γ	270
300	290±30	S, γ , γ' (Fe ₄ N), Fe ₂ N	150
Без азотирования	190±20	γ	80

По данным рентгеноструктурного анализа (см. таблица) после азотирования при $T_A = 500$ и 450°C основными фазами поверхностных слоев стали являются Fe₂N и Fe₃N (или ϵ -фаза Fe₂₋₃N) и γ' -фаза (Fe₄N). При $T_A = 500^\circ\text{C}$ на поверхности формируются также включения карбида хрома CrN. При понижении температуры азотирования до $T_A=400, 350$ и 300°C в структуре наряду с фазами Fe₂N и γ' -фаза (Fe₄N) появляется S-фаза – пересыщенный азотом аустенит. Формирование указанных фаз обуславливает установленное эффективное упрочнение поверхности аустенитной стали при азотировании в плазме электронного пучка.

Исследования на оптическом профилометре показали, что азотирование ухудшает шероховатость поверхности образцов (см. таблица, рис. 5). Если после электролитического полирования параметр Ra составлял 80 нм, то после азотирования при $T_A = 400\text{--}500^\circ\text{C}$ Ra возрастает до 870–2230 нм, а после азотирования при $T_A = 350^\circ\text{C}$ параметр Ra повышается до 270 нм.

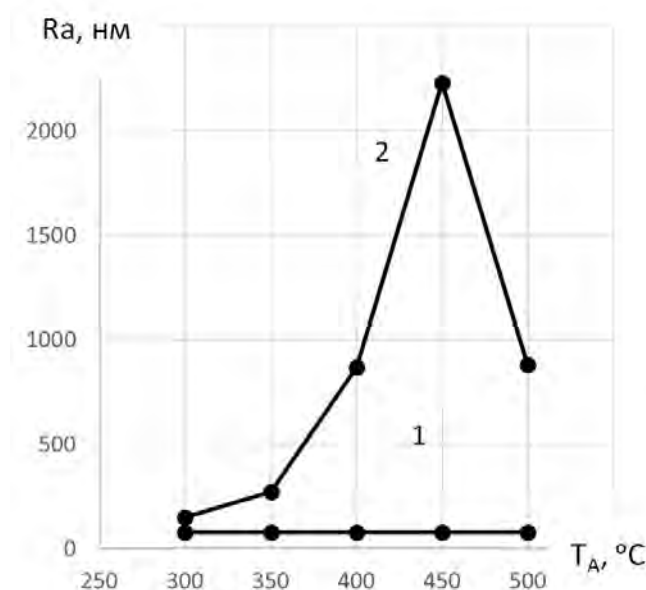


Рис. 5. Влияние температуры азотирования в плазме электронного пучка (T_A) на среднее арифметическое отклонение профиля шероховатости Ra: 1 – исходная электрополированная поверхность, 2 – поверхность после азотирования

Рис. 6 а, в показывает, что азотирование при $T_A = 350^\circ\text{C}$ приводит к появлению на поверхности многочисленных деформационных двойников и линий скольжения, измельчению зерна. При повышении температуры азотирования происходит аннигиляция двойников, деформация развивается по плоскостям более легкого скольжения, происходит деформация («вспучивание») крупных зерен (рис. 6 б, г) вследствие, по-видимому, образования в тонком поверхностном слое большого количества нитридных фаз.

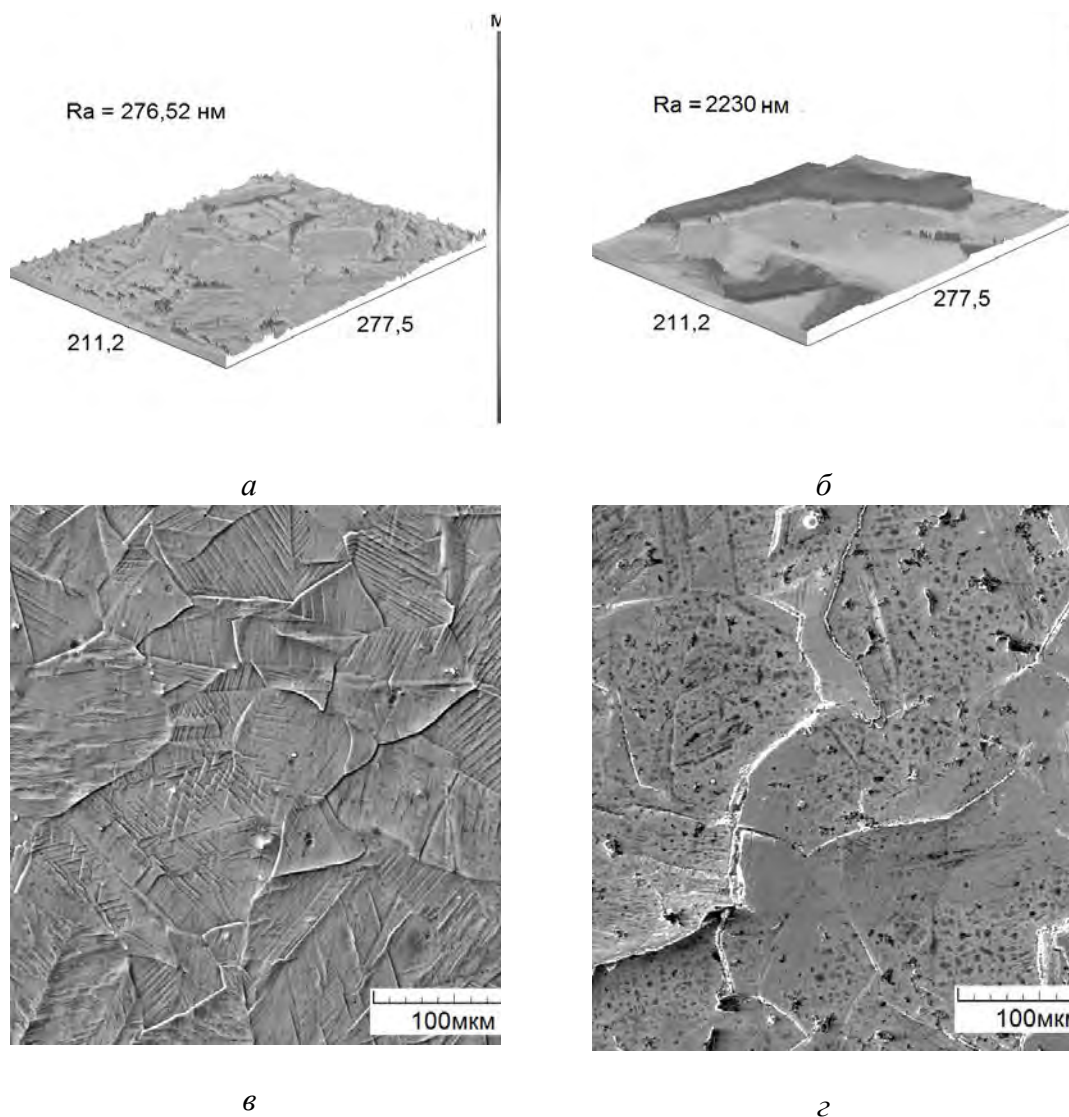


Рис. 6. Трехмерные профилограммы (а, б) и изображение на электронном сканирующем микроскопе (в, г) поверхности стали после азотирования в плазме электронного пучка при температурах $T_A = 350^\circ\text{C}$ (а, в) и $T_A = 450^\circ\text{C}$ (б, г)

Заключение

Для перспективного метода азотирования в плазме электронного пучка применительно к модифицированию азотом аустенитной хромоникелевой стали установлено:

1) начальный температурный порог азотирования составляет $T_A = 300^\circ\text{C}$; после азотирования при $T_A = 300\text{--}450^\circ\text{C}$ концентрация азота на поверхности достигает 43–44 ат.%, однако азотирование при $T_A = 300^\circ\text{C}$ не обеспечивает эффективного упрочнения вследствие чрезвычайно малой глубины азотированного слоя;

2) при $T_A = 350\text{--}450^\circ\text{C}$ достигается максимальное упрочнение поверхностного слоя до 1390–1460 HV_{0,25};

3) эффективное упрочнение поверхности при азотировании обусловлено формированием S-фазы (пересыщенный азотом аустенит) при $T_A = 300\text{--}400^\circ\text{C}$, фаз Fe_2N , Fe_3N и Fe_4N (γ' -фаза), а также нитрида хрома CrN , формирующегося только при максимальной температуре $T_A = 500^\circ\text{C}$;

4) азотирование существенно ухудшает качество исходной электрополированной поверхности стали, имеющей шероховатость $Ra = 80 \text{ nm}$: шероховатость возрастает

тает до $R_a = 870\text{--}2230$ нм после азотирования при $T_A=400\text{--}500^\circ\text{C}$ и лишь до $R_a = 270$ нм – после азотирования при $T_A = 350^\circ\text{C}$;

5) таким образом по комплексу эффективного упрочнения при одновременном достижении удовлетворительного качества (шероховатости) поверхности перспективным является низкотемпературное азотирование в плазме электронного пучка при $T_A = 350^\circ\text{C}$; однако при азотировании крупнокристаллической аустенитной стали при данной температуре обеспечивается существенно меньшая глубина модифицированного слоя по сравнению с азотированием при $T_A \geq 400^\circ\text{C}$; для увеличения глубины азотированного при $T_A = 350^\circ\text{C}$ слоя перспективным может оказаться проведение перед азотированием деформационного наноструктурирования поверхностного слоя, а в качестве наноструктурирующей обработки поверхности аустенитных нержавеющей сталей перспективно применение фрикционной обработки скользящим индентором [8].

Авторы выражают благодарность член-корр. РАН Гаврилову Н.В. и к.т.н. Мамаеву А.С. за обоснование режимов и проведение плазменного азотирования, а также к.т.н. Осинцевой А.Л., к.ф.-м.н. Куренных Т.Е. и к.т.н. Савраю Р.А. за участие в экспериментах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №15-08-07947).

Список литературы

1. Патент РФ № 20412033 / МПК C23C8/36. Способ плазменного азотирования изделия из стали или из цветного сплава / Н.В. Гаврилов, А.С. Мамаев. – Оpubл. в БИМП. – 2011. – № 6.
2. Гаврилов Н.В., Мамаев А.С. Азотирование аустенитной нержавеющей стали в низковольтном пучковом разряде // Известия ВУЗов. Физика. 2009. № 11/2. С. 166-171.
3. Гаврилов Н.В., Меньшаков А.И. Источник широких электронных пучков с самонакаливаемым полым катодом для плазменного азотирования нержавеющей стали // Приборы и техника эксперимента. – 2011. – № 5. – С. 140–148.
4. Гаврилов Н.В., Меньшаков А.И. Низкотемпературное азотирование нержавеющей стали в плазме электронного пучка при 400°C // Физика и химия обработки материалов. – 2012. – №5. – С. 31–36.
5. Гаврилов Н.В., Меньшаков А.И. Влияние параметров электронного пучка и ионного потока на скорость плазменного азотирования аустенитной нержавеющей стали // Журнал технической физики. – 2012. – том 82. – вып. 3. – С. 88–93
6. Берлин Е.В., Коваль Н.Н., Сейдман Л.А. Плазменная химико-термическая обработка поверхности стальных деталей – М.: Техносфера, 2012. – 464 с.
7. Lo K.H., Shek C.H., Lai J.K.L. Recent developments in stainless steels // Materials Science and Engineering. – R 65. – 2009. P.39–104.
8. Макаров А.В., Скорынина П.А., Осинцева А.Л., Юровских А.С., Саврай Р.А. Повышение трибологических свойств аустенитной стали 12X18H10T наноструктурирующей фрикционной обработкой // Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты. – 2015. – №4 (69). – С. 80-92.

ПРИЗМАТИЧЕСКИЕ ДИСЛОКАЦИОННЫЕ ПЕТЛИ РАЗЛИЧНОЙ ФОРМЫ В ШИРОКОЗОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСТРУКТУРАХ

Колодезный Е.С., Романов А.Е.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия,
e.kolodeznyy@gmail.com

Задача о релаксации напряжений в симметричной радиально-неоднородной нанопроволоке типа «ядро-оболочка» со сплошным ядром (рис. 1) решалась в приближении линейной, изотропной теории упругости. Считалось, что ядро и оболочка имеют одинаковые упругие константы. Если принять, что толщина оболочки намного меньше, чем радиуса ядра нанопроволоки, то возможно перейти от цилиндрической радиально-неоднородной системы к модели тонкого слоя на полубесконечной подложке (это приближение использовалось для прямоугольных петель).

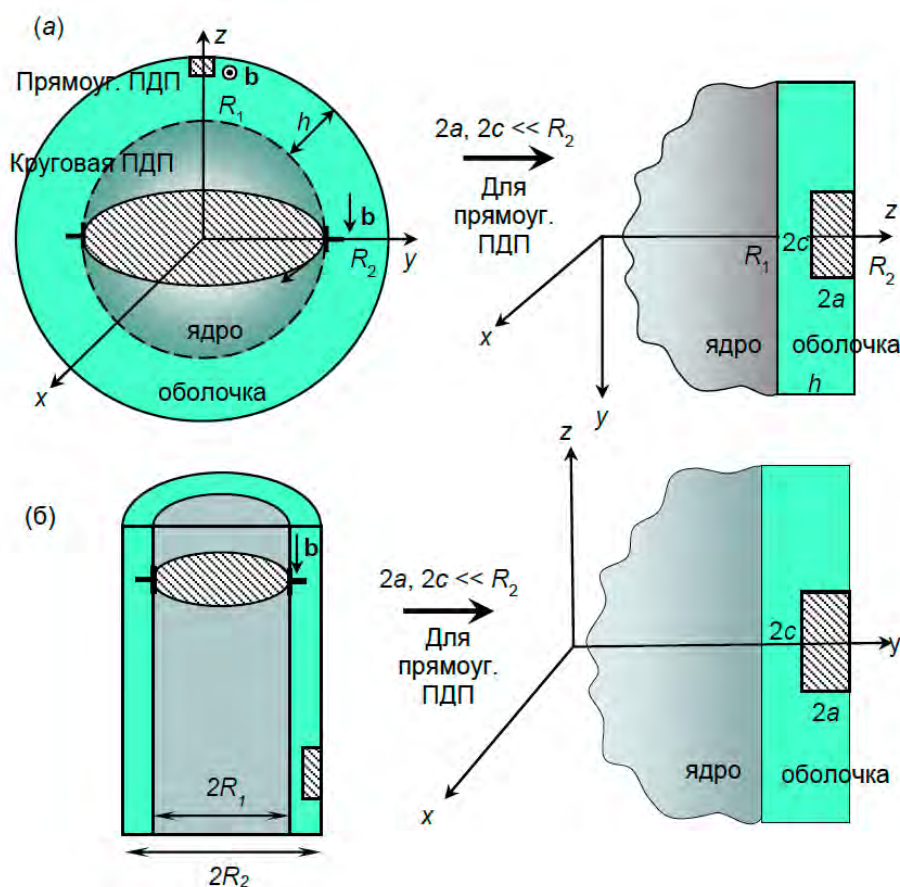


Рис. 1. Прямоугольная и круговая призматические дислокационные петли с векторами Бюргера b в композитной наночастице и поперечном сечении нанопроволоки (а) или в продольном сечении нанопроволоки типа «ядро-оболочка» (б)

Будем рассматривать только ПДП, зарождающиеся в продольном сечении нанопроволоки, поскольку это более выгодно по сравнению с образованием ПДП в поперечном сечении [3]. Релаксация напряжений несоответствия в нанопроволоке может происходить, например, двумя способами: 1) за счет зарождения со свободной поверхности прямоугольной призматической дислокационной петли (ПДП), вытянутой вдоль свободной границы нанопроволоки; или 2) за счет образования на

межфазной границе круговой ПДП в экваториальной плоскости нанопроволоки. Формирование упомянутых ПДП будет энергетически выгодно, если соответствующее полное изменение энергии ΔW будет отрицательным. Величина ΔW определяется следующим образом:

$$\Delta W = W_{el} + W_c + W_{int} \quad (1)$$

где W_{el} – упругая энергия ПДП, W_c – энергия ее ядра, W_{int} – энергия взаимодействия ПДП с упругим полем несоответствия.

Энергия ядра дислокации [1] и упругая энергия прямоугольной петли [2] известны. Энергия взаимодействия прямоугольной или круговой ПДП с упругим полем несоответствия в нанопроволоке типа «ядро-оболочка» определяется, как работа по зарождению ПДП в поле напряжения нанопроволоки. Полное изменение энергии ΔW для прямоугольных ПДП в наночастицах и нанопроволоках вычислено в [3-7].

Упругая энергия круговой петли в нанопроволоке типа «ядро-оболочка» при малых толщинах оболочки описывается формулой Hirt et.al. [1] и при сопоставимых толщинах Aifantis et.al. [8]

$$W_{el} = \begin{cases} \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \left(\ln \frac{2(R_2 - R_1)}{b} - 0.5 \right), h \ll R_2 \\ \frac{Gb^2 R_1}{2(1-\nu)} \ln \left(\frac{1.08 \alpha R_1}{b} \right) - \frac{Gb^2 R_1 t}{(1-\nu)} \int_0^\infty Q(p) dp, h \sim R_2 \end{cases} \quad (2)$$

$$Q(p) = \frac{\tilde{t} [(pI_0 A_1 + I_1 A_2) B_1 + p^3 (tI_0^* A_3 + I_1^* A_4) B_2]}{D}, \quad (2a)$$

$$D = t [p^2 I_0^2 - (p^2 - 2\nu + 2) I_1^2] \cdot [(p^2 + 4) K_1^2 - p^2 K_0^2], \quad (2б)$$

$$A_1 = p t I_0^* [(p^2 + 4) K_1^2 - p^2 K_0^2] + I_1^* [-2p^2 K_0^2 + p(p^2(t-1) - 2(1+\nu)) K_1 K_0 - (p^2 - 2\nu + 2) K_1^2], \quad (2в)$$

$$A_2 = 2 p t I_0^* [p^2 K_0^2 + p(1+\nu) K_1 K_0 - (p^2 - 2\nu + 2) K_1^2] + I_1^* [-2(t-1)p^3 K_1 K_0 + (p^2 - 2\nu + 2)p^2 K_0^2 - (p^2 + 4)(tp^2 - 2\nu + 2) K_1^2], \quad (2г)$$

$$A_3 = I_1 [p^2 K_0^2 - (p^2 - 2\nu + 2) K_1^2], \quad (2д)$$

$$A_4 = I_0 [-p^2 K_0^2 + (tp^2 - 2\nu + 2) K_1^2] - p^2(t-1) I_1 K_1 K_0, \quad (2е)$$

$$B_1 = -p I_1^{**} K_0 + p \tilde{t} I_1^{**} K_1 + \tilde{t}, \quad (2ж)$$

$$B_2 = I_1^{**} K_1 - \tilde{t} I_2^{**} K_2, \quad (2з)$$

где $I_{0,1}$ и $K_{0,1,2}$ – модифицированные функции Бесселя аргумента p , $I_{0,1}^*$ – модифицированные функции Бесселя аргумента tp , $I_{0,1,2}^{**}$ – модифицированные функции Бесселя аргумента $p\tilde{t}$; $t = R_1 / R_2$, $\tilde{t} = (R_1 - r_c) / R_2$, r_c – радиус ядра дислокации.

Сравнение механизмов релаксации напряжений несоответствия (зарождение круговой или прямоугольной ПДП) производилось путем сравнения зависимостей критической толщины оболочки h_c от несоответствия f . Эти зависимости наиболее интересны с практической точки зрения, поскольку могут служить ориентиром при выращивании оболочек на сплошных наночастицах или нанопроволоках.

На рисунке 2 изображены зависимости критических толщин оболочки $h_c^{(circ)}$ и $h_c^{(rec)}$ от несоответствия f для круговых (зеленые и красные кривые) и прямоугольных (оранжевые и синие кривые) ПДП в оболочках нанопроволок (зеленые и оран-

жевые кривые) и наночастиц (красные и синие кривые). Зарождение прямоугольных ПДП возможно в области под красной или оранжевой кривыми, а круговых над зеленой или синей. Следовательно, наночастицы более устойчивы к образованию ПДП, чем нанопроволоки, что согласуется с теоретическими данными приведёнными в [3].

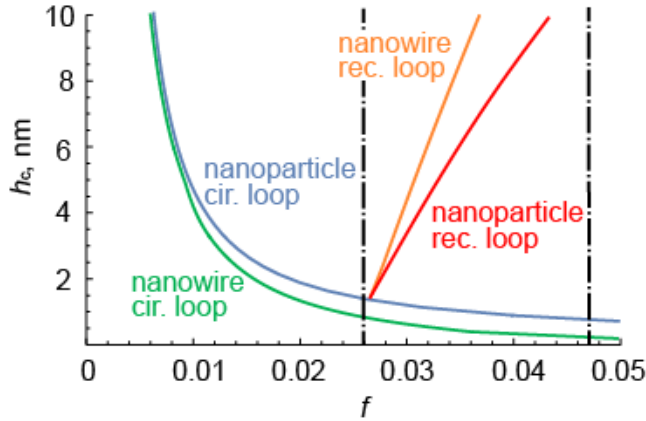


Рис. 2. Зависимость критической толщины оболочки h_c от несоответствия f при $R_2 = 48$ нм, $b = 0.3$ нм, $v = 0.25$, R_0 , $a/c = 0.2$ и $c/b = 10$. Зарождение прямоугольной петли выгодно в области под соответствующей кривой, круговой – над. Штрихпунктирные прямые соответствуют данным разных источников о величине параметра несоответствия в системе GaN/ β -Ga₂O₃

Применительно к системе широкозонных полупроводников GaN/ β -Ga₂O₃, эксперименты по выращиванию слоев GaN на плоских подложках β -Ga₂O₃ дают величины несоответствия $f_1 \approx 0.026$ (2.6%) [9] и $f_2 \approx 0.047$ (4.7%) [10]. Исходя из зависимостей критических толщин оболочки от несоответствия можно сказать, что при $f_1 = 0.026$ возможно образование только круговых ПДП, тогда как при $f_2 = 0.047$ возможно образование и прямоугольных, и круговых ПДП, причем круговые ПДП могут быть образованы путем расширения прямоугольных петель, а не только коалесценцией вакансий.

Используя тот же подход, что и для нанопроволок (наночастиц), можно найти полное изменение энергии ΔW (см. формулу 1) при зарождении ПДП или прямолинейной дислокации (рис. 3) на границе раздела подложки и пленки или у свободной поверхности пленки. Для этого необходимо вычислить энергии взаимодействия с упругим полем несоответствия W_{int} . Полное изменение энергии ΔW для прямоугольных ПДП в многослойных пластинах приведено в [3].

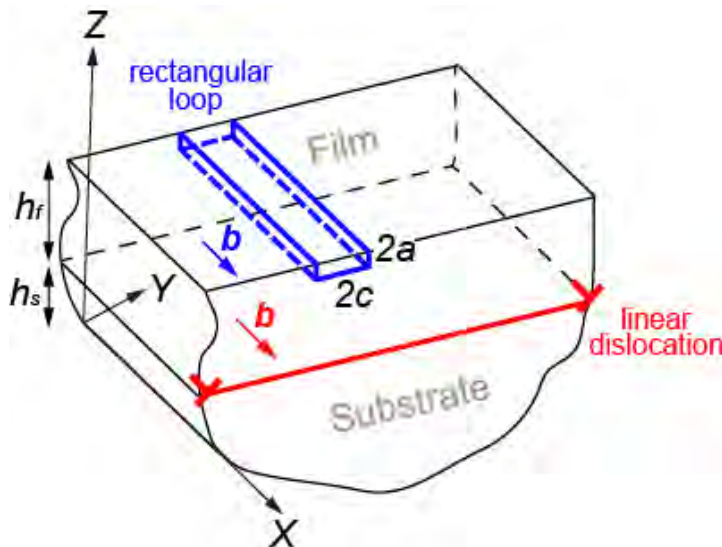


Рис. 3. Схематичное представление прямоугольной ПДП (показана синим цветом) и прямолинейной дислокации (показана красным цветом) в двухслойной пластине

Поле напряжений несоответствия в пленке двухслойной пластины вычислено, например, в [11]. Интересующая нас компонента поля напряжений имеет вид:

$$\sigma_{xx}^{(2)} = \sigma_{yy}^{(2)} = 2G \frac{1+\nu}{1-\nu} f \left(\frac{h_s}{h_s + h_f} - \frac{6h_s h_f}{(h_s + h_f)^3} \left(z - \frac{h_s + h_f}{2} \right) \right). \quad (3)$$

Энергия взаимодействия прямолинейной дислокации с упругим полем несоответствия в двухслойной пластине (пленка-подложка) вычисляется как работа по зарождению ПДП в поле напряжения несоответствия пленки:

$$W_{\text{int}} = \frac{2Gb(1+\nu)}{(1-\nu)} \left(\frac{h_s h_f}{h_s + h_f} - \frac{6h_s h_f}{(h_s + h_f)^3} \left[\frac{h_f^2 + 2h_s h_f}{2} - \frac{h_s + h_f}{2} h_f \right] \right). \quad (4)$$

Ненулевые компоненты поля напряжений несоответствия в пленке трехслойной пластины (структуры типа пленка-подложка-пленка) имеет вид [3,12]:

$$\sigma_{xx}^{(2)} = \sigma_{yy}^{(2)} = 2G \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{h_s}{h_s + h_f} f. \quad (5)$$

Энергия взаимодействия прямолинейной дислокации с упругим полем несоответствия в трехслойной пластине (пленка-подложка-пленка) вычисляется как работа по зарождению ПДП в поле напряжений несоответствия пластины:

$$W_{\text{int}} = \frac{2Gb(1+\nu)}{(1-\nu)} \left(\frac{h_s h_f}{h_s + 2h_f} \right). \quad (6)$$

После того как определены все слагаемые из формулы (1), перейдем к сравнению механизмов релаксации напряжений несоответствия (зарождение круговой ПДП или прямолинейной дислокации) в плоских наноструктурах GaN/ β -Ga₂O₃ (рис. 4). Существуют такие толщины пленок h_c и параметры несоответствия f , при которых возможно: 1) зарождение лишь прямолинейных дислокаций, 2) зарождение лишь прямоугольных ПДП, 3) образование прямолинейных дислокаций через расширение прямоугольных ПДП со свободной поверхности. Двухслойные пластины более устойчивы к зарождению прямоугольных ПДП и прямолинейных дислокаций, чем трехслойные. Это связано с тем, что в двухслойной пластине существует дополнительный способ релаксации напряжений несоответствия – это макроскопический изгиб пластины, который приводит к уменьшению уровня напряжений несоответствия в двухслойной пластине по сравнению с трехслойной, поэтому дислокациям выгоднее образовываться в трехслойных пластинах.

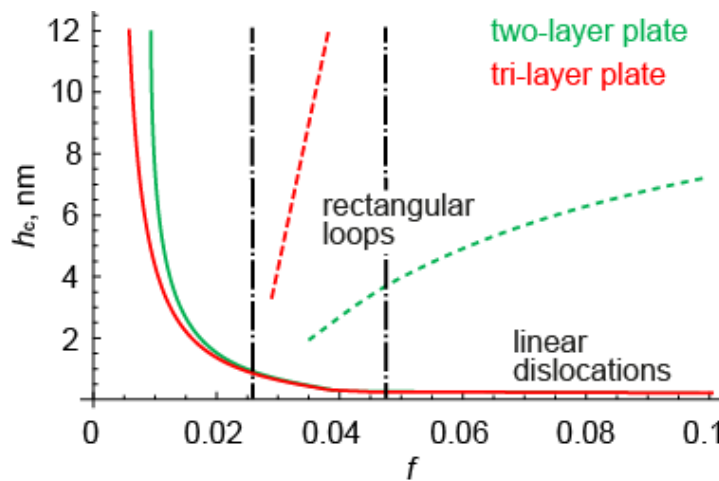


Рис. 4. Зависимость критической толщины оболочки h_c от несоответствия f при $h_s = 48$ нм, $b = 0.3$ нм и $\nu = 0.25$ в случае зарождения прямоугольных петель (пунктирные кривые) и прямолинейных дислокаций (сплошные кривые) в двухслойных (зеленые кривые) и трехслойных (красные кривые) пластинах. Штрихпунктирные прямые соответствуют данным разных источников о величине параметра несоответствия в системе GaN/ β -Ga₂O₃

Если рассматривать систему широкозонных полупроводников GaN/ β -Ga₂O₃, то оказывается, что при $f_1 = 0.026$ возможно образование только прямолинейных дислокаций, а при $f_2 = 0.047$ возможно образование как прямоугольных ПДП, так и прямолинейных дислокаций.

Таким образом был произведен теоретический анализ моделей релаксации напряжений несоответствия в композитных наноструктурах (наночастицах, нанопроволоках, двух- и трехслойных пластинах) путем зарождения круговых и прямоугольных призматических дислокационных петель, прямолинейных дислокаций несоответствия. Определены критические параметры наносистемы, влияющие на образование дефектных структур. Проведено сравнение наноструктур, в частности наноструктур GaN/ β -Ga₂O₃, на основе предпочтительности зарождения дефектов (круговых и прямоугольных ПДП, прямолинейных дислокаций). Показано, что трехслойные пластины наименее устойчивы к образованию ПДП. Наночастицы более устойчивы к зарождению круговых и прямоугольных ПДП, по сравнению с нанопроволоками. Самой устойчивой к образованию ПДП наноструктурой является двухслойная пластина.

Работа поддержана Российским научным фондом (грант РНФ № 14-29-00086).

Список литературы

1. Хирт Д., Лоте И. Теория дислокаций. – Атомиздат, 1972, 600 с.
2. Gutkin M. Y., Ovid'ko I. A., Sheinerman A. G. Misfit dislocations in composites with nanowires //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2003. – Т. 15. – №. 21. – С. 3539.
3. Gutkin M. Y., Smirnov A. M. Initial stages of misfit stress relaxation in composite nanostructures through generation of rectangular prismatic dislocation loops //Acta Materialia. – 2015. – Т. 88. – С. 91-101.
4. Гуткин М. Ю., Смирнов А. М. Зарождение прямоугольных призматических дислокационных петель в оболочках и ядрах композитных наночастиц //Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56. – №. 4.
5. Gutkin M. Y. et al. Misfit dislocation loops in hollow core-shell nanoparticles //Scripta Materialia. – 2014. – Т. 83. – С. 1-4.
6. Kolesnikova A. L. et al. Circular prismatic dislocation loops in elastic bodies with spherical free surfaces //International Journal of Solids and Structures. – 2013. – Т. 50. – №. 10. – С. 1839-1857.
7. Gutkin M. Y. et al. Misfit dislocation loops in composite core-shell nanoparticles //Physics of the Solid State. – 2014. – Т. 56. – №. 4. – С. 723-730.
8. Aifantis K. E., Kolesnikova A. L., Romanov A. E. Nucleation of misfit dislocations and plastic deformation in core/shell nanowires //Philosophical Magazine. – 2007. – Т. 87. – №. 30. – С. 4731-4757.
9. Villora E. G. et al. Molecular beam epitaxy of c-plane wurtzite GaN on nitridized a-plane β -Ga₂O₃ //Thin solid films. – 2006. – Т. 500. – №. 1. – С. 209-213.
10. Muhammed M. M. et al. High optical and structural quality of GaN epilayers grown on (2⁻ 01) β -Ga₂O₃ //Applied Physics Letters. – 2014. – Т. 105. – №. 4. – С. 042112.
11. Тхорик, Ю. А., & Хазан, Л. С. (1983). Пластическая деформация и дислокации несоответствия в гетероэпитаксиальных системах. М. К. Шейнкман (Ed.). Наукова думка.
12. Gutkin M. Y., Ovid'ko I. A. Misfit strains and phase transformations in layered composite solids //Journal of Physics: Condensed Matter. – 1999. – Т. 11. – №. 43. – С. 8607.

ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ В СОСТАРЕННЫХ ПОД НАГРУЗКОЙ МОНОКРИСТАЛЛАХ $\text{Ti}_{49,2}\text{Ni}_{50,8}$, ОРИЕНТИРОВАННЫХ ВДОЛЬ $\langle 111 \rangle$ НАПРАВЛЕНИЯ

Осипович К.С., Панченко Е.Ю., Чумляков Ю.И.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет
Россия, г. Томск
osipovich_k@mail.ru*

В последнее время в современной технике находят все более широкое применение функциональные материалы, обладающие эффектом памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичностью (СЭ). Среди сплавов с ЭПФ лидером по широте практического использования являются сплавы на основе никелида титана благодаря сочетанию больших обратимых деформаций с высокой пластичностью, биологической совместимостью и коррозионной стойкостью [1, 2]. Поэтому дальнейшее улучшение их функциональных свойств за счет оптимизации микроструктуры никелида титана представляет собой важную в научном и практическом плане проблему. Известно [1, 2, 4, 6], что старение под нагрузкой в монокристаллах Ti-Ni является эффективным способом управления функциональными свойствами, прочностными свойствами B2-фазы и температурами термоупругих B2-R-B19' мартенситных превращений (МП). При старении под действием внешних напряжений возникает ориентированное расположение частиц Ti_3Ni_4 . За счёт суммирования локальных полей напряжения, возникающих из-за различия параметров кристаллических решеток частицы и матрицы, в кристалле появляются внутренние дальнедействующие поля напряжений $\langle \sigma_G \rangle$. Такие внутренние поля напряжений способствуют ориентированному росту R и B19' мартенсита при охлаждении в свободном состоянии кристаллов TiNi и появлению двустороннего ЭПФ [1, 4]. Однако систематические исследования влияния числа кристаллографических вариантов частиц Ti_3Ni_4 различного размера и объёмной доли на развитие термоупругих МП при охлаждении/нагреве и под нагрузкой, ЭПФ и СЭ на монокристаллах сплавов TiNi до сих пор не проведены. Такие исследования представляют интерес как для дальнейшего развития теории термоупругих МП в нанокompозитах, в которых матрица испытывает МП, а наноразмерные частицы создают в материале внутренние поля напряжений и деформируются только упруго, так и для разработки сплавов TiNi с заданными свойствами для практического использования при выборе структурного состояния. Поэтому в настоящей работе ставилась задача на [111]-монокристаллах $\text{Ti}_{49,2}\text{Ni}_{50,8}$, состаренных при $T = 673$ К в течение 1 часа в свободном состоянии и под сжимающей нагрузкой 150 МПа, исследовать ЭПФ в зависимости от числа вариантов дисперсных частиц Ti_3Ni_4 .

Монокристаллы $\text{Ti}_{49,2}\text{Ni}_{50,8}$ выращены по методу Бриджмена в атмосфере инертного газа. Для исследования были выбраны монокристаллы, ориентированные вдоль [111] направления. В [111]-кристаллах наблюдается близкая к максимальной величина деформации решетки $\varepsilon_0 = 9.8\%$ при B2-B19' МП и возможен ориентированный рост частиц при старении под нагрузкой [1, 4, 5]. Ориентация монокристалла была определена на рентгеновском дифрактометре «Дрон-3» с использованием Fe K_α -излучения. Образцы для испытаний на растяжение вырезали на электроискровом станке в форме лопаток с размерами рабочей части: длина 16,0 мм, площадь поперечного сечения $S = 1,5 \times 2,5 \text{ мм}^2$. Старение монокристаллов проводилось двумя способами: в свободном состоянии и под сжимающей нагрузкой 150 МПа при $T = 673$ К в течение 1 часа. Перед испытанием образцы шлифовали и полировали с использо-

ванием электролита 80%CH₃COOH+20%HClO₄ при $T = 293$ К, $U = 22$ В. Механические испытания проводили на специально сконструированной установке по измерению деформации превращения в циклах нагрев-охлаждение при постоянной внешней нагрузке и на установке Instron VHS 5969 со скоростью деформации $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-3} 1/c$. Микроструктуру монокристаллов изучали на просвечивающем электронном микроскопе Philips CM 200 с ускоряющим напряжением 200 кВ.

На рисунке 1 представлены результаты исследования микроструктуры состаренных монокристаллов Ti_{49,2}Ni_{50,8}. На светлоскопическом изображении частицы Ti₃Ni₄ наблюдать сложно из-за дифракционного контраста, который создают в матрице когерентные поля напряжений от наноразмерных частиц. Однако на соответствующей микродифракционной картине присутствуют, кроме рефлексов B2-матрицы, рефлексы, соответствующие R-фазе и частицам Ti₃Ni₄, выполняется ориентационное соотношение $(\bar{1}10)_{B2} \parallel (300)_R \parallel (3\bar{2}\bar{1})_{Ti_3Ni_4}$. Рисунок 1б демонстрирует темнопольное изображение дисперсных частиц Ti₃Ni₄ размером в длину $d = 15 \pm 5$ (нм) в исследуемых монокристаллах.

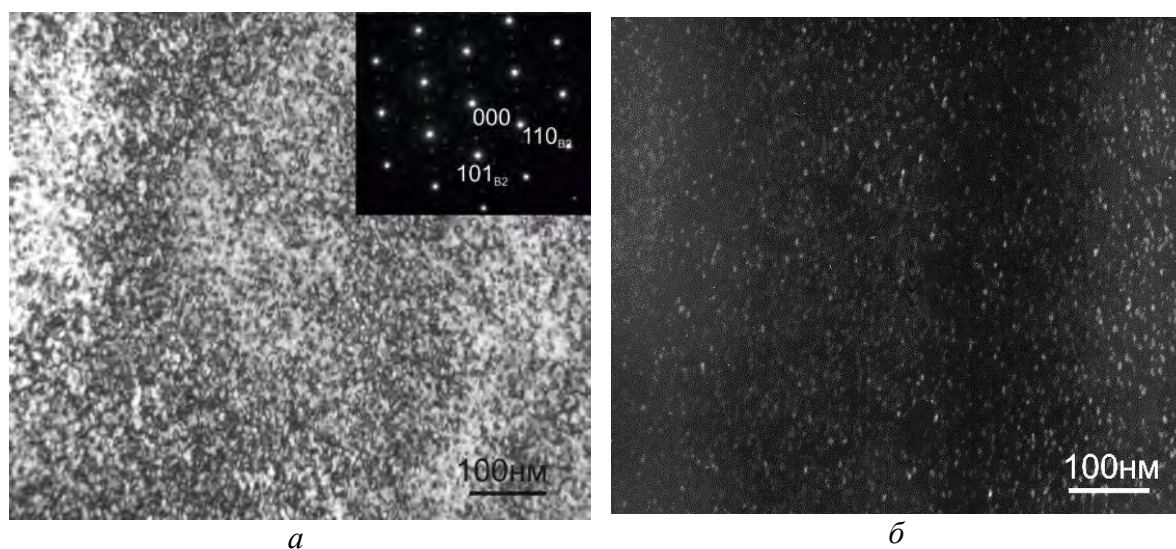


Рис. 1. Микроструктура монокристаллов Ti_{49,2}Ni_{50,8}, состаренных при $T = 673$ К 1 ч в свободном состоянии: светлое поле и соответствующая микродифракционная картина, ось зоны $[111]_{B2}$ (а), темное поле в рефлексе от частиц (б)

Различие в микроструктуре состаренных в свободном состоянии и под нагрузкой монокристаллов TiNi легче установить при выделении частиц Ti₃Ni₄ большего размера. В нашей предыдущей работе [6] было показано, что при старении при $T = 823$ К 1 ч в свободном состоянии образуется четыре варианта частиц Ti₃Ni₄ размером $d = 350 \pm 30$ (нм) с плоскостями габитуса типа $\{111\}$. В кристаллах состаренных при этой же температуре под действием внешней нагрузки 150 МПа растет один вариант частиц с нормалью плоскости габитуса частицы параллельной направлению сжатия $[111]$. Это приводит к существованию в материале внутренних дальнедействующих полей напряжения, возникающих за счет суммирования локальных полей напряжений от одного варианта частиц. Выделение одного варианта дисперсных частиц при старении под растягивающими/сжимающими напряжениями 150 МПа в сплавах TiNi ранее наблюдали в работах [1, 3]. Таким образом, старение под действием нагрузки в монокристаллах Ti_{49,2}Ni_{50,8} к ориентированному росту вариантов частиц Ti₃Ni₄.

Результаты исследования влияния числа вариантов частиц на температуры МП, величине ЭПФ в монокристаллов $\text{Ti}_{49.2}\text{Ni}_{50.8}$, состаренных при $T = 673 \text{ K}$ 1 ч, при деформации под действием растягивающей нагрузки представлены на рисунках 2–4. Экспериментально установлено, что характеристические температуры МП определяются числом вариантов дисперсных частиц Ti_3Ni_4 (рис. 2). Температуры T_R , M_S , A_S и A_f МП для состаренных кристаллов были определены по температурной зависимости электросопротивления (рис. 2) и приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристические температуры мартенситных превращений монокристаллов $\text{Ti}_{49.2}\text{Ni}_{50.8}$, состаренных при $T = 673 \text{ K}$ 1 ч

	M_S	A_S	A_f	T_R
Под б	231	244	278	309
Без б	214	243	266	302

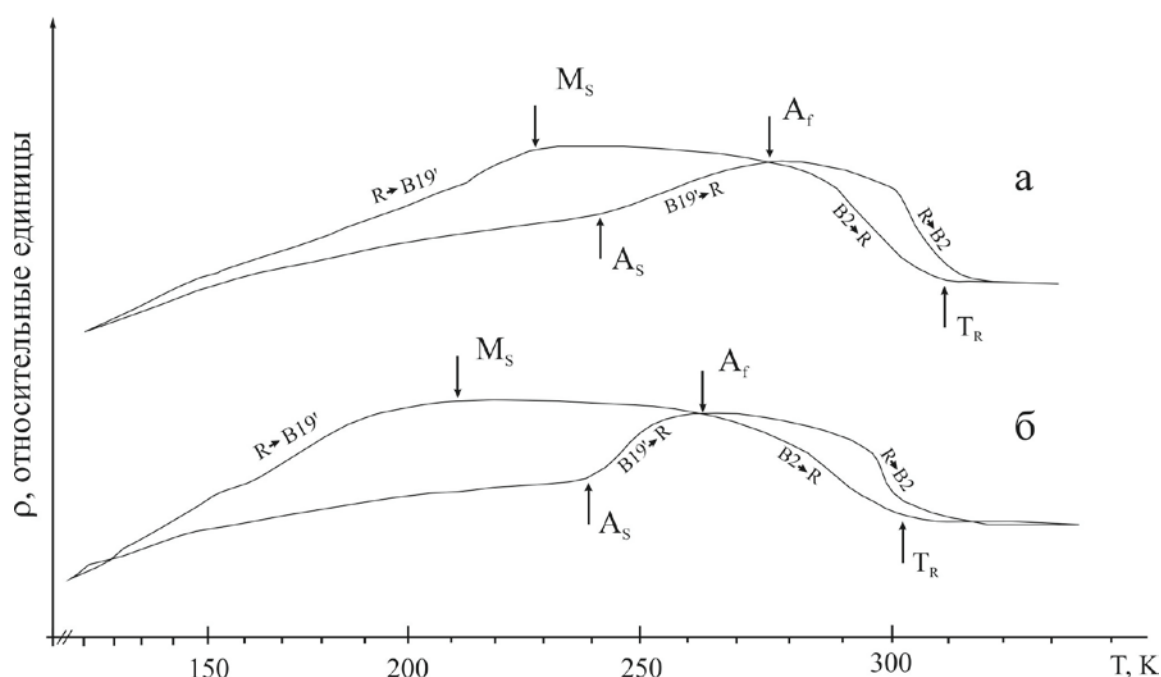


Рис. 2. Зависимость $\rho(T)$ для $\langle 111 \rangle$ -монокристаллов $\text{Ti}_{49.2}\text{Ni}_{50.8}$, состаренных при $673 \text{ K}/1 \text{ ч}$ под нагрузкой 150 МПа (а) и без нагрузки (б)

Из рисунка 2 видно, что МП проходит в два этапа $B2 \rightarrow R$ и $R \rightarrow B19'$:

- начало $B2 \rightarrow R$ мартенситного превращения наблюдается при температуре T_R и обусловлено увеличением электросопротивления при охлаждении;
- $R \rightarrow B19'$ МП начинается при $T = M_S$ и характеризуется уменьшением электросопротивления. Прямое МП при охлаждении развивается в широком температурном интервале и температуру конца $R \rightarrow B19'$ МП M_f по кривым $\rho(T)$ определить сложно. Обратное превращение $B19' \rightarrow R$ связано с ростом электросопротивления при нагреве и наблюдается в интервале температур от A_S до A_f .

Экспериментально показано, что температуры МП возрастают в кристаллах, состаренных под действием нагрузки, в отличие от состаренных в свободном состоянии. Температура M_S начала прямого $R \rightarrow B19'$ МП сдвигается в сторону более высоких температур для кристаллов, состаренных под действием внешней нагрузки. Сдвиг температуры вызван действием дальнедействующих полей напряжения $\langle \sigma_G \rangle$, которые образованы путём суммирования локальных полей напряжения от одного

варианта частиц. С помощью уравнения Клапейрона – Клаузиса [1] и используя экспериментальные данные $\left| \frac{\Delta S}{\varepsilon_0} \right| = \frac{d\sigma}{dT} = 4,8 \text{ МПа/К}$ [6], можно оценить внутренне действующие поля напряжений для кристаллов, состаренных под действием сжимающей нагрузки:

$$|\langle \Delta \sigma_G \rangle| = \frac{\Delta S}{\varepsilon_0} \Delta M_s, \quad (1)$$

Таким образом, для $\langle 111 \rangle$ -монокристаллов $\text{Ti}_{49,2}\text{Ni}_{50,8}$, состаренных при 673 К, 1 ч. под действием сжимающей нагрузки, внутренние дальнедействующие поля напряжений $|\langle \sigma_G \rangle|$ составляют 82 МПа. Эти поля напряжений способствуют развитию МП при более высоких температурах $\Delta M_s \approx 17 \text{ К}$.

Наличие дальнедействующих полей напряжения влияет не только на смещение температур МП, но и на эффект памяти формы. Величина ЭПФ в работе экспериментально измерялась двумя способами.

Первый способ состоит в охлаждении без нагрузки до $T \leq M_s$, деформации в мартенситном состоянии, разгрузки образцов с последующим нагревом $T \geq A_f$, при котором мартенсит превращается в высокотемпературную фазу, и определении обратимой и остаточной деформации.

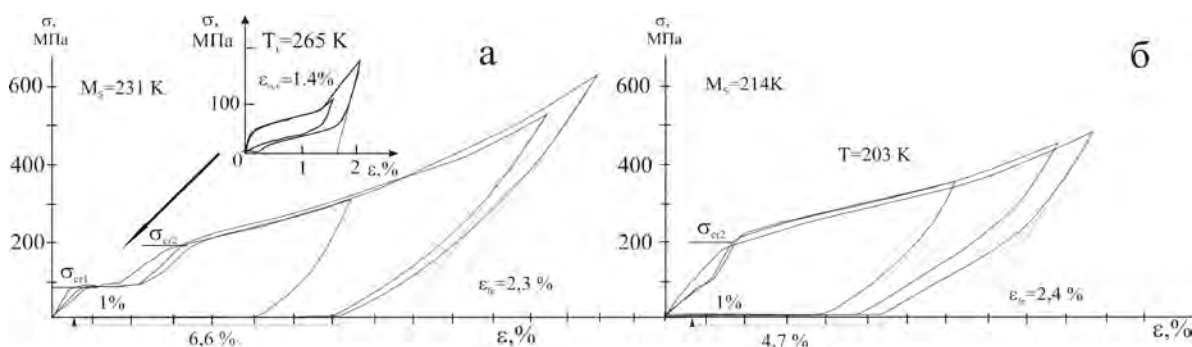


Рис. 3. Кривые $\sigma(\varepsilon)$ в зависимости от температуры испытания T при растяжении $\langle 111 \rangle$ -кристаллов $\text{Ti}_{49,2}\text{Ni}_{50,8}$, состаренных при 673 К/1 ч под действием внешней нагрузки (а) и без нагрузки (б)

Из рисунка 3 видно, что для монокристаллов, состаренных под действием внешней нагрузки на кривой $\sigma(\varepsilon)$ можно определить два критических напряжения. Критическое напряжение $\sigma_{cr1} = 90 \text{ МПа}$ связано с переориентацией вариантов R-мартенсита под нагрузкой в интервале температур $M_s < T < T_R$ и развитием B2-R МП при $T > T_R$ [6]. Обнаружено, что в циклах нагрузка/разгрузка в температурном интервале $M_s < T < T_R$ псевдопластическая деформация до $\varepsilon_{rev} \sim 1.4 \%$ при внешних напряжениях $\sigma_{cr1} < \sigma_{внш} < \sigma_{cr2}$ является полностью обратимой. Физическая причина появления этой обратимой деформации связана с переориентацией кристаллов R-фазы в поле внешних напряжений. В кристаллах, состаренных в свободном состоянии, в области температур $M_s < T < T_R$ такой обратимой деформации не наблюдается, и при σ_{cr1} псевдопластическая деформация не превышает 0,2 %. Критическое напряжение σ_{cr2} , которое связано с развитием R-B19' МП под нагрузкой, имеет близкие значения в кристаллах, состаренных в свободном состоянии и под нагрузкой.

Общая величина обратимой деформации при проявлении ЭПФ для кристаллов, состаренных в свободном состоянии, составляет $\varepsilon_{ЭПФ} = 7,1 \%$, а под нагрузкой – $\varepsilon_{ЭПФ} = 8,9 \%$. В обоих исследованных кристаллах наблюдается эффект ферроэластичности – деформация до 2,4 % является обратимой при снятии нагрузки в мартенситном со-

стоянии за счет переориентации мартенситных кристаллов и движения их двойниковых границ раздела при снятии нагрузки, вызвавшей деформацию [8].

Второй способ заключался в охлаждении и нагреве образцов через интервал температур МП при приложении постоянных внешних напряжений.

Рисунок 4 демонстрирует кривые $\varepsilon(T)$ охлаждения/нагрева под постоянной растягивающей нагрузкой 1, 5, 50, 75 МПа для монокристаллов, состаренных в свободном состоянии и под сжимающей нагрузкой. Следует отметить, что минимальное растягивающее напряжение $\sigma \leq 1$ МПа требуется для того, чтобы надежно закрепить образец в захватах установки. Для кристаллов, состаренных под действием сжимающей нагрузки, при охлаждении/нагреве в свободном состоянии наблюдается обратимая деформация $\varepsilon_{\text{ДЭПФ}} = 2,0$ %, т.е. наблюдается двусторонний эффект памяти формы (ДЭПФ). Значит, в состаренных под нагрузкой кристаллах внутренние поля напряжений $|\langle \sigma_G \rangle| = 82$ МПа приводят к росту ориентированного мартенсита при охлаждении без действия внешней нагрузки, который переходит в аустенит при нагреве образца и полностью восстанавливает его первоначальный размер. В состаренных без нагрузки кристаллах ДЭПФ не наблюдается из-за отсутствия внутренних дальнодействующих полей напряжений (рис. 4 б).

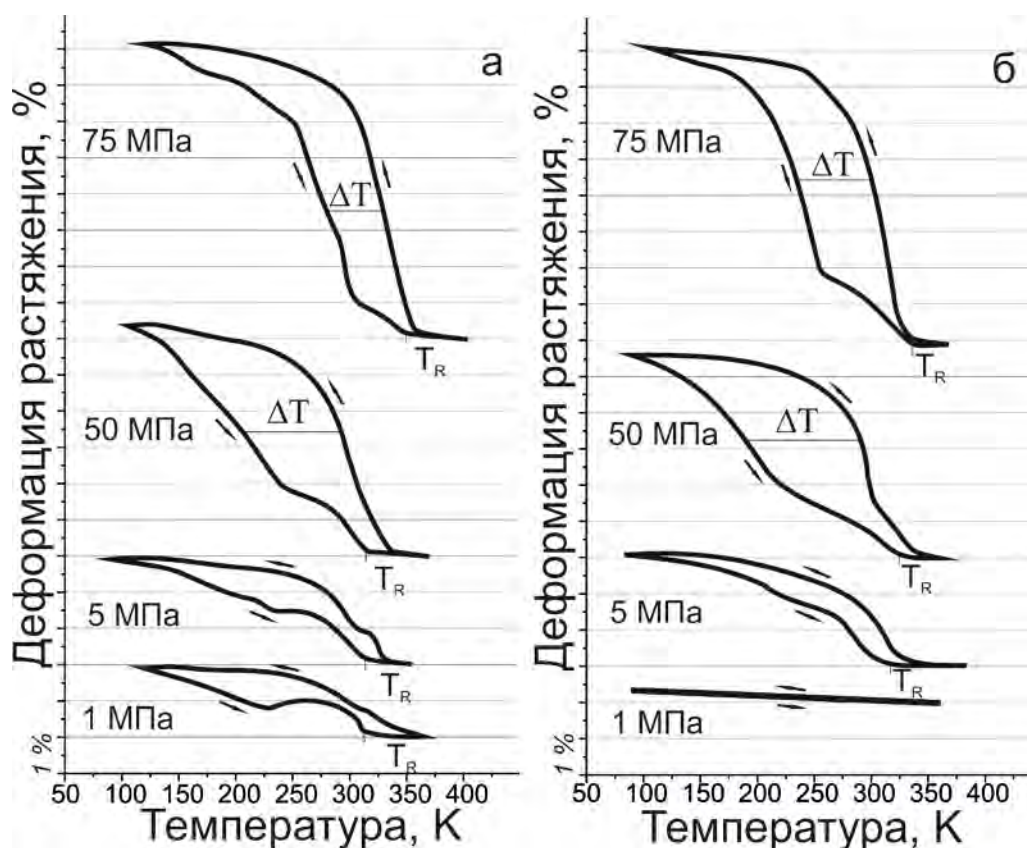


Рис. 4. Кривые $\varepsilon(T)$ для $\langle 111 \rangle$ -кристаллов $\text{Ti}_{49.2}\text{Ni}_{50.8}$, состаренных при 673 К/1 ч под действием внешней нагрузки (а) и без нагрузки (б)

Как видно из рисунка 4, увеличение внешних напряжений в циклах нагрев/охлаждение в состаренных в свободном состоянии и под нагрузкой монокристаллах приводит к:

- росту температур МП, согласно уравнению Клапейрона-Клаузиуса [1];
- увеличению объемной доли ориентированного мартенсита при охлаждении и росту обратимой деформации; при $\sigma = 75$ МПа величина обратимой деформации рав-

на $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}=8,0\%$ имеет близкие значения для монокристаллов, состаренных под действием внешней нагрузки и состаренных в свободном состоянии.

– уменьшению температурного гистерезиса ΔT .

Таким образом, в данной работе изучено влияние старения при 673 К в течение 1 часа в свободном состоянии и под сжимающей нагрузкой 150 МПа на температуры МП и эффект памяти формы в [111]-монокристаллах сплава $\text{Ti}_{49,2}\text{Ni}_{50,8}$.

Экспериментально установлено, что старение под действием внешних напряжений является достаточно эффективным способом управления функциональными свойствами монокристаллов никелида титана. Показано, что старение под действием внешней нагрузки по сравнению с кристаллами, состаренными в свободном состоянии приводит к наличию внутренних дальнедействующих полей напряжений $|\langle \sigma_G \rangle| = 82$ МПа, к увеличению температур МП ($\Delta M_s \approx 17$ К), к появлению дополнительных функциональных свойств – ДЭПФ с обратимой деформацией $\varepsilon_{\text{ДЭПФ}} = 2,0\%$ и явление упругого двойникования, которое связано с переориентацией кристаллов R-фазы в поле внешних напряжений, с величиной обратимой деформации $\varepsilon_{\text{rev}} = 1,4\%$.

Результаты получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России № 16.1346

Список литературы

1. K. Otsuka Physical metallurgy of TiNi-based shape memory alloys/ K. Otsuka, X. Ren// Prog in Mater Sci. v.50 – 2005 – P.511-678.
2. Пушин В.Г. Сплавы с эффектом памяти формы. Ч.1. Структура, фазовые превращения и свойства/ Пушин В.Г., С.Д. Прокошкин, Р.З. Валиев и др// – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 438 с.
3. H.E. Karaca Shape memory behavior of high strength Ni54Ti46 alloys/ H.E. Karaca, I. Kaya, H. Tobe, B. Basaran, M. Nagasako, R. Kainuma, Y. Chumlyakov// Mater Sci & Eng v.A 580 – 2013 – P.66-70.
4. T. Fukuda Two-way shape memory properties of a Ni-rich Ti-Ni alloy aged under tensile-stress / T. Fukuda, A. Deguchi, T. Kakeshita, T. Saburi // Materials Trans, JIM., v. 38. – 1997, P. 514-520.
5. Chen L.Q. Selective variant growth of coherent Ti11Ni14 precipitate in a TiNi alloy under applied stresses / L.Q. Chen, D.Y. Li. // Acta mater. – 1997, v.45, №2. – P.471-479.
6. Ю.И. Чумляков Ориентационная зависимость эффектов памяти формы и сверхэластичности в монокристаллах CoNiGa, NiMnGa, CoNiAl, FeNiCoTi, TiNi / Ю.И. Чумляков, И.В. Киреева, И.Караман, Е.Ю. Панченко, Е.Г. Захарова, А.В. Тверсков, А.В. Овсянников, К.М. Назаров, В.А. Кириллов//Известия вузов.Физика – 2004 – Т.47 – № 9. – С. 4–21
7. K S Osipovich, N G Vetoshkina, E Yu Panchenko and Yu I Chumlyakov. Effect of one variant of Ti_3Ni_4 particles on stress-induced martensitic transformations in $\langle 111 \rangle$ -oriented $\text{Ti}_{49,2}\text{Ni}_{50,8}$ single crystals// Materials Science and Engineering.– 2015, v.93. – P.204 – 210.
8. Медицинские материалы с памятью формы: в 14 т./под ред. В.Э. Гюнтера. – Томск: Изд-во МИЦ, 2011. – 534 с.

МИКРОТВЁРДОСТЬ И МОДУЛЬ УПРУГОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ β -Ga₂O₃, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ СОБСТВЕННОГО РАСПЛАВА

Гузилова Л.И.^[1,2], Маслов В.Н.^[1,2], Васильева Е.С.^[3],
Николаев В.И.^[1,2], Романов А.Е.^[1,2]

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия
ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
Санкт-Петербургский Политехнический Университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия
guzilova@hotmail.com

β -Ga₂O₃ – широкозонный полупроводник n-типа с шириной запрещённой зоны $E_g = 4.8\text{--}4.9$ эВ. β -Ga₂O₃ принадлежит к моноклинной сингонии, и имеет следующие параметры элементарной ячейки: $a = 1,2214$ нм, $b = 0,30371$ нм, $c = 0,57981$ нм, $\beta = 103,83^\circ$ [1]. До настоящего момента сведений в литературе о механических характеристиках кристаллов β -Ga₂O₃ крайне мало. Отсутствуют оценки критических напряжений, которые способны выдержать моно- и поликристаллы β -Ga₂O₃. При этом отмечается, что механическое нагружение может приводить к развитию нежелательных процессов, поскольку кристаллы склонны к двойникованию.

Монокристаллы β -Ga₂O₃ (рис.1), используемые в работе, были выращены методом свободной кристаллизации на установке «Гранат-2М». При выращивании монокристаллов β -Ga₂O₃ в качестве исходного сырья использовался порошок ЧДА. Монокристаллический сапфир служил в качестве материала тигля, имеющий диаметр 26 мм и высоту 50 мм. В итоге были выращены таблитчатые и игольчатые кристаллы β -Ga₂O₃ серого-голубого цвета с диаметром 1 мм и длиной 8 мм [2].

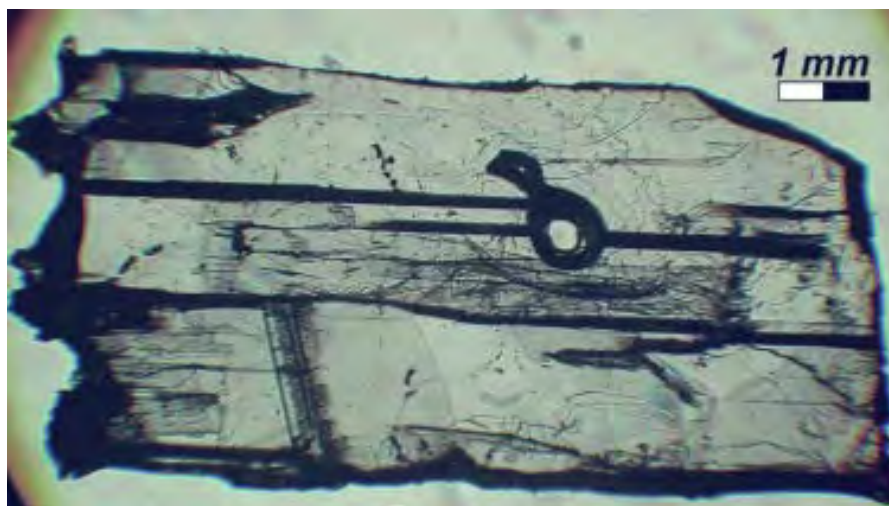


Рис. 1. Изображение монокристалла β -Ga₂O₃

В настоящей работе приводятся результаты исследований механических свойств монокристаллов β -Ga₂O₃ и изменений на его поверхности, связанных с механическим воздействием при микроиндентировании и наноиндентировании. Изучалась поверхность (100), которая является плоскостью спаянности в этом кристалле.

Исследование значения микротвёрдости осуществлялось по методу Виккерса на установке ПМТ-3, величина нагрузки на индентор составляла 0,3-1 Н. Вычисле-

ние проводилось по формуле 1. Среднее значение микротвердости при этом диапазоне нагрузок составило $H_V=8.91$ ГПа [3].

$$H_V = \frac{1.854P}{d^2} \quad (1)$$

Метод наноиндентирования позволяет получать различные характеристики материала путём анализа кривых нагружения. Универсальным и удобным методом анализа кривых, полученных при наноиндентировании при помощи пирамид Берковича и Виккерса, является методика У.Оливера и Дж.Фарра (МОФ) [4]. Этим способом непосредственно путём анализа $P-h$ диаграммы (рис.2) можно выделить характеристики (табл.1), с помощью которых можно найти модуль Юнга E .

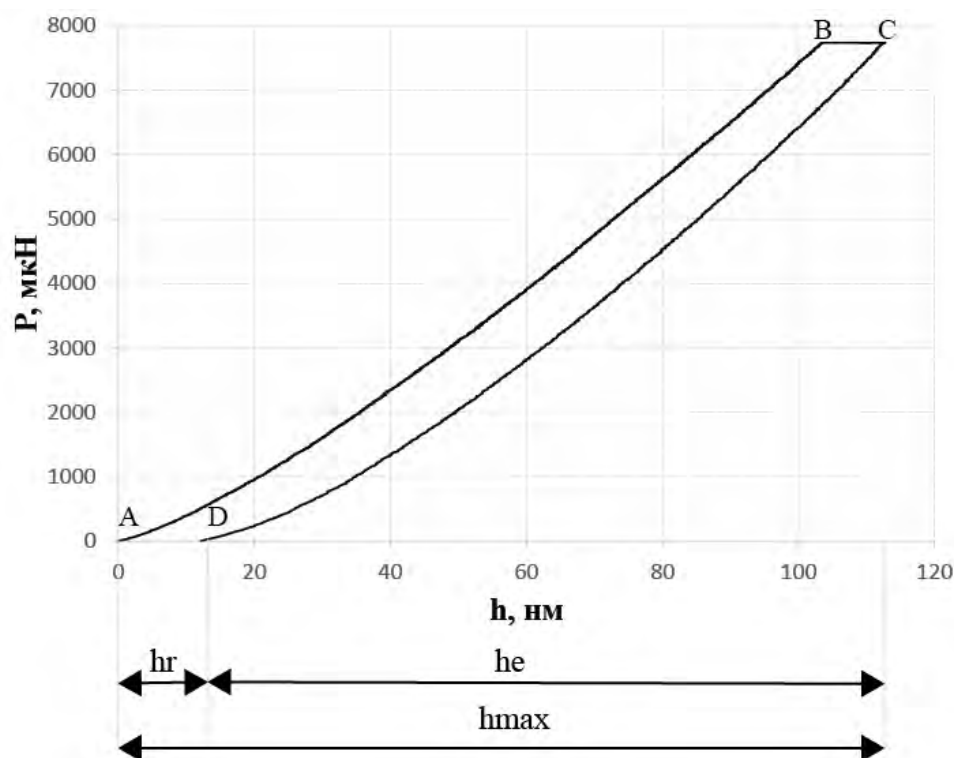


Рис. 2. $P-h$ диаграмма нагружения поверхности (100) монокристалла $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$: P – нагрузка на образец, h – глубина отпечатка, оставленного индентором на поверхности образца, h_r – глубина остаточного отпечатка, h_e – упругое восстановление, h_{max} – максимальная глубина отпечатка при максимальной нагрузке на индентор

В наноразмерном диапазоне механическая деформация сильно зависит от формы вершины наконечника, и на результаты вычисления параметров материалов значительное влияние оказывает площадь контактирующей области наконечника, используемого в установке для испытаний. Поскольку вершины пирамидальных наконечников всегда несколько притуплены, существует необходимость учёта реальной геометрии индентора. В нашем случае используется алмазный наконечник Берковича, который позволяет избежать проблему, связанную с сведением четырёх граней в одну точку, что характерно для пирамид Виккерса. Кроме того, использование трёхгранной пирамиды Берковича позволяет получить радиус закругления индентора менее 100 нм.

Модуль Юнга E исследуемого материала может быть получен из выражения (2), связывающего его и приведённый (эффективный) модуль Юнга в контакте E_r с модулем Юнга индентора E_i :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_o^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}, \quad (2)$$

где ν_o и ν_i – коэффициенты Пуассона исследуемого образца и индентора соответственно.

Коэффициент Пуассона и модуль Юнга алмазного индентора мы принимаем равным 1,05 ГПа и 0,1 соответственно [5]. Полупроводниковые материалы имеют в среднем коэффициент Пуассона порядка 0,3. Исходя из этого утверждения возьмём коэффициент Пуассона для $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ равным 0,3.

Приведённый же модуль Юнга E_r вычисляется из соотношения (3), связывающего его и контактную площадь A_c с жесткостью в контакте индентор-образец S :

$$S = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A_c}, \quad (3)$$

где коэффициент $\beta = 1,05$.

Для определения модуля Юнга по методу Олифера-Фарра, нужно получить из диаграммы P - h величину жёсткости S в контакте индентор-образец путём простого графического дифференцирования разгрузочной кривой диаграммы нагружения.

Контактная площадь, необходимая для дальнейшего вычисления модуля Юнга, рассчитывается по формуле (4). Эквивалентный радиус сферического притупления индентора Берковича R составляет обычно 50-100 нм, эквивалентный угол конуса для индентора Берковича, согласно [6], составляет $\varphi_c = 70,8^\circ$.

$$A_c = \frac{\pi h_c^2}{\text{ctg}^2 \varphi_c} + 4\pi R h_c + 4\pi R^2 \text{ctg}^2 \varphi_c \quad (4)$$

Величина h_c находится по формуле (5):

$$h_c = h_{\max} - \frac{\varepsilon_c P_{\max}}{S} \quad (5)$$

где ε_c – коэффициент, зависящий от геометрии индентора ($\varepsilon_c = 0,75$ [6]).

Таблица 1. Результаты анализа диаграммы и проведённых расчётов

Характеристика	Значение
Глубина остаточного отпечатка (h_r), нм	11,74
Упругое восстановление (h_e), нм	101,02
Упругий прогиб поверхности образца (h_a), нм	59,036
Максимальная глубина ($h_{\max}$), нм	112,76
Жесткость в контакте индентор-образец (S), нм	98284
Эффективный модуль упругости (E_r), ГПа	207
Модуль упругости (E), ГПа	234
Модуль сдвига (G), ГПа	90

В итоге можно отметим следующее:

1) величины микротвердости для кристаллов, выращенных Tamura Corporation (9.7 ГПа (101), 12.5 ГПа (201) [7]) несколько отличаются от величины значения, полученного в нашей работе, что можно объяснить наличием анизотропии в кристалле.

2) величина модуля упругости для β -Ga₂O₃, полученная в данной работе, отлично согласуется со значениями для кристаллов, представленными в [7].

3) анализ полученных величин и сравнение их с усреднёнными значениями микротвёрдости и модуля упругости монокристаллов GaN ($H_V = 10,2$ ГПа, $E = 302,7$ ГПа [8,9]) показывает, что β -Ga₂O₃ является менее твёрдым, с меньшим модулем упругости чем кристаллы монокристалл GaN.

Список литературы

1. Galazka Z., Uecker R., Imscher K., Albrecht M., Klimm D., Pietsch M., Brützm M., Bertram R., Ganschow S., Fornari R. Czochralski growth and characterization of β -Ga₂O₃ single crystals // Crystal Research and Technology. 2010. V. 45, N.12, P. 1229–1236.
2. Маслов В.Н., Крымов В.М., Блашенко М.Н., Головатенко А.А., Николаев В.И. // Письма в журнал технической физики. 2014. Т. 40. № 7. С. 56–61.
3. Гузилова Л.И., Маслов В.Н., Айфантис К.Е., Николаев В.И., Романов А.Е. // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2015. Т.15. №3. С.546-549.
4. Oliver W.C., Pharr G.M. // J. Mater. Res. 1992. V.6, N.7. P.1564-1583.
5. McSkimin H.J., Andreatch Jr.P., Glynn P. The Elastic Stiffness Moduli of Diamond // J.Appl.Phys. 1972. Vol. 43, No.3. P.985-987.
6. ГОСТ 8.748-2011. Государственная система обеспечения единства измерений. Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. Часть 1. Метод испытаний.
7. Single-Crystal Gallium Oxide Substrates [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.tamurass.co.jp/en/release/20131122>. Свободный. Яз. англ. (дата обращения 03.04.2015).
8. Yonenaga I., Hoshi T., Usui A. // Jpn. J. Appl. Phys. 2000. Vol. 39. P.L200-L201.
9. Polian A., Grimsditch M., Grzegory I. // J. Appl. Phys. 1996. Vol.79. N.6. P.3343-3344.

ДИЛАТОМЕТРИЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРНО-ТЕМПЕРАТУРНОЙ СОВМЕСТИМОСТИ ДЕТАЛЕЙ ПАРОВОЙ ТУРБИНЫ

**Анашина А.А., Филиппова М.С.,
Михайлов С.Б., Михайлова Н.А., Мороз Е.С.**

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», г.Екатеринбург
msb.immt@gmail.com

В процессе изготовления новой паровой турбины на Турбинном заводе г.Екатеринбурга возникла проблема размерно-температурной совместимости между литыми крупногабаритными деталями корпуса изготовленного из новой стали типа 12Х10 и деталями её крепления, традиционно изготавливаемые из стандартных жаропрочных сталей ЭП-428 (20Х12ВНМФ) и ЭП-182 (20Х1М1Ф1ТР).

Одним из способов решения поставленной задачи является сравнение параметров теплового расширения материалов анализируемых деталей на предмет размерно-тепловой совместимости. Если для материалов деталей крепления данная информа-

ция существует [1], то для нового сплава литых деталей корпуса турбины нам не удалось её найти. В связи с этим, были проведены измерения параметров теплового расширения образцов трёх вышеупомянутых сплавов.

Решение данной задачи реализовано с использованием стандартного дилатометра Шевенара [2] фирмы «Амслер» в температурном диапазоне 20...930°C со скоростями нагрева 0.2 гр/сек. (нагрев «С Печью») и последующего охлаждения 3.5 гр/сек. (охлаждение на «Воздухе»). Использована головка HS для высокоточных дифференциальных измерений при расположении контрольной термопары ПП, приваренной к балластному образцу, размещённому рядом с эталоном и измеряемом образцом. В качестве материала эталона использован глубоко аустенитный Fe-Gr-Ni-Mn сплав. Образцы диаметром 4 мм и длиной порядка 50 мм были изготовлены из остатков деталей, прошедших полную стандартную термическую обработку индивидуально для каждого сплава, включая «закалку» после полного растворения карбидов и последующего длительного высокотемпературного отпуска в течение 10 часов.

Результаты измерений в виде дифференциальных дилатогрaмм представлены на рис. 1 в случае нагревов и последующего охлаждения от 930°C. Дилатогрaммы качественно отражают различия в параметрах теплового расширения сплавов. Так, судя по дилатогрaммам нагрева (Рис. 1), тепловое расширение сплава ЭП-428, в отличие от сплава ЭП-182, слабо отличается от теплового расширения внедряемого сплава.

При этом, исходя из наличия эффектов в высокотемпературной части дилатогрaмм охлаждения (рис. 1), подтверждается справочная информация о том, что сплав ЭП 428 относится к сплавам преимущественно с мартенситной структурой, а ЭП-182 с преимущественно перлитной. Судя по дилатогрaмме охлаждения, внедряемый сплав относится к сплаву с мартенситной структурой.

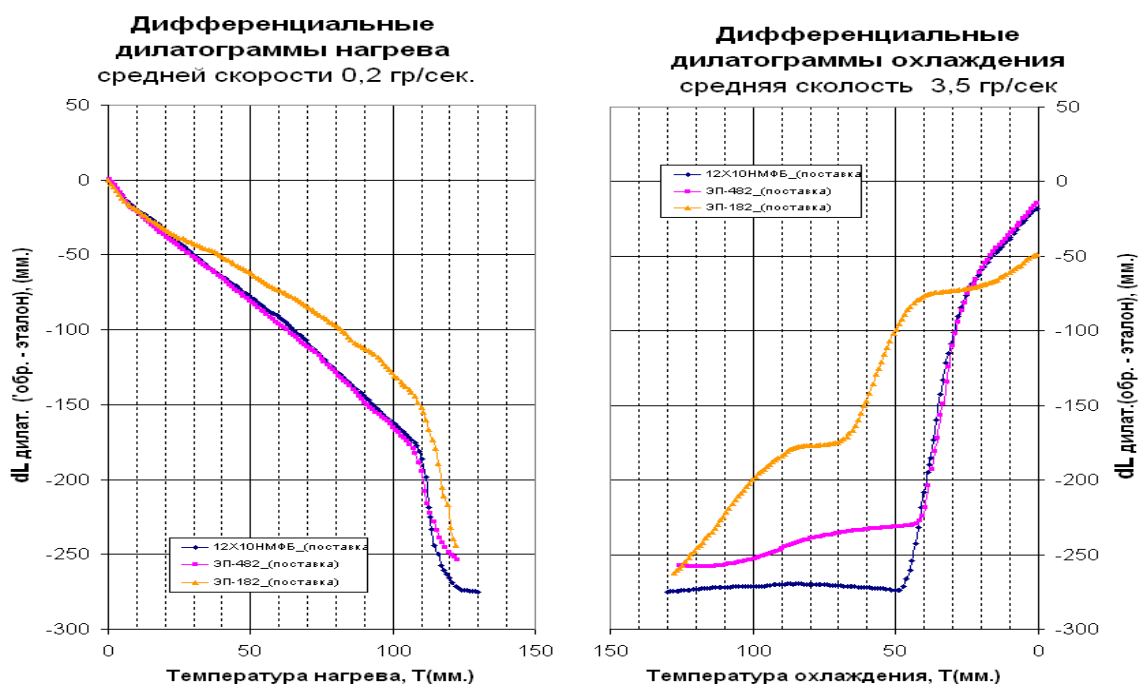


Рис.1. Дилатогрaммы образцов исследованных сплавов типа 12X10, ЭП-428, ЭП-182

Количественное сопоставление полученного экспериментального материала возможно только после расшифровки дилатограмм, как по температурам, так и при расчёте температурного коэффициента теплового расширения (ТКЛР).

Использованный дифференциальный dilatометр Шевенара оборудован только световой фоторегистратцией дилатограмм. В связи с этим, для проведения компьютерной обработки экспериментальных данных, переведённых на миллиметровку, изображения линий дилатограмм подвергались оцифровке с помощью программы «Grafula-3». Оцифровку проводили с шагом в 1мм вдоль горизонтальной температурной шкалы с учётом её калибровки при сопоставлении реперных точек дилатограмм с показаниями контрольной ПП термопары, совмещённой с цифровым милливольтметром. Калибровка дилатограмм по вертикали проводилась аналогично с использованием результатов измерений эталонного образца «Пирос».

Для осуществления компьютерной обработки оцифрованных дилатограмм в рамках пакета «Excel» была написана специальная программа «шаблон», предусматривающая типовую стандартизированную пошаговую обработку кривых нагрева и отдельно охлаждения. При реализации программы «шаблон» первоначально проводятся сглаживание и температурная тарировка. Далее с учетом «базовой линии» измерительной дифференциальной головки [2] проводится преобразование результатов «дифференциальных» измерений в «прямые», которые являются основой для расчёта температурных зависимостей истинных и средних значений ТКЛР [1].

При расчёте температурных зависимостей ТКЛР существует два подхода [1]. При определении «средних» значений ТКЛР, расчёт (в форме дифференцирования) производится относительно разности температур, где одна «опорная» температура неизменна, как правило, это комнатная температура 20оС. В случае получения «истинных» значений ТКЛР, расчёт производится на основе дифференцирования в каждой температурной точке линии дилатограммы «прямых» измерений.

Пример получаемых результатов расчётов в соответствии с описанными выше подходами приведён на рис.2 для случая нагрева новой стали типа 12Х10. В данном случае сопоставление производится в сравнении с исходной оцифрованной дифференциальной дилатограммой при использовании различных «опорных» температур для расчёта «средних» значений ТКЛР (20 и 930°С соответственно).

Достаточно чётко видно, что получаемые результаты расчётов имеют существенные различия. Так температурные зависимости «истинных» значений ТКЛР обладают повышенной чувствительностью по отношению к изменениям исходной экспериментальной кривой. Особенно ярко это иллюстрируется пиком в температурном интервале протекания $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения. Для идентификации осцилляций «шумового типа» на кривой «истинных» значений ТКЛР в других температурных интервалах недостаточно информации. Практически эти осцилляции не наблюдаются на кривых отображающих «средние» значения ТКЛР. При этом выбор опорной температурной точки для расчётов существенно изменяет ход расчётной кривой.

Отмеченные особенности наблюдались при расшифровке других дилатограмм. При этом в случае охлаждения, чётко проявляются пики противоположной направленности в температурных интервалах образования, как перлита, так и мартенсита. В случае использования температуры 930°С в качестве «опорной», кривые «средних» значений ТКЛР приобретают более однозначный вид. В связи с перечисленным, планируется дальнейшее развитие программы «шаблон» в направлении возможности проведения «нулевой» линии ТКЛР для выделения «базовой» составляющей ТКЛР и эффектов ТКЛР, связанных с протеканием структурных и фазовых превращений в материале измеряемого образца.

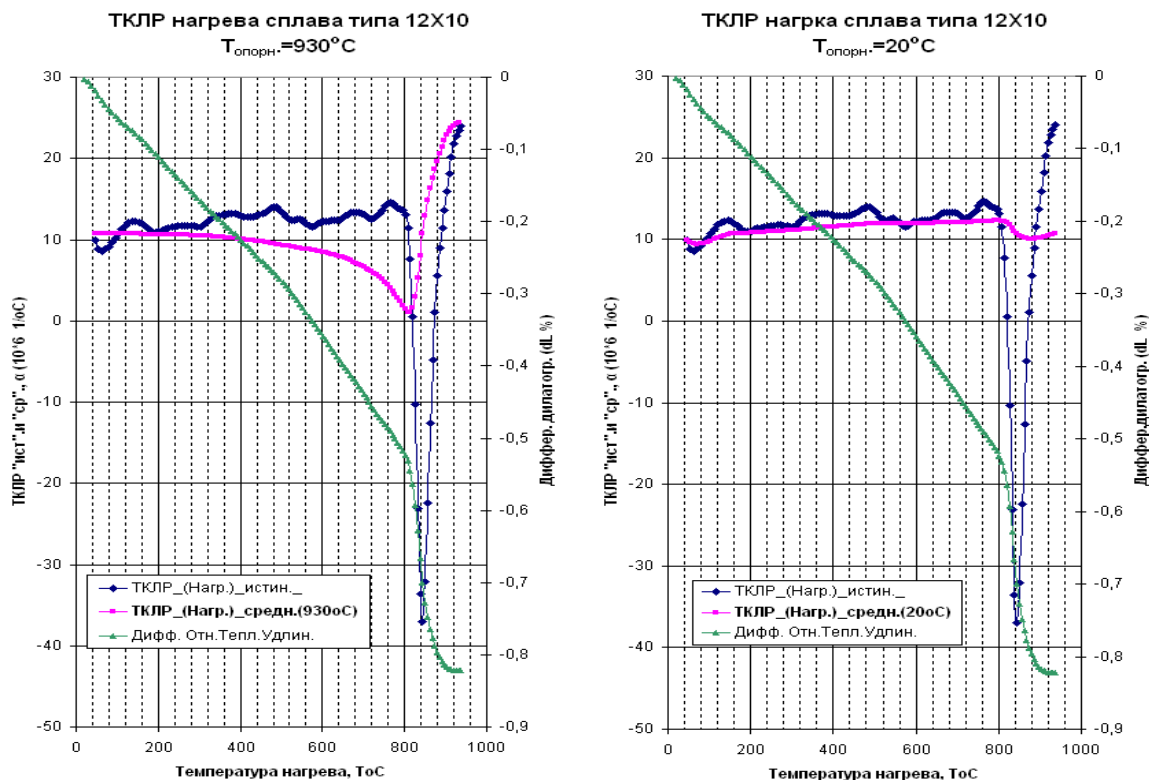


Рис.2. Пример расчёта дилатограммы нагрева образца сплава типа 12X10

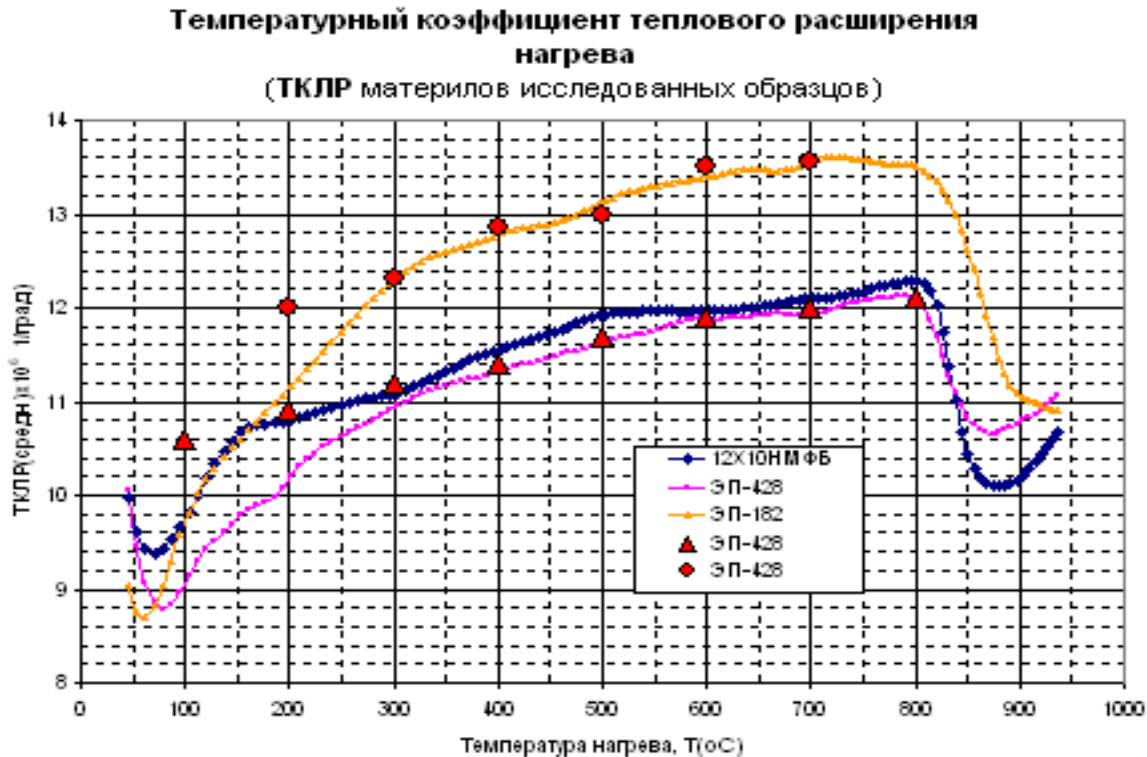


Рис.3. Средние значения ТКЛР нагрева исследованных сплавов в температурном диапазоне работы деталей паровых турбин

Учитывая, что вопросы размерно-температурного соответствия деталей паровых турбин распространяются только на рабочий температурный диапазон деталей турбины (20... 700°C), было решено ограничиться рассмотрением только средних значений ТКЛР нагрева. Результаты этих расчётов приведены на рис.3 для всех трёх сплавов. Крупными точками отображены справочные данные [1] для средних значений ТКЛР сплавов ЭП-182 и ЭП-428. Совпадение положения этих точек с полученными расчётными кривыми позволяет считать, что тарировочные коэффициенты программы «шаблон» соответствуют реальным значениям с достаточно высокой точностью.

В связи этим можно считать, что полученные данные о тепловом расширении новой стали соответствуют действительности. Более высокое совпадение кривых средних значений ТКЛР для нового сплава типа 12X10 и сплава ЭП-428. позволяют принять крепёжные детали изготовленные из сплава ЭП-428 более предпочтительными, чем детали из сплава Эп-182.

Следует обратить внимание на увеличение расхождения между сравниваемыми кривыми и справочными данными в их низкотемпературной части. Известно, что для любых металлов в одном и том же структурном состоянии результаты измерения эффектов дифференциального термического анализа существенно различаются в низкотемпературном диапазоне измерений (20...400°C) для образцов прошедших холодную механообработку по сравнению с непосредственно термообработанными образцами. Учитывая это, высказано предположение, что и в нашем случае проявился подобный эффект. В этом случае для более однозначного утверждения необходимы дополнительные исследования.

Таким образом, в работе рассмотрены вопросы выбора материалов по обеспечению размерно-температурного соответствия в пределах эксплуатационного температурного диапазона работы деталей паровой турбины (20...700°C)

Для решения поставленной задачи проведены дилатометрические измерения образцов анализируемых сплавов с последующей расшифровкой дилатограмм, полученных при измерении.

В процессе работы был составлен алгоритм расшифровки дилатограмм в виде написанной программы «шаблон» в рамках пакета «Exel».

Полученные результаты показали однозначность работы программы «шаблон» и позволили рекомендовать сплав ЭП-428 в качестве материала для крепежа литых крупногабаритных деталей корпуса паровой турбины изготовленного из новой стали типа 12X10.

Список литературы

1. Физические свойства сталей и сплавов, применяемых в энергетике, справочник. М.-Л., изд-во «Энергия», 1967. - 240 с.
2. Черепин В.Т. Экспериментальная техника в физическом металловедении.:Киев, «Техніка», 1968 . - 280 стр.

РЕЛАКСАЦИЯ НАПРЯЖЕНИЙ В МАЛЫХ ИКОСАЭДРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦАХ ЗА СЧЕТ ЗАРОЖДЕНИЯ КРУГОВЫХ ПЕТЕЛЬ ПРИЗМАТИЧЕСКИХ ДИСЛОКАЦИЙ

Красницкий С.А.,^{1,2} Гуткин М.Ю.,^{1,3} Колесникова А.Л.,^{1,3,4} Дорогин Л.М.,^{3,4,6}
Серябрякова В.С.,³ Викарчук А.А.,⁴ Романов А.Е.^{3,5}

¹СПбПУ, ²ИТМО, ³ИПМаш РАН, ⁴ТГУ, ⁵ФТИ РАН, Россия

⁶Физический институт Тарту, Эстония

krasnitsky@inbox.ru

Малые кристаллические частицы довольно часто имеют форму многогранника или прямой призмы, имеющих оси симметрии пятого порядка, и называются поэтому общим термином «пентагональные частицы». Природа этих частиц интенсивно изучается уже более 50 лет, но до сих пор еще остается множество нерешенных вопросов [1-6]. Заметим, что в наблюдаемых ансамблях наночастиц ГЦК металлов и полупроводников доля пентагональных наночастиц может быть довольно большой, см., например, специальное исследование [3] по наночастицам золота.

Хорошо известно, что наличие в частицах осей симметрии пятого порядка, запрещенных законами кристаллографии для массивных кристаллов, вызывает неоднородную упругую дилатацию (всестороннюю деформацию) частицы – ее внутренняя область оказывается сильно сжатой, а внешняя – растянутой. По мере роста такой частицы ее упругая энергия быстро увеличивается пропорционально объему частицы. В настоящее время имеется ряд моделей, объясняющих механизм формирования и физические свойства малых пентагональных частиц [1, 7-11]. Модели, основанные на дисклинационных представлениях [7-9], оказались наиболее наглядными и удобными для количественного описания упругих искажений кристаллической решетки в пентагональных частицах.

Остаточные напряжения и упругая энергия в пентагональных частицах могут релаксировать за счет действия различных механизмов образования дефектов кристаллической решетки, таких как дислокации, дисклинации, малоугловые границы зерен, микродвойники, открытые щели, поверхностные слои и включения с решеточным несоответствием, отрастающие наружу нитевидные кристаллы и т. д. [6, 9, 12-24]. Некоторые из этих механизмов были изначально предсказаны теоретически (см., например, работы [12, 13, 15]) и лишь позднее подтверждены экспериментально. Причины такого многообразия механизмов релаксации напряжений в малых пентагональных частицах пока до конца не ясны. Возможно, что какие-то из них развиваются последовательно по мере роста частицы, а другие срабатывают одновременно.

Очевидно, однако, что на начальном этапе релаксации напряжений в пентагональных частицах происходит зарождение отдельных дефектов, таких как отрезки дислокаций или отдельные круговые призматические дислокационные петли (КПДП). Впервые условия образования КПДП в пентагональном стержне исследовались в работе [25]. Для равноосных пентагональных частиц такая задача до сих пор не ставилась из-за того, что отсутствовало корректное решение для упругой энергии КПДП в упругом шаре. Недавно такое решение было получено [26] и уже использовано в теоретических моделях релаксации напряжений несоответствия за счет формирования КПДП в сплошных [27] и полых [28] композитных наночастицах типа «ядро-оболочка».

Целями настоящей работы были анализ критических условий образования КПДП в малых икосаэдрических частицах (МИЧ) и определение оптимальных параметров этого процесса.

Рассмотрим начальное состояние МИЧ до релаксации напряжений. Геометрической моделью МИЧ с кристаллической ГЦК решеткой может служить система из 20 составленных вместе тетраэдров с гранями типа $\{111\}$ [8]. Склейка этих тетраэдров без пустот и наложений требует введения шести положительных частичных клиновых дисклинаций мощностью $\omega \approx 0.128$, которые проходят через противоположные вершины икосаэдра [10]. Для простоты дальнейших вычислений можно заменить икосаэдр упругим шаром, который пересекают шесть таких же отдельных дисклинаций. Далее, можно заменить систему дискретных дисклинаций на одну распределенную по объему шара стерео-дисклинацию, называемую также дисклинацией Маркса-Иоффе [8]. Тогда напряженное состояние МИЧ радиуса a в приближении упругой изотропии ее материала описывается следующими тремя ненулевыми компонентами тензора напряжений [8]:

$$\sigma_{RR} = 2A\chi \ln(R/a), \quad \sigma_{\phi\phi} = \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{RR} + A\chi, \quad (1)$$

где $A = 2G(1+\nu)/[3(1-\nu)]$, $\chi = 1.5\omega/\pi \approx 0.0613$, G – модуль сдвига, ν – коэффициент Пуассона. Гидростатическая компонента тензора напряжений σ и упругая энергия E_{ISP} такой МИЧ (ISP – icosahedral small particle) определяются выражениями:

$$\sigma = \frac{1}{3}(\sigma_{RR} + \sigma_{\phi\phi} + \sigma_{\theta\theta}) = 2A\chi \left[\ln\left(\frac{r}{a}\right) + \frac{1}{3} \right], \quad (2)$$

$$E_{ISP} = \frac{4\pi}{9} A\chi^2 a^3. \quad (3)$$

Из этих формул можно сделать несколько важных выводов. Во-первых, упругая энергия быстро растет с увеличением радиуса МИЧ, $E_{ISP} \sim a^3$, что означает неизбежность релаксационных процессов в растущей МИЧ. Во-вторых, гидростатическое напряжение отрицательно в центральной области МИЧ, при $R < a \exp(-1/3) \approx 0.72a$, и достигает максимальной величины в ее центре. В-третьих, гидростатическое напряжение положительно в периферийной области МИЧ, при $R > 0.72a$, и на поверхности ($R = a$) двухосное натяжение равно $2A\chi/3 \approx G/20$ при $\nu = 0.3$. Такие высокие растягивающие напряжения должны стимулировать на поверхности МИЧ зарождение вакансий и их миграцию в центральную сильно сжатую область МИЧ. В реальных МИЧ ядра шести клиновых дисклинаций могут служить каналами ускоренной диффузии вакансий от поверхности к центру МИЧ. Достигнув центра, вакансии должны коагулировать с образованием либо поры, либо призматической дислокационной петли. Более вероятным представляется, что в начале релаксационного процесса вакансии сначала формируют призматическую дислокационную петлю, которая затем разрастается и, достигнув некоторого предельного радиуса, превращается в пору.

В данной работе рассматривается только первая стадия этого процесса, когда релаксация напряжений в МИЧ осуществляется за счет образования КПДП вакансионного типа. Изменение полной энергии системы при образовании в ней КПДП можно записать в виде разности $\Delta E = E_{fin} - E_{in}$, где $E_{in} = E_{ISP}$ – полная энергия МИЧ в начальном состоянии (рис. 1а), до начала релаксации, т. е. это энергия упругой деформации распределенной стерео-дисклинации, а $E_{fin} = E_{ISP} + E_{CPDL} + E_{int}$ – полная

энергия МИЧ в конечном состоянии (рис. 1b). Здесь E_{CPDL} – собственная энергия КПДП (CPDL – circular prismatic dislocation loop), включая ее упругую энергию и энергию ее ядра, E_{int} – энергия взаимодействия КПДП с распределенной стереодисклинацией. Таким образом, имеем изменение энергии в виде $\Delta E = E_{CPDL} + E_{int}$.

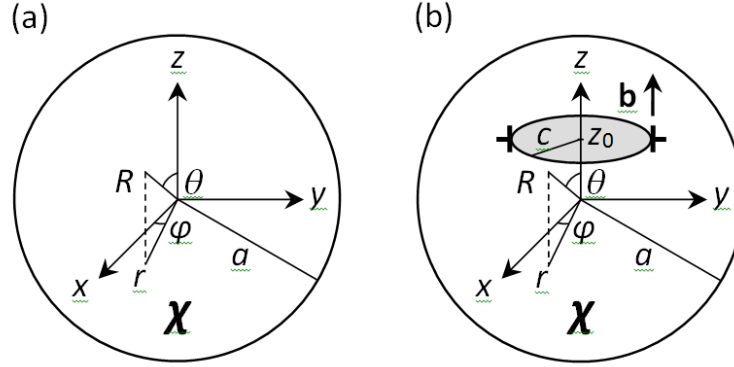


Рис. 1. Релаксация напряжений в МИЧ радиуса a за счет образования КПДП радиуса c с вектором Бюргерса $\mathbf{b}$, расположенной соосно МИЧ на расстоянии z_0 от ее центра: (a) начальное состояние МИЧ без КПДП, (b) релаксированное состояние МИЧ с КПДП. Показаны системы декартовых (x, y, z) , цилиндрических (r, φ, z) и сферических (R, φ, θ) координат.

Собственная энергия КПДП в упругом шаре со свободной поверхностью определяется выражением [26]:

$$E_{CPDL} = {}^\infty E_{CPDL} - \pi b \int_0^c \|\sigma_{zz}\|_{z=z_0} r dr, \quad (4)$$

где ${}^\infty E_{CPDL}$ – собственная энергия КПДП в бесконечной упругой среде, b – величина вектора Бюргерса КПДП, c – ее радиус, σ_{zz} – дополнительное напряжение КПДП приведенное в работе [26], обусловленное наличием свободной поверхности шара, z и r – координаты в цилиндрической системе координат с началом в центре шара (см. рис. 1), z_0 – расстояние между плоскостью КПДП и центром шара.

Первое слагаемое в формуле (4) хорошо известно [29, 30]:

$${}^\infty E_{CPDL} = \frac{Gb^2c}{2(1-\nu)} \left(\ln \frac{8c}{r_c} - 2 \right) = \frac{Gb^2c}{2(1-\nu)} \ln \frac{1.08\alpha c}{b}, \quad (5)$$

где r_c – радиус ядра дислокации, α – параметр, который учитывает вклад от энергии этого ядра и может меняться от 0.5 до 5 в зависимости от типа материала [31].

Детальный анализ энергии E_{CPDL} сделан в работе [26].

Энергию взаимодействия E_{int} находим как работу по созданию КПДП вакансионного типа в поле напряжения $\sigma_{zz} = \sigma_{RR} \cos^2 \theta + \sigma_{\theta\theta} \sin^2 \theta$ распределенной стереодисклинацией (см. формулы (1)):

$$E_{int} = 2\pi b \int_0^c \sigma_{zz}|_{z=z_0} r dr = 2\pi A\chi bc^2 \ln \frac{R_0}{a} = 2\pi \frac{G(1+\nu)}{3(1-\nu)} \chi bc^2 \ln \frac{c^2 + z_0^2}{a^2}. \quad (7)$$

Поскольку $R_0 < a$, эта энергия отрицательна для любых c и z_0 , что создает движущую силу для зарождения КПДП в МИЧ.

Энергетический критерий образования КПДП в МИЧ представляет собой неравенство $\Delta E \leq 0$. Тогда уравнение $\Delta E = 0$ дает критическое условие образования

КПДП. С учетом формул (4), (6) и (7) это уравнение можно переписать в виде:

$$\Delta E = \frac{Gb^2c}{2(1-\nu)} \ln \frac{c}{\alpha b} - \pi b \int_0^c \left| \sigma_{zz} \right|_{z=z_0} r dr + 2\pi \frac{G(1+\nu)}{3(1-\nu)} \chi b c^2 \ln \frac{c^2 + z_0^2}{a^2} = 0. \quad (8)$$

Рассмотрим зависимость изменения энергии ΔE от радиуса c и положения z_0 КПДП. Для этого удобно использовать карты $\Delta E(c/a, z_0/a)$, построенные численно для фиксированных значений остальных параметров модели. Например, на рис. 2а показана такая карта, построенная для $a = 100b$, $\nu = 0.3$ и $\alpha = e$, где $e \approx 2.718...$ – основание натурального логарифма. Здесь взято такое значение параметра энергии ядра α как среднее между 1, типичной для металлов, и 4, типичной для полупроводников [31]. Как видно из карты на рис. 2а, образование КПДП энергетически выгодно в экваториальном сечении МИЧ (при $z_0 = 0$), где КПДП может зародиться, практически не преодолевая никакого энергетического барьера, и дорасти до своего оптимального радиуса $c_{\text{opt}} \approx 0.48a = 48b$, при котором изменение энергии достигнет минимума: $\Delta E_{\text{min}} \approx -0.8Gb^2a$. Это также следует из поведения кривой $\Delta E(c/a, z_0 = 0)$, построенной для МИЧ с радиусом $a/b = 100$ (рис. 2б). В других сечениях МИЧ (при $z_0 > 0$) зарождение КПДП либо требует преодоления энергетического барьера (при $z_0 < z'_0$, $z'_0 \approx 0.425a$), и этот барьер растет с увеличением z_0 , либо вовсе невозможно (при $z_0 > z'_0$) из-за невыполнения условия $\Delta E \leq 0$.

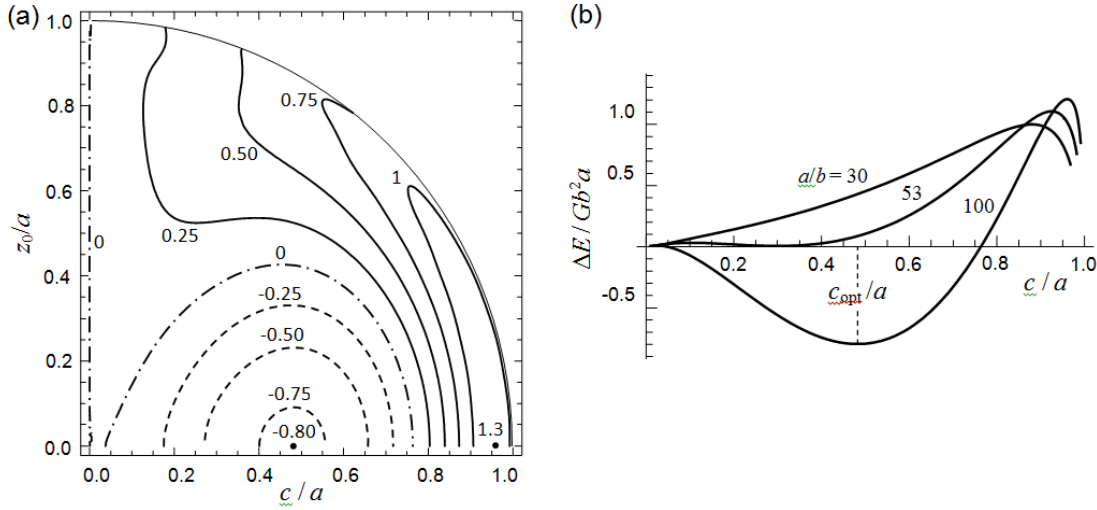


Рис. 2. Зависимость изменения энергии ΔE от приведенного радиуса c/a и положения z_0/a КПДП в МИЧ радиуса a для параметра дислокационного ядра $\alpha = e$. (а) Карта $\Delta E(c/a, z_0/a)$ при $a = 100b$; значения энергии даны в единицах Gb^2a . (б) Кривые $\Delta E(c/a)$ при $z_0 = 0$ и $a/b = 30, 53$ и 100 .

Варьирование параметров a и α меняет карту $\Delta E(c/a, z_0/a)$. В частности, уменьшение радиуса МИЧ a ведет к уменьшению той области на карте, где $\Delta E < 0$ (рис. 2а). Если a становится меньше критического радиуса $a_{\text{cr}} \approx 53b$, эта область исчезает, что видно также из кривых (см. рис. 2б), построенных для МИЧ с радиусами $a/b = 30$ и 53 . Это означает, что КПДП не может зародиться в таких МИЧ. Если же $a > a_{\text{cr}}$, то зарождение КПДП энергетически выгодно, и ее оптимальный приведенный радиус c_{opt}/a растет с увеличением a (рис. 3а). Этот рост происходит достаточ-

но быстро при относительно малых значениях a , однако при больших значениях a он замедляется и кривая постепенно выходит на насыщение, стремясь в пределе (при $a \rightarrow \infty$) к постоянному уровню 0.6.

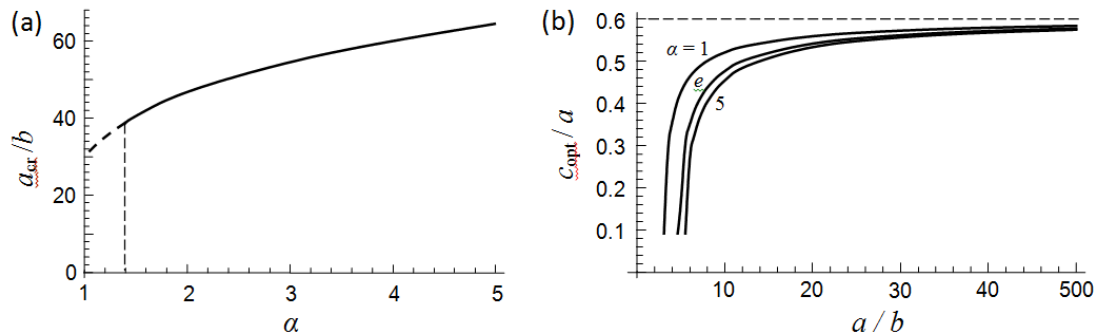


Рис. 3. (a) Зависимость оптимального приведенного радиуса КПДП c_{opt}/a от приведенного радиуса МИЧ a/b при значении параметра ядра $\alpha = 1, e$ и 5; (b) зависимость приведенного критического радиуса МИЧ от параметра энергии дислокационного ядра α . Сплошной и штриховой участки кривой соответствуют зависимостям $a_{cr}(\alpha)$ и $a'_{cr}(\alpha)$.

Влияние параметра α на оптимальный приведенный радиус c_{opt}/a довольно значительно при относительно малых значениях a , но по мере роста МИЧ оно постепенно ослабевает (рис. 3a). В целом, чем больше α , тем меньше c_{opt}/a . Напротив, критический радиус МИЧ a_{cr} заметно увеличивается с ростом α (рис. 3b). Интересно, что это справедливо при том условии, что $\alpha > 1.4$. Если же $\alpha < 1.4$ (случай металлических МИЧ [31]), то формально никакого критического радиуса a_{cr} не существует, поскольку неравенство $\Delta E < 0$ выполняется для малых c ($> 2b$) при любом значении a . С другой стороны, однако, оптимальный радиус КПДП c_{opt} должен быть очевидно больше, чем $2b$, так что радиус МИЧ a должен быть достаточным, чтобы МИЧ вместило в себя такую малую КПДП: $a > a'_{cr}$. Соответствующий участок кривой $a_{cr}(\alpha)$, $1 < \alpha < 1.4$, выделен на рис. 3b штриховой линией.

Таким образом, КПДП могут зарождаться в очень мелких МИЧ. Например, при $\alpha = 1$, $b = 0.3$ нм и $a \approx a'_{cr} \approx 30b = 9$ нм оптимальный радиус КПДП составляет $c_{opt} \approx 0.1a \approx 0.9$ нм (рис. 3a). В то же время, мельчайшие МИЧ с радиусом $a < a'_{cr}(\alpha)$ не должны содержать КПДП, поскольку просто не смогут их в себя вместить.

Итак, в настоящей работе предложена теоретическая модель, описывающая релаксацию напряжений в МИЧ за счет образования КПДП. Начальное напряженное состояние МИЧ моделируется с помощью распределенной стерео-дислокации. Исследовано изменение энергии модельной системы, вызванное образованием в ней КПДП. Показано, что зарождение КПДП в МИЧ энергетически выгодно, если радиус МИЧ a превышает некоторое критическое значение a_{cr} , которое зависит от параметра энергии ядра КПДП α . В этом случае возможно безбарьерное зарождение КПДП в экваториальной плоскости МИЧ. Зародившаяся там КПДП должна расширяться до тех пор, пока она не достигнет некоторого оптимального радиуса c_{opt} . Отношение оптимального радиуса КПДП к радиусу МИЧ c_{opt}/a увеличивается с ростом a и стремится к 0.6 при $a \rightarrow \infty$. Повышение энергии ядра ПДП (увеличение α) ведет к росту a_{cr} к снижению c_{opt} . Для более мелких МИЧ влияние энергии ядра значительно сильнее, чем для более крупных. Показано также, что критический радиус металлической МИЧ определяется ее возможностью вместить в себя самую малую КПДП.

Таким образом, из расчетов следует, что самые мелкие металлические МИЧ радиусом в несколько нанометров не содержат КПДП.

Основные материалы данной работы опубликованы в статье [32].

Список литературы

1. H. Hofmeister, Cryst. Res. Technol. 33 (1998) 3.
2. M.J. Yacaman, J.A. Ascencio, H.B. Liu, J. Gardea-Torresday, *J. Vac. Sci. Technol. B* 19 (2001) 1091.
3. K. Koga, K. Sugawara, Surf. Sci. 529 (2003) 23.
4. I.S. Yasnikov, Tech. Phys. Lett. 34 (2008) 944.
5. D. Seo, C. I. Yoo, I. S. Chung, S. M. Park, S. Ryu, S. Hyunjoon, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 2469.
6. A.E. Romanov, A.A. Vikarchuk, A.L. Kolesnikova, L.M. Dorogin, I. Kink, E.C. Aifantis, J. Mater. Res. 27 (2012) 545.
7. R. De Wit, J. Phys. C: Solid State Phys. 5 (1972) 529.
8. A. Howie, L.D. Marks, Philos. Mag. A 49 (1984) 95.
9. V.G. Gryaznov, J. Heidenreich, A.M. Kaprelov, S.A. Nepijko, A.E. Romanov, J. Urban, Cryst. Res. Technol. 34 (1999) 1091.
10. A.S. Barnard, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 24498.
11. R. Könenkamp, R.C. Word, M. Dosmailov, A. Nadarajah, Phys. Stat. Sol. (RRL) 1 (2007) 101.
12. V.G. Gryaznov, A.M. Kaprelov, A.E. Romanov, I.A. Polonskii, Phys. Stat. Sol. B 167 (1991) 441.
13. A.E. Romanov, I.A. Polonsky, V.G. Gryaznov, S.A. Nepijko, T. Junghanns, N.I. Vitrykhovskii, J. Cryst. Growth 129 (1993) 691.
14. Y.T. Pei, J.Th.M. de Hosson, Acta Mater. 49 (2001) 561.
15. A.L. Kolesnikova, A.E. Romanov, Phys. Stat. Sol. (RRL) 1 (2007) 271.
16. [I.S. Yasnikov](#), [A.A. Vikarchuk](#), Tech. Phys. Lett. 33 (2007) 817.
17. X. Fu, J. Jiang, W. Zhang, J. Yuan, Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 043101.
18. C. Langlois, D. Alloyeau, Y. LeBouar, A. Loiseau, T. Oikawa, C. Mottetd, C. Ricolleau, Faraday Discussion 138 (2008) 375.
19. L.M. Dorogin, S. Vlassov, A.L. Kolesnikova, I. Kink, R. Löhmus, A.E. Romanov, Phys. Stat. Sol. B 247 (2010) 288.
20. M.Yu. Gutkin, S.N. Panpurin, J. Macromolec. Sci. B: Physics 52 (2013) 1756.
21. [I.S. Yasnikov](#), JETP Lett. 97 (2013) 513.
22. M.Yu. Gutkin, S.N. Panpurin, Phys. Solid State 56 (2014) 1187.
23. A.E. Romanov, L.M. Dorogin, A.L. Kolesnikova, I. Kink, [I.S. Yasnikov](#), [A.A. Vikarchuk](#), Tech. Phys. Lett. 40 (2014) 174.
24. [I.S. Yasnikov](#), Tech. Phys. Lett. 40 (2014) 411.
25. A.L. Kolesnikova, A.E. Romanov, Tech. Phys. Lett. 33 (2007) 886.
26. A.L. Kolesnikova, M.Yu. Gutkin, S.A. Krasnitskii, A.E. Romanov, Int. J. Sol. Struct. 50 (2013) 1839.
27. M.Yu. Gutkin, A.L. Kolesnikova, S.A. Krasnitskii, A.E. Romanov, Phys. Solid State 56 (2014) 723.
28. M.Yu. Gutkin, A.L. Kolesnikova, S.A. Krasnitskii, A.E. Romanov, A.G. Shalkovskii, Scripta Mater. 83 (2014) 1.
29. J. Dundurs, N.J. Salamon, Phys. Stat. Sol. B 50 (1972) 125.
30. А.Л. Колесникова, А.Е. Романов, Препринт ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР №1019, Л., 1986, 62 с.
31. J.P. Hirth, J. Lothe, Theory of Dislocations, 2nd ed., Wiley, 1982.
32. M.Yu. Gutkin, A.L. Kolesnikova, S.A. Krasnitskii, L.M. Dorogin, V.S. Serebryakova, A.A. Vikarchuk, A.E. Romanov, Scripta Materialia 105 (2015) 10.

РОЛЬ УПРОЧНЯЮЩИХ ФАЗ В СОПРОТИВЛЕНИИ АБРАЗИВНОМУ ИЗНАШИВАНИЮ NiCrBSi ПОКРЫТИЙ

Соболева Н.Н., Макаров А.В.

Институт машиноведения УрО РАН, Екатеринбург, Россия,
natashasoboleva@list.ru

Для восстановления изношенных поверхностей деталей машин и инструмента, а также для повышения прочности и износостойкости поверхностных слоев широкое применение находят NiCrBSi покрытия, имеющие хорошие характеристики в условиях абразивного износа, коррозии и повышенных температур. Основными упрочняющими фазами таких покрытий в зависимости от состава порошков и способа получения покрытий являются фазы на основе хрома Cr_{23}C_6 или $\text{M}_{23}(\text{C},\text{B})_6$, Cr_7C_2 , Cr_2B , Cr_7C_3 или $(\text{Cr},\text{Fe})_7\text{C}_3$ [1, 2]. Введение дополнительных высокопрочных карбидов вольфрама WC , хрома Cr_3C_2 , кремния SiC , титана TiC и др. позволяет получить в структуре покрытий крупные первичные или более мелкие (сравнимые с упрочняющими фазами NiCrBSi покрытий) вторичные карбиды этих элементов [3].

Упрочняющие фазы NiCrBSi покрытий имеют значительно большие значения твердости по сравнению с матрицей и вносят существенный вклад в общую твердость покрытий. Однако наличие таких фаз в структуре покрытия может неоднозначно влиять на его износостойкость. Известно, что под действием абразивного зерна крупные карбиды склонны к локальной фрагментации [4]. Наличие крупных упрочняющих частиц может даже приводить к ускоренному износу вследствие большей тенденции крупных карбидов к декогезии на границе раздела матрица-карбид [5].

Например, в работе [6] NiCrBSi покрытия с различными упрочняющими фазами были испытаны при механическом неударном контактом нагружении. Несмотря на наибольшую твердость покрытия с TiC , площадь контакта (пятна) в этом случае была максимальна, что говорит о снижении способности сопротивляться контактному воздействию в условиях повторяющегося упруго-пластического деформирования. Это объяснялось наличием в покрытии крупных карбидов TiC , способствующих ускоренному трещинообразованию при пульсирующем механическом контакте.

NiCrBSi покрытия зачастую работают в условиях абразивного износа (например, зубья ковшей экскаваторов), поэтому представляется важным провести исследование трибологических характеристик (износостойкости, коэффициента трения и удельной работы абразивного изнашивания) NiCrBSi покрытий с различными упрочняющими фазами при скольжении по абразивам различной твердости.

Материал, методы испытаний и исследований

В качестве материалов для покрытий были использованы порошки сплавов системы NiCrBSi гранулометрического состава 40–160 мкм – ПГ-CP2 (0,48% C; 14,8% Cr; до 5% Fe; 2,9% Si; 2,1% B; остальное – Ni) и ПГ-10Н-01 (0,80% C; 16,0% Cr; до 5% Fe; 4,0% Si; 3,5% B; остальное – Ni), а также порошковая смесь, полученная перемешиванием двух порошков – порошка ПГ-CP2 и порошка TiC гранулометрического состава 50–100 мкм в количестве 25 масс. %. Газопорошковая лазерная наплавка проводилась CO_2 -лазером непрерывного действия при мощности излучения 1,4–1,6 кВт, скорости 160–180 мм/мин, расходе порошка 2,9–4,9 г/мин, размере лазерного пятна на поверхности 6×1,5 мм. Порошковая смесь транспортировалась в зону наплавки инертным газом (аргоном) при давлении 0,5 атм. Наплавка покрытия

на пластину из стали Ст3 осуществлялась в два прохода для уменьшения поверхностных напряжений. Толщина покрытий составила 0,6–1,7 мм.

Структуру и фазовый состав покрытий изучали с применением сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) VEGA II XMU, оборудованного волнодисперсионным (Inca Wave 700) и энергодисперсионным (INCA Energy 450 XT) микроанализаторами, и рентгеновского дифрактометра SHIMADZU XRD-7000. Для измерения микротвердости покрытий применяли микротвердомеры Leica VMHT и Wilson & Wolpert 402 MVD при нагрузке на индентор Виккерса 0,98 Н и времени нагружения 15 с. Погрешность измерений определяли с доверительной вероятностью $p = 0,95$.

Испытания на абразивное изнашивание проводили при скольжении торцевых поверхностей (7×7 мм) наплавленных образцов по закрепленному абразиву двух видов (корунду Al_2O_3 зернистостью 160 мкм и твердостью ~ 2000 HV и карбиду кремния SiC зернистостью 160 мкм и твердостью ~ 3000 HV) со средней скоростью 0,175 м/с, при нагрузке 49 Н, поперечном смещении образца за один двойной ход 1,2 мм, пути трения 18 м. Коэффициент трения определяли как отношение силы трения к нормальной нагрузке $f = F/N$, где F – сила трения, Н; N – нормальная нагрузка, Н. Интенсивность изнашивания рассчитывали по формуле $Ih = Q/(\rho SL)$, где Q – потери массы образца, г; ρ – плотность материала, г/см³; S – геометрическая площадь контакта, см²; L – путь трения, см. Для расчета удельной работы изнашивания применяли формулу $W = fNL\rho/Q$, где f – коэффициент трения; L – путь трения, м.

Поверхности покрытий после абразивного изнашивания изучали с помощью СЭМ VEGA II XMU и оптического профилометра Wyko NT-1100.

Результаты и их обсуждение

Наплавленные покрытия ПГ-СР2 и ПГ-10Н-01 характеризуются достаточно равномерным распределением структурных составляющих по всей толщине. Металлическую основу покрытий составляет γ -твердый раствор на основе Ni и эвтектика, состоящая из γ -Ni твердого раствора и фазы Ni_3B (рис. 1а, б). Упрочняющими фазами покрытия ПГ-СР2 является карбид $Cr_{23}C_6$ твердостью 1000–1150 HV (рис. 1а), а покрытия ПГ-10Н-01 – Cr_7C_3 твердостью 1650–1800 HV и CrB твердостью 1950–2400 HV (рис. 1б).

При добавлении 25 масс. % TiC в состав порошка ПГ-СР2 при наплавке формируется металломатричное композиционное покрытие типа TiC – NiCrBSi. В покрытии TiC – ПГ-СР2 присутствуют крупные включения первичных карбидов титана TiC твердостью 2500–2900 HV, которые не полностью растворились при наплавке вследствие высокой температуры плавления карбида TiC (3140°C) (рис. 1в) [7]. Наряду с указанными крупными карбидами TiC образуются также дисперсные карбобориды $(Cr,Ni)_{23}(C,B)_6$ и $(Ti,Cr)(C,B)$ (рис. 1в) твердостью ~ 2000 HV, являющиеся результатом частичного растворения частиц карбида титана в процессе лазерной наплавки [7].

По данным в таблице видно, что средняя микротвердость покрытия ПГ-СР2 с упрочняющей фазой $Cr_{23}C_6$ составляет 520 ± 10 HV. Рост твердости у покрытия ПГ-10Н-01 до 720 ± 10 HV обусловлен формированием в структуре покрытия значительно более твердых карбида хрома Cr_7C_3 и борида хрома CrB. При добавке 25 масс. % TiC в состав порошка ПГ-СР2 достигается еще более эффективное упрочнение покрытия до среднего уровня 770 ± 60 HV вследствие наличия в структуре композиционного покрытия высокопрочных (твердостью более 2000 HV) частиц карбидов титана и карбоборидов $(Ti,Cr)(C,B)$ (см. рис. 1в).

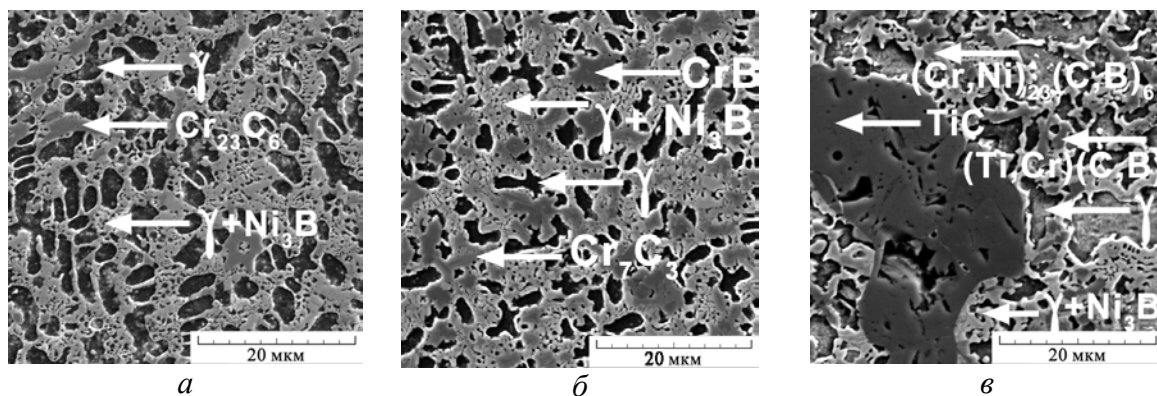


Рис. 1. Микроструктура покрытий после лазерной наплавки:
 а – покрытие ПГ-СР2, б – покрытие ПГ-10Н-01, в – покрытие TiC – ПГ-СР2

Таблица. Средняя микротвердость HV 0,1, трибологические характеристики* и механизмы изнашивания покрытий при испытании по закрепленному абразиву различных видов

Покрытие	HV 0,1	Корунд			Карбид кремния		
		Ih , 10^{-5}	f	W , кДж/см ³	Ih , 10^{-5}	f	W , кДж/см ³
ПГ-СР2	520±10	1,6	0,61	38	1,8	0,78	43
		Микрорезание			Микрорезание		
ПГ-10Н-01	720±30	0,6	0,49	76	1,3	0,57	41
		Царапание			Микрорезание		
TiC – ПГ-СР2	770±60	0,4	0,46	115	1,0	0,69	69
		Царапание			Царапание + микрорезание		
* Ih – интенсивность изнашивания, f – коэффициент трения, W – удельная работа изнашивания							

В таблице представлены результаты расчетов средних значений трибологических свойств, а также указан основной механизм изнашивания при испытании по закрепленному абразиву различной твердости. Видно, что при испытании по корунду Al_2O_3 более твердые (по сравнению с покрытием ПГ-СР2) покрытия ПГ-10Н-01 и TiC – ПГ-СР2 характеризуется в 2,7 и в 4,0 раза меньшей интенсивностью изнашивания соответственно и в 1,2-1,3 раза более низким коэффициентом трения. Удельная работа (энергоемкость) изнашивания покрытий ПГ-10Н-01 и TiC – ПГ-СР2 корундом ($W = 76$ кДж/см³ и $W = 115$ кДж/см³) существенно превышает работу, которую необходимо затратить для разрушения покрытия ПГ-СР2 ($W = 38$ кДж/см³) (см. таблицу). В случае же испытаний по карбиду кремния SiC при переходе от покрытия ПГ-СР2 к более твердым покрытиям ПГ-10Н-01 и TiC – ПГ-СР2 наблюдается снижение интенсивности изнашивания лишь в 1,4 и 1,8 раза соответственно, удельная работа изнашивания покрытия TiC – ПГ-СР2 повышается не так существенно, как при испытании по корунду, а для покрытия ПГ-10Н-01 сохраняется на прежнем уровне.

Исследованием на электронном сканирующем микроскопе установлено, что изнашивание покрытия ПГ-СР2 при испытании как по корунду Al_2O_3 , так и по карбиду кремния SiC происходит по механизму микрорезания, развитие которого сопровождается возникновением на поверхностях образцов характерных продольных борозд с отвалами металла (рис. 2а), а продукты изнашивания имеют преимущественно вид микростружек, образующихся в процессе одноактного отделения микрообъема металла под воздействием абразивного зерна. Основная упрочняющая фаза данного покрытия (карбид хрома Cr_{23}C_6 микротвердостью 1000–1150 HV) существенно уступает в твердости как корунду (~2000 HV), так и карбиду кремния (~3000 HV), и вследствие этого не препятствует активному развитию микрорезания [8].

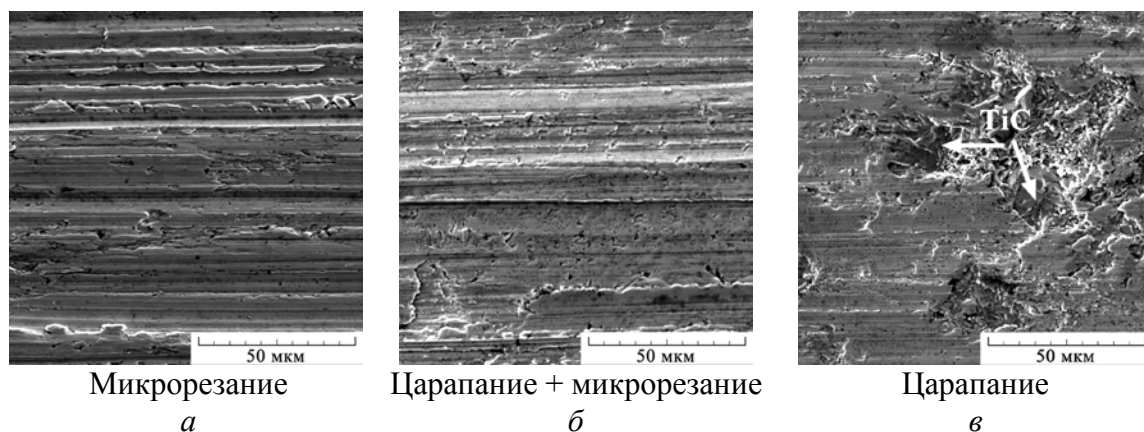


Рис. 2. Поверхности абразивного изнашивания и механизмы изнашивания покрытий ПГ-СР2 (а) и TiC – ПГ-СР2 (б, в) после испытаний по карбиду кремния (а, б) по корунду (в)

После испытания композиционного покрытия TiC – ПГ-СР2 по менее твердому абразиву корунду на поверхности изнашивания (рис. 2в) наблюдаются следы передоформирования металла, а также усталостные микротрещины, характерные для малоциклового фрикционной усталости [9]. Однако почти отсутствуют связанные с отделением микростружек выраженные однонаправленные впадины (борозды) и выступы. Это указывает, что разрушение покрытия TiC – ПГ-СР2 при испытании по корунду в значительной степени происходит по механизму пластического отеснения (царапания) [8]. Это обусловлено наличием в структуре указанного покрытия частиц карбида TiC (см. рис. 1в), значительно более крупных и твердых, чем карбид хрома Cr_{23}C_6 , являющийся основной упрочняющей фазой покрытия ПГ-СР2. Крупные частицы TiC образуют в композиционном покрытии высокопрочный каркас (см. рис. 2б) и препятствуют реализации микрорезания, поскольку их твердость (2500–2900 HV) превышает твердость корунда (~2000 HV), а твердость карбоборидов (Ti,Cr)(C,B) близка или даже выше твердости корунда.

На поверхности изнашивания покрытия TiC – ПГ-СР2 после испытания по карбиду кремния присутствуют как следы микрорезания в виде борозд, так и выглаженные участки пластического деформирования и отдельные усталостные микротрещины (рис. 2б). Это свидетельствует о смешанном механизме изнашивания (царапание + микрорезание) композиционного покрытия при испытании по карбиду кремния. Твердость карбида кремния (~3000 HV) в данном случае не обеспечивает реализацию микрорезания только для наиболее прочных частиц карбида титана, имеющего твердость 2500–2900 HV, поскольку микрорезание надежно развивается лишь при превышении твердости абразива над твердостью испытываемого материала более, чем в 1,3–1,4 раза [8].

Упрочняющие фазы покрытия ПГ-10Н-01 (Cr_7C_3 , 1650–1800 HV и CrB, 1950–2400 HV) не препятствуют активному развитию микрорезания при испытании по карбиду кремния (~3000 HV), так как существенно уступают ему в твердости, однако способствуют реализации механизма царапания при испытании по корунду (~2000 HV) (см. таблицу). Рис. 3 показывает, что высокопрочные хрупкие частицы карбида и борида хрома Cr_7C_3 и CrB под действием зерен корунда не выкрашиваются полностью, наблюдается лишь их частичное растрескивание. Вследствие более ускоренного изнашивания матрицы из твердого раствора $\gamma\text{-Ni}$ и эвтектики $\gamma\text{-Ni} + \text{Ni}_3\text{B}$ происходит выполировывание частиц Cr_7C_3 и CrB. Это отчетливо видно при исследовании поверхности изнашивания на оптическом профилометре (рис. 4). Представленная на рис. 4б профилограмма свидетельствует, что анализируемая частица карбида Cr_7C_3 выступает из окружающей матрицы на высоту 2,5–4,0 мкм.

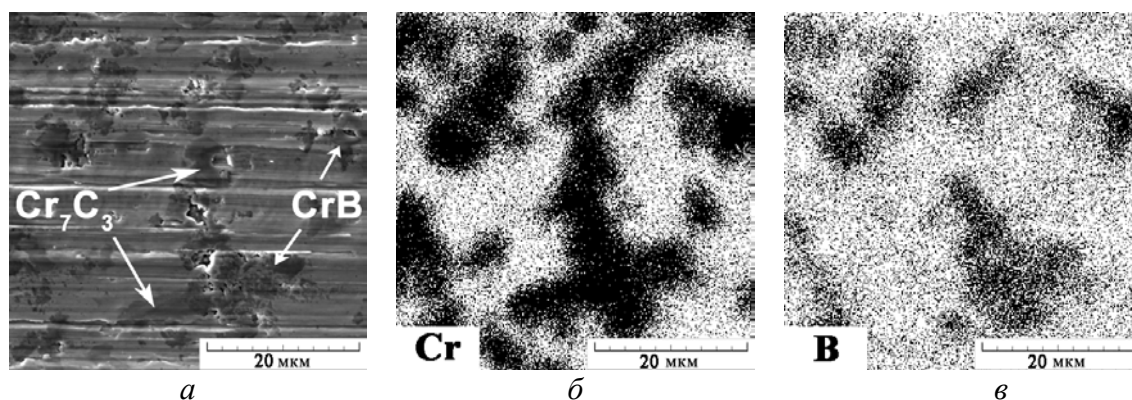


Рис. 3. Поверхность абразивного изнашивания (а) после испытаний по корунду образца с покрытием ПГ-10Н-01 и распределение на ней хрома (б) и бора (в)

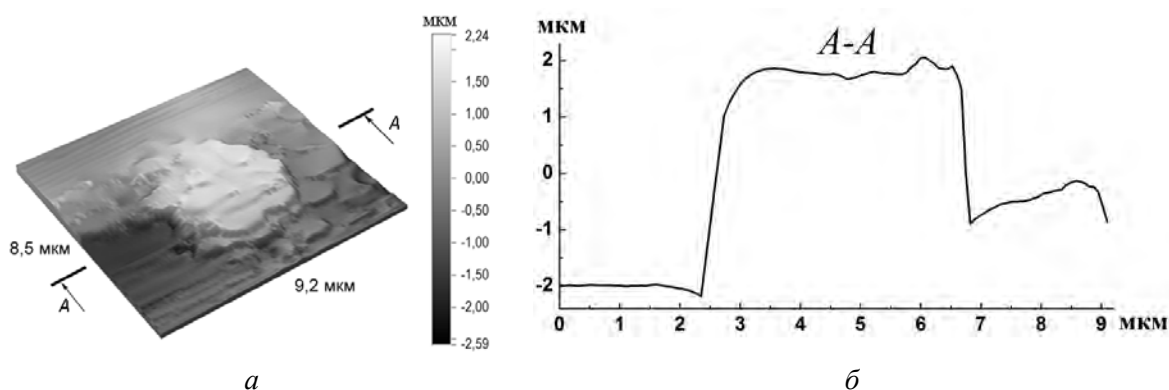


Рис. 4. Трехмерное изображение на оптическом профилометре (а) и профилограмма (б) участка с карбидом Cr_7C_3 поверхности абразивного изнашивания после испытаний по корунду образца с покрытием ПГ-10Н-01

Таким образом, присутствующие в составе покрытия ПГ-10Н-01 частицы Cr_7C_3 и CrB на поверхности изнашивания корундом и частицы TiC в покрытии TiC – ПГ-CP2 на поверхностях изнашивания обоими абразивами образуют выступающий высокопрочный каркас, препятствующий реализации микрорезания, поскольку не выполняются условия микрорезания ($H_a/H_m > 1.3$).

Заключение

Формирование более твердых упрочняющих фаз в структуре наплавленных NiCrBSi покрытий (карбида хрома Cr_7C_3 –1650–1800 HV и борида хрома CrB –1950–2400 HV в покрытии ПГ-10Н-01, карбида титана TiC –2500–2900 HV и карбоборидов (Ti,Cr)(C,B) – ~ 2000 HV в покрытии TiC – ПГ-CP2) по сравнению с упрочняющей фазой Cr_{23}C_6 (1000–1150 HV) в покрытии ПГ-CP2 способствует повышению микро-твердости и трибологических характеристик покрытий при испытании по абразиву различной твердости.

Упрочняющая фаза покрытия ПГ-CP2 Cr_{23}C_6 не препятствует развитию микро-резания при изнашивании по абразивам различной твердости, покрытие имеет повышенные интенсивности изнашивания.

Повышение износостойкости покрытий ПГ-10Н-01 и TiC – ПГ-CP2 по сравнению с покрытием ПГ-CP2 при испытании по корунду (твердостью ~ 2000 HV) обусловлено эффективным ограничением упрочняющими частицами Cr_7C_3 , CrB, TiC, (Ti,Cr)(C,B), образующими высокопрочный каркас, процессов микро-резания, основной механизм изнашивания – царапание, характеризующийся пониженными интенсивностями изнашивания.

Авторы выражают благодарность за участие в экспериментах к.т.н. Малыгиной И.Ю. Работа выполнена в рамках государственного задания по теме «Структура» № 01201463331 и в соответствии с планом ФНИ Государственных академий наук на 2013-2020 годы по теме № 01201375904. Исследования проведены на оборудовании ЦКП «Пластометрия» ИМАШ УрО РАН.

Список литературы

1. Li Q., Zhang D., Lei T., Chen Ch., Chen W. Comparison of laser-clad and furnace-melted Ni-based alloy microstructures // Surface and Coatings Technology. 2001. Vol. 137. P. 122–135.
2. Gómez-del R. T., Garrido M.A., Fernández J.E., Cadenas M., Rodríguez J. Influence of the deposition techniques on the mechanical properties and microstructure of NiCrBSi coatings // Journal of Materials Processing Technology. 2008. Vol. 204. I. 1–3. P. 304–312.
3. Nurminen J., Näkki J., Vuoristo P. Microstructure and properties of hard and wear resistant MMC coatings deposited by laser cladding // Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2009. Vol. 27. P. 472–478.
4. Leech P.W., Li X. S., Alam N. Comparison of abrasive wear of a complex high alloy hardfacing deposit and WC–Ni based metalmatrix composite // Wear. 2012. Vol. 294–295. P. 380–386.
5. Van Acker K., Vanhoyweghen D., Persoons R., Vangrunderbeek J. Influence of tungsten carbide particle size and distribution on the wear resistance of laser clad WC/Ni coatings. Wear. 2005. Vol. 258. P. 194–202.
6. Саврай Р.А., Макаров А.В., Соболева Н.Н., Малыгина И.Ю., Осинцева А.Л. Контактная выносливость NiCrBSi покрытий, полученных методом газопорошковой лазерной наплавки // Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты. 2014. №4 (65). С. 43–51.
7. Макаров А.В., Соболева Н.Н., Малыгина И.Ю., Осинцева А.Л. Формирование композиционного покрытия NiCrBSi — TiC с повышенной абразивной износостойкостью методом газопорошковой лазерной наплавки // Упрочняющие технологии и покрытия. 2013. №11 (107). С. 38–44.
8. Хрущов М.М., Бабищев М.А. Абразивное изнашивание. М.: Наука. 1970. 252 с.
9. Крагельский И.В., Добычин М.Н., Комбалов В.С. Основы расчетов на трение и износ. 1977. 526 с.

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ И МИКРОТВЕРДОСТЬ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АК21 ПОСЛЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И ПОСЛЕДУЮЩЕГО ОТЖИГА

Швец К.С.^{1,2}, Халикова Г.Р.², Корзникова Е.А.², Трифонов В.Г.²

¹ФГБОУ ВПО Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа, Россия,

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа, Россия
karinashvetz@yandex.ru

Аннотация

Исследовано влияние интенсивной пластической деформации (ИПД) кручением под высоким давлением и последующего отжига на структуру и микротвердость алюминиевого сплава АК21. Интенсивную пластическую деформацию осуществляли кручением на 5 оборотов под давлением 4 ГПа при комнатной температуре. Затем образцы отжигали в интервале температур 300...500°C в течение 5 минут. ИПД привела к дроблению частиц кремния и интерметаллидных фаз с частичным их растворением, а также формированию однородного наноструктурного состояния, что привело к росту микротвердости. При последующем отжиге деформированного сплава имело место термическое упрочнение нанофрагментированной матрицы (обусловленное распадом пересыщенного твердого раствора), которое протекало одновременно с разупрочнением (вызванным возвратом и рекристаллизацией).

Введение

Современные тенденции развития техники предъявляют все более жесткие требования к алюминиевым сплавам, работающим при повышенных температурах, однако, не всегда удается обеспечить необходимый уровень механических и эксплуатационных характеристик.

Известно, что для повышения жаропрочности литейных алюминиевых сплавов их легируют Ni [1], однако, при этом никель может образовывать избыточные фазы кристаллизационного происхождения, которые снижают пластичность при комнатной температуре. С другой стороны, примесные элементы, и, в первую очередь, железо образуют комплексные интерметаллидные фазы грубой формы и больших размеров, которые негативно влияют на уровень механических свойств. Однако они являются достаточно тугоплавкими, что положительно сказывается на жаропрочности сплава. Обладая низким коэффициентом диффузии в алюминии железо и тугоплавкие фазы (в том числе и с никелем) на его основе способны значительно повысить жаропрочность данных сплавов и выступить как полезный легирующий элемент. Исходя из этого, повысить жаропрочность алюминиевых сплавов, следует за счет изменения морфологии интерметаллидных включений с грубых на компактную и уменьшить их размеры.

Одним из таких методов, существенно повышающих жаропрочность алюминиевых сплавов, является легирование его повышенными концентрациями переходных металлов [2]. При этом в структуре сплавов могут формироваться дисперсные алюминиды, обладающие повышенной термостабильностью, которые становятся препятствиями для движения дислокаций. Однако в этом случае стоимость сплава резко возрастает.

Другим возможным вариантом формирования дисперсных алюминидов в структуре сплава может являться одно из перспективных направлений науки в области создания объемных ультрамелкозернистых материалов методами интенсивной пластической деформации (ИПД) [3]. Важным преимуществом методов ИПД, такого как интенсивная пластическая деформация кручением под высоким давлением, по сравнению с традиционными методами обработки давлением, является возможность достижения очень больших деформаций ($\epsilon > 6...8$) без разрушения образцов. При этом возможно формирование равноосной с преимущественно высокоугловыми границами зерен УМЗ структуру по всему объему деформируемых заготовок в различных металлах и сплавах, в том числе и на основе алюминия.

Большой интерес к УМЗ материалам, полученным методами ИПД, во многом, обусловлен возможностью достижения в них высокой прочности при комнатной температуре и реализации высокоскоростной сверхпластичности при относительно низких температурах.

Исходя из выказанного, целесообразно рассмотреть возможность получения алюминиевых сплавов с равномерно распределенными дисперсными выделениями с помощью методов интенсивной пластической деформации.

Материал и методики исследования

В качестве материала исследования был выбран Ni-содержащий поршневой силумин АК21, химический состав которого приведен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав сплава АК21 (все значения приведены в вес. %)

Al	Si	Cu	Ni	Mg	Cr	Mn	Fe	Ti
основа	22%	3%	1.7%	0.3%	0.3%	0.2%	0.3%	0.1%

Интенсивную пластическую деформацию (ИПД) осуществляли методом кручения под высоким давлением на наковальне Бриджмена. Образцы в виде диска диаметром 8 мм были вырезаны из жидкоштампованной заготовки и утонены до толщины 0,45 мм. ИПД осуществляли кручением под давлением 6 ГПа на 5 оборотов при комнатной температуре, при этом логарифмическая степень деформации составила $\epsilon = 6,2$. Для придания структуре деформированного сплава АК21 более равновесного состояния, ИПД образцы подвергали отжигу при 300, 400 и 500 °С в течении 5 минут.

Микроструктуру и химический состав при помощи энергодисперсионного анализа (ЭДС) исследуемого сплава в исходном, деформированном и отожжённом состояниях исследовали на растровом электронном микроскопе Tescan Mira 3LMH. EBSD анализ образцов, подвергнутых пост-ИПД отжигу, проводили на РЭМ Tescan Mira 3LMH. Тонкую структуру анализировали на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEOL – 2000 EX. Размер структурных составляющих и их объемную долю оценивали на середине радиуса образцов, используя компьютерные методики количественной металлографии.

Измерения микротвердости проводили согласно ГОСТ 9450-76. Статистическую обработку результатов проводили с доверительной вероятностью 95%.

Результаты и их обсуждения

Типичная структура сплава АК21 в исходном жидкоштампованном состоянии приведена на рис. 1. Исследуемый сплав имел дендритную структуру с грубыми частицами первичных фаз. EDS анализ позволил проидентифицировать частицы эвтек-

тического кремния (Si^{EU}) и интерметаллидных фаз (IPH^{PR}): $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$, Al_3CuNi , $(\text{NiCu})_2\text{Al}_3$, $(\text{FeMnCu})_3\text{Si}_2\text{Al}_{15}$, $\text{CuSi}_4\text{Mg}_5\text{Al}_4$. Результаты количественной оценки исходной структуры приведены в табл. 1.

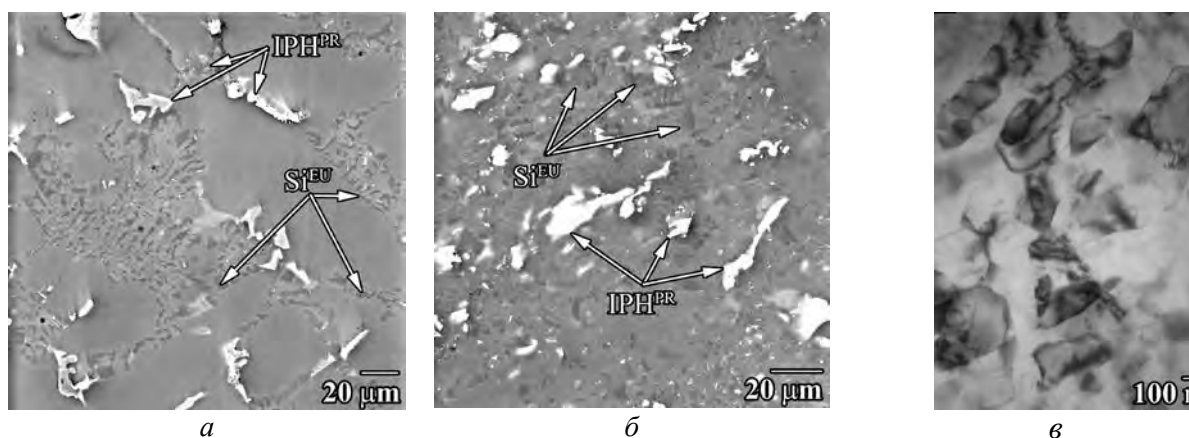


Рис. 1. Типичная структура сплава в исходном жидкоштампованном состоянии (а) и после ИПД (б, в): а, б – РЭМ; в – ПЭМ

ИПД привела к значительному дроблению крупных первичных частиц, с последующим их разворотом и выстраиванием по окружности диска (рис. 1б). Согласно количественному анализу, площадь занимаемая частицами кремния и интерметаллидных фаз уменьшились при одновременном снижении их объемной доли. Это свидетельствует о том, что в процессе ИПД в жидкоштампованном сплаве происходило частичное растворение первичных фаз, которое наблюдали, например, в работах [4,5].

ПЭМ анализ показал, что при ИПД формировалась сравнительно однородная наноструктура со средним размером отдельных фрагментов от 50 до 250 нм (рис. 1в).

Последующий отжиг сплава привел к распаду деформационно-пересыщенного алюминиевого твердого раствора с выделением частиц вторых фаз: глобулярного кремния (Si^{SEC}) и упрочняющей интерметаллидной фазы (IPH^{SEC}), меняющей свою морфологию от преимущественно глобулярной при температуре 300°C, дискообразной – при 400°C до стержнеобразной – при 500°C (рис. 2).

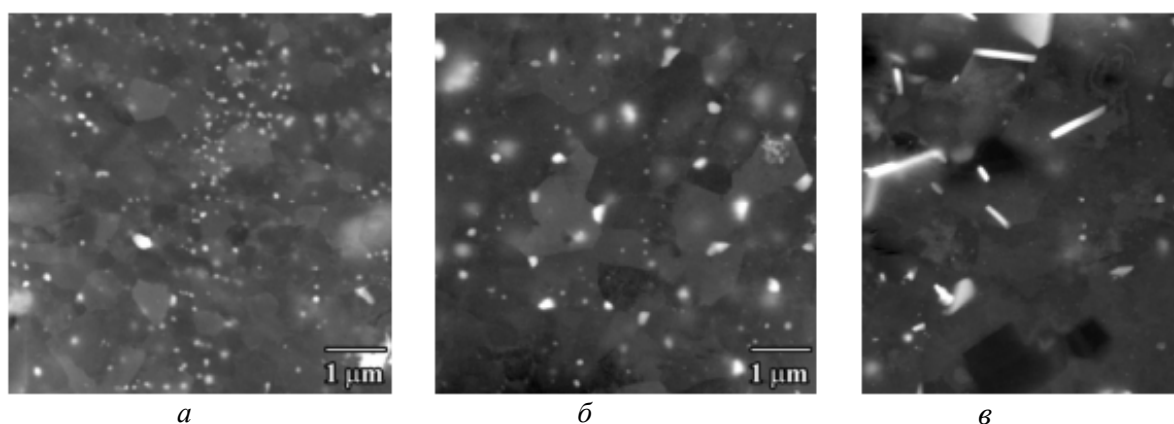


Рис. 2. Типичная структура деформированного сплава после отжига в течении 5 минут при температурах 300 (а), 400 (б) и 500 °С (в) (режим съемки BSE)

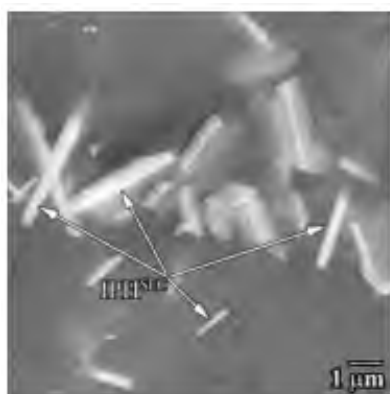
Количественная оценка (табл. 1) показала, что объемная доля частиц кремния достигала уровня исходного состояния при температуре отжига 400°C, при этом объемная доля интерметаллидных фаз достигала уровня исходного состояния при 300°C. Однако дальнейшее повышение температуры отжига способствовало увеличению площади частиц интерметаллидных фаз при одновременном уменьшении их объемной доли.

Таблица 1. Средняя площадь и объемная доля частиц кремния и интерметаллидных фаз

		SQ	SPD	300°C	400°C	500°C
Si	$S, \mu\text{m}^2$	2,9±0,1	1,6±0,1	0,53±0,03	0,57±0,03	1,07±0,05
	$V, \%$	14±1	10±1	12±1	14±1	14±1
IPN	$S^{\text{PR}}, \mu\text{m}^2$	53±7	0,9±0,2	0,9±0,2	0,9±0,2	0,9±0,2
	$S^{\text{SEC}}, \mu\text{m}^2$			(5,2±0,4) $\times 10^{-3}$	(17±3,3) $\times 10^{-3}$	(18±0,5) $\times 10^{-3}$
	$V, \%$	11±1	7±1	10±1	9±1	8±1

Зарождение и рост частиц вторых фаз в деформированном сплаве при последующем отжиге обусловлены ускоренным распадом пересыщенного твердого раствора (являющегося результатом пластической деформации) за счет повышенной концентрации вакансий, увеличивающей коэффициент диффузии, и наличием дислокационных скоплений, вызывающих восходящую диффузию и образование концентрационных неоднородностей [6-8].

Как показывают исследования, при термических воздействиях в сплавах системы Al–Si–Cu(Mg) из твердого раствора могут выделяться вторые фазы, такие как Al_2Cu , Mg_2Si и $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ [1]. В нашем случае, для идентификации упрочняющей интерметаллидной фазы, выделяющейся при отжиге ИДП сплава, провели 2-х часовой отжиг при температуре 500°C. При этом частицы достигали приемлемых для ЭДС анализа размеров: длиной $2,1\pm 0,2$ мкм, шириной $0,3\pm 0,02$ мкм (рис. 3а). Проведенный ЭДС анализ показал наличие нетипичной для данного сплава фазы, обогащено Ni, Fe и Si (рис. 3б), что значительно выше, чем в матричном сплаве до (рис. 3в) и после ИПД (рис. 3г).



а

Elements	wt. %
C	10.33
Al	69.98
Si	3.90
Mn	0.33
Fe	2.11
Ni	9.25
Cu	4.10
Total	100

б

Elements	wt. %
C	7.77
Al	88.06
Si	1.36
Mn	0.50
Fe	0
Ni	0.07
Cu	1.97
Mg	0.34
Ti	0.22
Cr	0.18
Total	100

в

Elements	wt. %
C	6.64
Al	85.3
Si	4.24
Mn	0.04
Fe	0.15
Ni	0.18
Cu	2.24
Mg	1.04
Ti	0.12
Cr	0.02
Total	100

г

Рис. 3. Частицы второй фазы (IPN^{SEC}), формирующиеся в деформированном сплаве после отжига при 500 °C в течение 2 часов (а), химический состав второй фазы (IPN^{SEC}) (б), структура сплава после ИПД (в) структура сплава после ИПД и отжига при 500 °C в течение 2 часов (г)

В процессе ИПД, наряду с дроблением крупных первичных фаз, имело место их частичное растворение в алюминиевом твердом растворе (рис. 2), однако, согласно [9], их растворимость при комнатной температуре мала. Последующий отжиг ИПД сплава привел к распаду деформационно-пересыщенного твердого раствора и образованию частиц вторых фаз.

При пост-ИПД отжигах одновременно с распадом пересыщенного твердого раствора протекают процессы возврата и рекристаллизации фрагментированной наноструктуры. Отжиг при 300°C привел к формированию (суб)зеренной структуры со средним размером $0,38 \pm 0,06$ мкм. С повышением температуры отжига средний размер зерен увеличивался и составил $0,85 \pm 0,09$ мкм при температуре 400°C и $1,65 \pm 0,18$ мкм – при 500°C.

Согласно EBSD анализу, при пост-ИПД отжигах формировалась зеренная структура. Типичные карты разориентаций приведены на рис. 4.

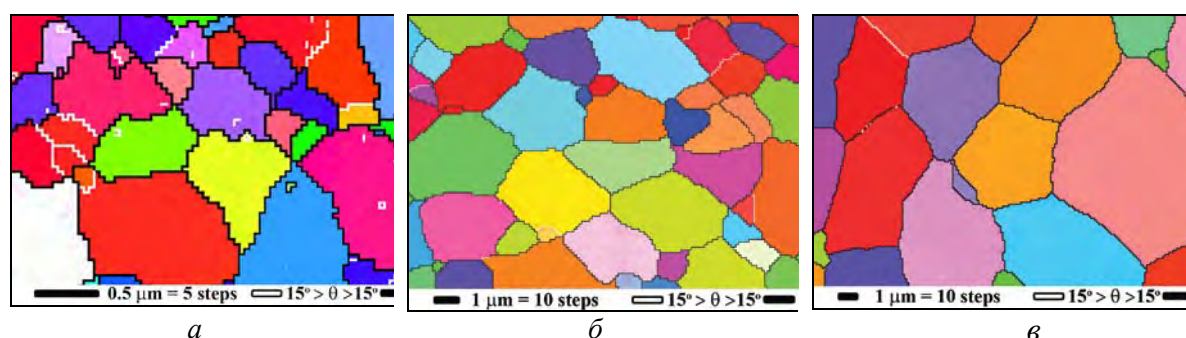


Рис. 4. Типичные карты ориентации зерен ИПД сплава после отжига в течение 5 минут при 300 (а), 400 (б) и 500 °С (в)

ИПД привела к росту микротвердости до значений 237 ± 4 HV по сравнению с исходным состоянием – 149 ± 10 HV за счет твердорастворного упрочнения и формирования фрагментированной наноструктуры. Последующий отжиг ИПД сплава способствовал снижению микротвердости до значений 113 ± 1 HV при температуре 300°C и слабо менялся от температуры отжига: 115 ± 3 HV при 400°C и 131 ± 2 HV при 500°C. Уменьшение микротвердости после отжига обусловлено одновременным протеканием термического упрочнения ИПД сплава, вследствие распада пересыщенного твердого раствора и дисперсионного твердения, и разупрочнения, вызванного возвратом и рекристаллизацией фрагментированной наноструктуры.

Выводы

1. ИПД при комнатной температуре жидкоштампованного сплава АК21 приводит к частичному растворению первичных фаз и к формированию однородного наноструктурного состояния со средним размером отдельных фрагментов от 50 до 250 нм. В результате микротвердость сплава заметно возрастает с 149 ± 10 HV (для исходного состояния) до 237 ± 4 HV.
2. Пост-ИПД отжиг способствует распаду пересыщенного твердого раствора с образованием упрочняющих фаз: глобулярного кремния и нетипичной для сплава АК21 интерметаллидной фазы, обогащенной Ni, Fe и Si. Последняя меняют свою морфологию от преимущественно глобулярной при температуре 300°C до стрелнеообразной – при 500°C. С ростом температур отжига увеличивается средняя площадь как частиц кремния так и интерметаллидных фаз. При этом объемная доля частиц кремния достигает уровня, наблюдаемого в

исходном жидкоштампованном состоянии, при 400°C, а объемная доля частиц интерметаллидных фаз – при 300°C.

3. При отжиге деформированного сплава имеет место термическое упрочнение нанофрагментированной матрицы (обусловленное распадом пересыщенного твердого), которое протекает одновременно с разупрочнением (вызванным возвратом и рекристаллизацией). Наложение этих двух процессов приводит к уменьшению микротвердости сплава до 113 ± 1 HV.

Список литературы

1. Силумины. Атлас микроструктур и фрактограмм промышленных сплавов: справоч. изд. / Пригунова А.Г., Белов Н.А., Таран Ю.Н. и др. – М.: МИСиС, 1996-175с.
2. Добаткин В.И., Елагин В.И., Федоров В.М. Быстрозакристаллизованные алюминиевые сплавы. М: ВИЛС, 1995, 341 с
3. Крымский С.В., Никулин П.А, Мурашкин М.Ю., Маркушев М.В., Письма о материалах т.1 (2011) 167-170.
4. I.G. Brodova, I.G. Shirinkina and A.N. Petrova, Letters on Mater. 1, 32-35 (2011).
5. O.N. Senkov, F.H. Froes, V.V. Stolyarov, R.Z. Valiev and J. Liu, Scripta Mater. 38, 1511-1516 (1998).
6. I.G. Brodova, I.G. Shirinkina and A.N. Petrova, Letters on Mater. 1, 32-35 (2011).
7. A.A. Mazilkin, B.B. Straumal, E. Rabkin, B. Baretzky, S. Enders, S.G. Protasova, O.A. Kogtenkova and R.Z.Valiev, Acta Mater. 54, 3933–3939 (2006).
8. S.V. Krymskiy, P.A. Nikulin, M.Yu. Murashkin, and M.V. Markushev, Letters on Mater. 1, 167-170 (2011).
9. Мондольфо Л. Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов.– Пер. с англ. – М.: Металлургия. – 1979. – 640 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ КВАЗИ-СКОЛА В НАВОДОРОЖЕННОЙ СТАЛИ С ПРИМЕНЕНИЕМ 3D КОНФОКАЛЬНОЙ ЛАЗЕРНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ МИКРОСКОПИИ И EBSD-АНАЛИЗА

Мерсон Е.Д., Виноградов А.Ю., Мерсон Д.Л.

Тольяттинский Государственный университет, г Тольятти, Россия
Mersoned@gmail.com

Введение

Хорошо известно, что водород, растворенный в стали может приводить к полной или частичной смене механизма ее разрушения с вязкого на более хрупкий [1]. Данное явление – одна из особенностей водородной хрупкости (ВХ) сталей [2]. При этом в изломе охрупченной водородом стали чаще всего наблюдаются фасетки межзеренного разрушения [3] или транскристаллитного квази-скола (КС) [4]. В зависимости от природы и микроструктуры наводороживаемого материала механизм КС может существенно отличаться. Так, КС наблюдали при ВХ аустенитных [5] и мартенситных [6] сталей, а также железа [7]. При этом в первом случае водород приводил к разрушению вдоль двойниковых границ, во втором растрескивание происходило по рейкам мартенсита, а в третьем предположительным механизмом разрушения считают скол вдоль плоскостей скольжения. Таким образом, особенности КС при ВХ должны исследоваться отдельно в каждом конкретном случае. Одним из малоизученных видов КС является поверхность разру-

шения т.н. дефектов «рыбий глаз», наблюдающихся, преимущественно, в наводороженных низкоуглеродистых сталях [8]. Подробно морфология данных дефектов до настоящего момента не исследовалась. *Поэтому целью настоящей работы было установить особенности морфологии квази-скола в пределах дефектов «рыбий глаз», образующихся в низкоуглеродистой стали охрупченной водородом.*

В ряде работ было убедительно показано, что, конфокальная лазерная сканирующая микроскопия (КЛСМ) успела зарекомендовать себя как высокоперспективный метод решения многочисленных задач материаловедения [9] и, в частности, фрактографического анализа [10]. Позволяя получать точную информацию о трехмерном строении макро- и микрорельефа даже сильно развитой поверхности, данный метод дает возможность перейти от качественного к количественному анализу изломов. Таким образом, в данной работе КЛСМ, а также метод анализа картин дифракции обратно-отраженных электронов (EBSD) были успешно использованы в качестве эффективного дополнения к традиционному фрактографическому методу – сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Помимо КС, для сравнения, аналогичными методами была исследована поверхность разрушения транскристаллитного «истинного» скола, формирующаяся в той же стали при низкой температуре. Данный тип разрушения был выбран для сравнения по причине относительной простоты и хорошей изученности его механизма [11].

Материалы и методика исследования

Из горячекатаного листа низкоуглеродистой стали марки S235JR толщиной 2,5 мм электроискровым методом были вырезаны плоские образцы для испытаний на растяжение с размером рабочей части 15х4 мм. Все грани образцов шлифовались при помощи наждачной бумаги до номера 2500. Образцы отжигали в вакууме в течение 30 минут при температуре 950°C и охлаждали с печью. Затем при помощи универсальной испытательной машины N50KT фирмы Tinius Olsen проводили механические испытания образцов по схеме одноосного растяжения с постоянной скоростью деформирования 4,5 мм/мин. Было проведено три типа экспериментов: 1) испытание образца на воздухе при комнатной температуре; 2) испытание электролитически наводороженного образца на воздухе при комнатной температуре; 3) испытание образца в жидком азоте при температуре -196°C.

Электролитическое наводороживание осуществляли в 5% водном растворе H_2SO_4 с добавлением 1,5 г/л тиомочевины (стимулятор наводороживания) в течение 1 часа при плотности тока 200 мА/см². В качестве анода использовали платиновую спираль.

Анализ поверхности разрушения проводили при помощи СЭМ Sigma фирмы Zeiss и КЛСМ Lext OLS4000 фирмы Olympus. Кроме того проводили EBSD-анализ микроструктуры образцов до и после испытаний. Исследование микроструктуры разрушенных образцов осуществляли на поперечных шлифах вблизи поверхности излома.

Результаты и обсуждение

После вакуумного отжига микроструктура стали представлена ферритными и перлитными зёрнами (рис. 1) со средним размером зерна феррита 30 ± 17 мкм. Испытание такой стали на воздухе при комнатной температуре приводило к полностью вязкому разрушению с образованием ямочного излома.

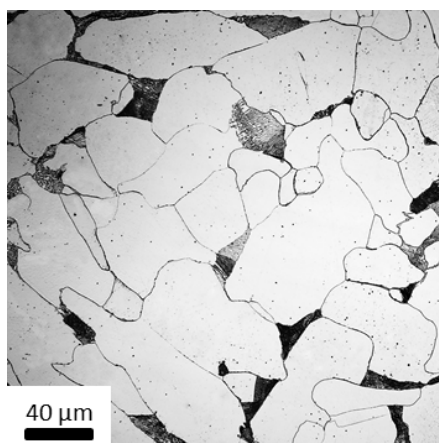


Рис. 1. Микроструктура стали S235JR после вакуумного отжига

После испытания в жидком азоте излом образцов полностью хрупкий и состоит из классических фасеток скола (рис. 2а), поверхность которых декорирована типичным речным узором (рис. 2б). Как следует из трехмерных изображений, полученных методом КЛСМ, на поверхности разрушения данных образцов имеется большое количество острых стыков фасеток (рис. 3а). Из-за этого, когда в поле зрения находится несколько фасеток, поверхность разрушения выглядит сильно неровной и угловатой. Сами же отдельные фасетки практически плоские, поскольку высота ступенек речного узора, в основном, незначительна по отношению к размеру фасетки. Многие фасетки расположены друг к другу под углами близкими к 90° . Имея границу раздела в виде прямой линии, такие фасетки выглядят как грани куба и, по-видимому, относятся к одному и тому же кристаллу, разрушенному с образованием двух и более фасеток. Это также, очевидно, следует из изображения на рис. 4а, полученного методом EBSD. На данной IPF карте (карта точек ивертированной полюсной фигуры) видно, что образование поверхности разрушения происходило путем роста прямолинейных транскристаллитных трещин. При переходе через границу зерна такие трещины всегда меняют свое направление. В то же время внутри зерна они растут либо в одном направлении, либо меняют его на 90° . Поэтому на поверхности разрушения наблюдаются зерна, срезанные двумя гранями, расположенными друг к другу под прямым углом. Действительно, известно, что скол в ОЦК металлах происходит, преимущественно, вдоль кристаллографических плоскостей (100) [11], являющихся гранями кубической решетки. Таким образом, данный механизм хорошо подтверждается в данной работе методами КЛСМ и EBSD анализа.

В изломе наводороженного образца присутствуют участки двух типов: 1) вязкий ямочный рельеф аналогичный поверхности разрушения исходного образца и 2) дефекты «рыбий глаз» - области хрупкого разрушения округлой формы с морфологией КС (рис. 2в). В литературе отмечено, что в отличие от фасеток скола, террасы КС, во-первых, не содержат следов, указывающих путь распространения трещины, во-вторых, не видно, где они пересекают границы зерен [11]. Однако фасетки КС в пределах дефектов «рыбий глаз», обнаруженные в данной работе, не имеют таких особенностей. Также как и на фасетках скола, на их поверхности присутствует четко выраженный речной узор, линии которого расходятся в радиальном направлении из центра «рыбьего глаза», где находится очаг разрушения (обычно это крупное неметаллическое включение или полость, оставшаяся от него). Кроме того, фасетки КС в данном случае, как правило, имеют четкие гра-

ницы. При этом размер и форма фасеток, примерно, совпадает с размером зерен феррита (рис. 2з).

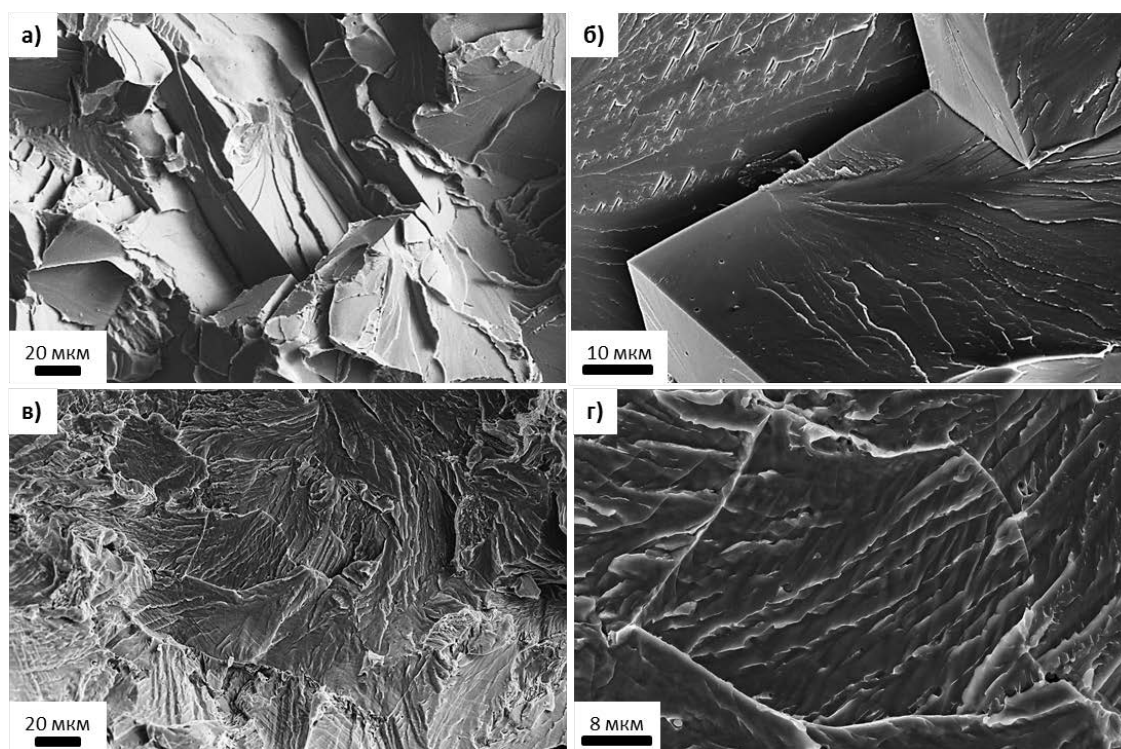


Рис. 2. Поверхность разрушения образцов, испытанных при температуре жидкого азота – (а, б) и при комнатной температуре, после наводороживания (в, г). СЭМ, увеличение: а, в – $\times 600$, б – $\times 1500$, г – $\times 2200$

Несмотря на некоторые схожие черты, фасетки КС, тем не менее, имеют ряд существенных отличий и от фасеток низкотемпературного скола. В масштабе одной фасетки, рельеф поверхности КС гораздо более развитый. Речной узор имеет более сложную конфигурацию – он состоит из нескольких кластеров линий (ступенек или гребней), таких, что внутри кластера линии параллельны друг другу, но пересекаются с линиями из других кластеров. Края ступенек речного узора, как правило, декорированы гребнями отрыва, указывая на существенную роль пластической деформации в механизме разрушения. В целом же, когда рассматривается область, содержащая несколько фасеток, поверхность КС, наоборот, более плоская. Ее шероховатость ($R_a = 5,1$ мкм) в 3 раза меньше, чем у низкотемпературного скола ($R_a = 15,6$ мкм).

Это связано, главным образом, с тем, что на поверхности КС отсутствуют острые стыки фасеток. Фактически при переходе через границу зерна трещина практически не отклоняется от основного направления. Это хорошо видно на изображении на рис. 4б, полученном с помощью метода EBSD. Как видно, путь распространения трещины мало зависит от ориентации зерен, но при этом может сильно петлять внутри зерна. На рис. 4б также видно, что микроструктура под поверхностью разрушения наводороженного образца сильно деформирована. Действительно, пластическая деформация могла вызвать разворот зерен и привести к уменьшению разориентировки фасеток. Однако данные EBSD анализа показывают, что, несмотря на достаточно сильные искажения в структуре, средний угол разориентировки зерен под поверхностью наводороженного образца уменьшился всего на 2 градуса по сравнению с исходным состоянием (с 39 до 37°). Очевидно,

такой незначительный разворот зерен не мог так сильно повлиять на разориентировку фасеток.

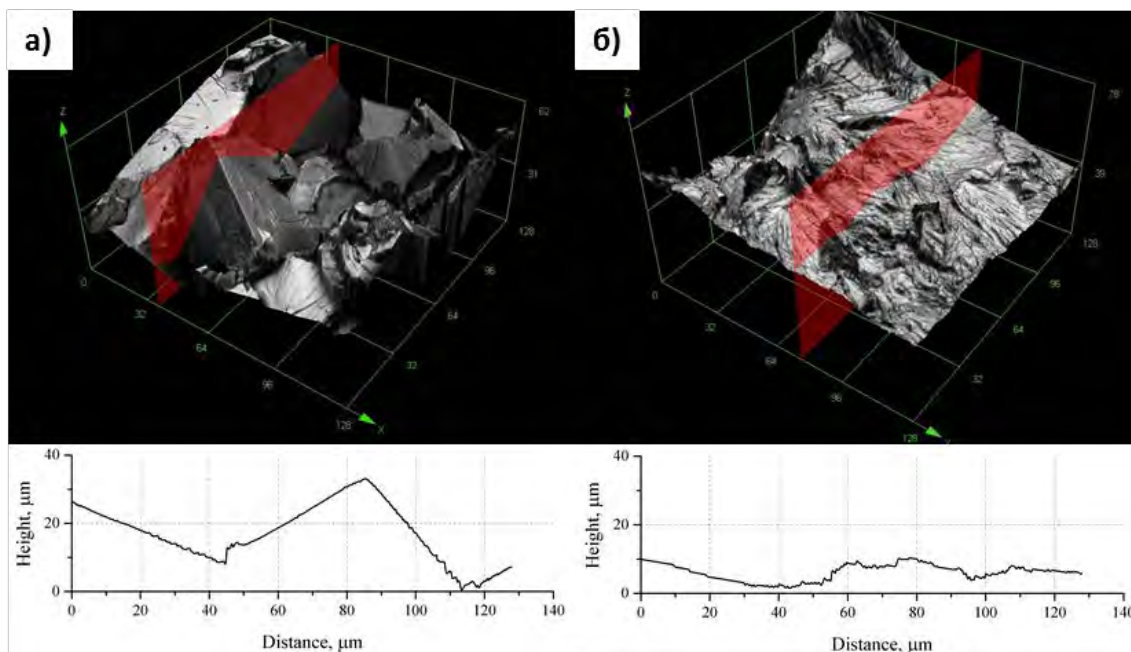


Рис. 3. Поверхность разрушения образцов, испытанных при температуре жидкого азота (а) и при комнатной температуре, после наводороживания (б). КЛСМ, увеличение: $\times 1000$. Внизу приведены профили для секущих плоскостей, показанных на рисунках сверху.

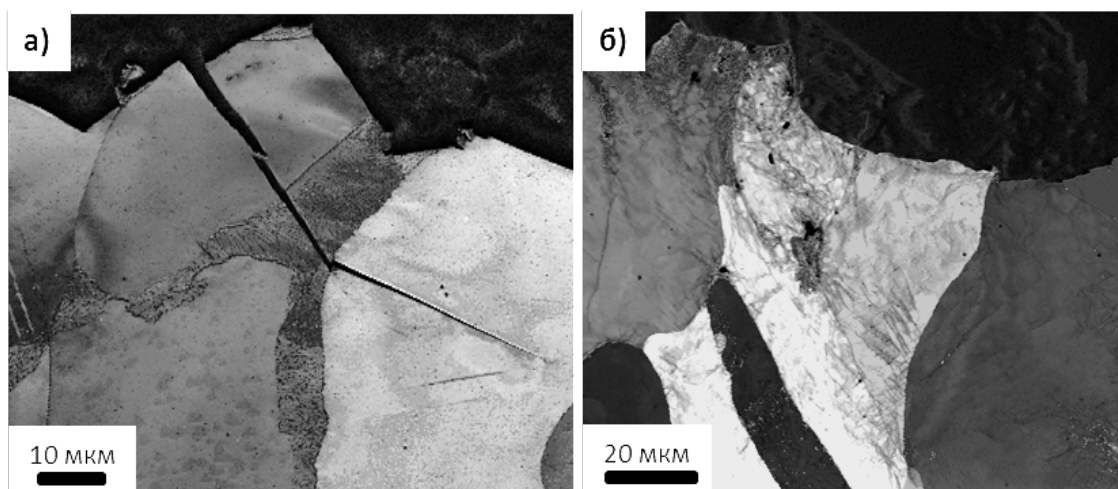


Рис. 4. EBSD карты, снятые на поперечном шлифе в области, непосредственно под поверхностью разрушения образцов, испытанных при температуре жидкого азота (а) и при комнатной температуре, после наводороживания (б)

Заключение

Таким образом, поверхность разрушения КС в наводороженной ферритной стали имеет ряд существенных отличий, как от низкотемпературного скола, так и от КС, не связанного с ВХ. В отличие от чистого скола: 1) трещина в присутствии водорода может не отклоняться от основного направления при пересечении границ зерен; 2) ее рост сопровождается гораздо более интенсивной пластической деформацией; 3) поверхность фасеток КС не плоская, а искривленная; 4) речной узор таких фасеток более сложный и включает, в том числе, пересекающиеся сту-

пени и гребни отрыва. В отличие от классических фасеток КС: 1) размер и форма фасеток КС в наводороженном образце совпадает с размером и формой ферритных зерен стали; 2) такие фасетки имеют четкие границы; 3) на их поверхности наблюдается ярко выраженный речной узор, линии которого в среднем ориентированы в направлении распространения трещины. Происходит ли рост трещин в присутствии водорода вдоль каких-либо конкретных кристаллографических плоскостей, пока не ясно. Однако, если это так, то очевидно, что эти плоскости отличаются от тех, вдоль которых происходит низкотемпературный скол. Подробно механизм формирования фасеток КС в процессе роста трещин «рыбий глаз» будет рассмотрен в наших дальнейших работах.

Выводы

1. Поверхность разрушения квази-скола в охрупченной водородом ферритной стали имеет ряд характерных особенностей, наличие которых не позволяет отнести ее ни к одному известному типу разрушения.
2. Механизм распространения трещины по механизму квази-скола в наводороженной ферритной стали существенно отличается механизма скола и квази-скола, не связанного с водородной хрупкостью.
3. Конфокальная лазерная сканирующая микроскопия позволяет получать уникальную информацию о рельефе поверхности разрушения и является эффективным методом фрактографического анализа.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-02-31052

Список литературы

1. Lynch S.P. Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms // Corros. Rev. 2012. Vol. 30, No. 3-4. 63–133 pp.
2. Карпенко Г.В., Крипьякевич Р.И. Влияние водорода на свойства стали. М: Металлургиздат, 1962. 196 с.
3. Wang S. et al. Hydrogen-induced intergranular failure of iron // Acta Mater., 2014. Vol. 69. 275–282 pp.
4. Martin M.L. et al. On the formation and nature of quasi-cleavage fracture surfaces in hydrogen embrittled steels // Acta Mater. 2011. Vol. 59, No. 4. 1601–1606 pp.
5. Koyama M. et al. Hydrogen-assisted quasi-cleavage fracture in a single crystalline type 316 austenitic stainless steel // Corros. Sci. 2013. Vol. 75. 345–353 pp.
6. Nagao A. et al. Interpretation of Hydrogen-induced Fracture Surface Morphologies for Lath Martensitic Steel // Procedia Mater. Sci. 2014. Vol. 3. 1700–1705 pp.
7. Nakasato F., Bernstein I. Crystallographic and fractographic studies of hydrogen-induced cracking in purified iron and iron-silicon alloys // Metall. Mater. Trans. A. 1978. Vol. 9, No. 9. 1317–1326 pp.
8. Merson E., Vinogradov A., Merson D.L. Application of acoustic emission method for investigation of hydrogen embrittlement mechanism in the low-carbon steel // J. Alloys Compd. 2015. Vol. 645, S460–S463 pp.
9. Hovis D.B., Heuer A.H. The use of laser scanning confocal microscopy (LSCM) in materials science. // J. Microsc. 2010. Vol. 240, No. 3. 173–180 pp.
10. Клевцов Г.В., Мерсон Е.Д. О возможности использования конфокального лазерного сканирующего микроскопа для исследования микрорельефа поверхности разрушения металлических материалов // Фундаментальные исследования. 2012. № 11(5). Р. 1185–1188.
11. Штремель М.А. Разрушение Книга 2. М: Изд. Дом МИСиС, 2015. 976 р.

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ НАВОДОРОЖИВАНИЯ НА ПОВЕДЕНИЕ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ ПРИ ОДНООСНОМ РАСТЯЖЕНИИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

Полуянов В.А., Мерсон Е.Д., Мерсон Д.Л., Виноградов А.Ю.

Тольяттинский Государственный университет, г Тольятти, Россия

vitaliy.poluyanov@gmail.com

Введение

Ежегодно многие промышленные объекты и детали машин выходят из строя по причине водородной хрупкости (ВХ) [1]. Растворяясь в металле, водород способствует зарождению и росту микротрещин [2]. Для полного предотвращения ВХ необходимо, либо исключить возможность контакта того или иного объекта с водородосодержащей средой, что на практике, зачастую, невозможно, либо использовать дорогостоящие материалы невосприимчивые к данному виду хрупкости. Из соображений экономической целесообразности последний вариант также не всегда применим. Таким образом, если полностью обезопасить объект от ВХ невозможно, то для предотвращения его внезапного разрушения существует необходимость диагностики его состояния в процессе эксплуатации. Такой подход, в частности, актуален для магистральных трубопроводов и другого оборудования нефтяной, химической и газовой промышленности, эксплуатирующегося в условиях контакта с водородосодержащими средами. Эффективным инструментом для решения рассматриваемой задачи является метод акустической эмиссии (АЭ). С его помощью можно в реальном времени отслеживать эволюцию многих физических процессов, протекающих внутри материала, таких как: дислокационное скольжение, двойникование, растрескивание и т.д. [3]. Показано, что водородное растрескивание также может вызывать интенсивную АЭ [4, 5]. Однако данное утверждение относится, в основном, к высокопрочным сталям. В то же время в вязких низкоуглеродистых сталях, которые, в частности, широко используются в нефтегазовой отрасли, поведение АЭ при ВХ неоднозначно. Во-первых, известно, что если регистрация АЭ происходит непосредственно в процессе наводороживания, то существенный вклад в АЭ могут вносить различные сопутствующие процессы, несвязанные напрямую с ВХ [6,7]. К ним относятся: выделение газа, образование сульфидных пленок и др. Во-вторых, имеются противоречивые результаты касательно влияния ВХ на поведение АЭ и в тех случаях, когда механические испытания образцов происходили после окончания наводороживания. Так, разными исследователями было показано, что в результате охрупчивания наводороженных низкоуглеродистых сталей, уровень АЭ может уменьшаться [8,9] или, вообще, не изменяться [10]. Таким образом, для выяснения особенностей АЭ при ВХ вязких сталей требуются дополнительные исследования. Кроме того, до настоящего момента, подробно не изучалось влияние степени наводороживания на поведение АЭ в низкоуглеродистых сталях. *В связи с этим, целью настоящей работы было установить поведение акустической эмиссии в низкоуглеродистой стали в зависимости от степени ее наводороживания.*

Методика

Образцы для испытаний на одноосное растяжение с размером рабочей части 4x15 мм, были вырезаны электроискровым методом вдоль направления прокатки из горячекатаного листа низкоуглеродистой стали марки S235JR толщиной 2,5 мм. Химический состав стали приведен в таблице 1. Все образцы подвергались шлифовке

при помощи наждачной бумаги до номера 2500 и затем вакуумному отжигу при 950 °С в течение 30 мин с последующим охлаждением с печью.

Таблица 1. Химический состав стали марки S235JR

Массовая доля элементов, %														
Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al	Cu	Nb	Ti	V	W	Mo
Основа	0,134	0,01	0,43	0,013	0,009	0,04	0,03	0,023	0,056	0,004	0,003	0,004	0,010	0,002

Наводороживание образцов производили, непосредственно перед испытанием на растяжение, в специальной установке, в 5% растворе $H_2SO_4 + 1,5\text{г/л}$ тиомочевины (стимулятор наводороживания) при различных плотностях тока i в диапазоне от 20 до 600 мА/см^2 при постоянном времени наводороживания – 1 час. Испытания на одноосное растяжение с одновременной регистрацией АЭ проводили на универсальной разрывной машине H50KT, Tinius Olsen при скорости деформирования 5 мм/мин .

Для регистрации АЭ на образец через консистентную смазку при помощи струбины крепили мультirezонансный пьезоэлектрический преобразователь (датчик АЭ) AE-900S-WB фирмы NF Electronics. Поток записи АЭ от начала и до конца эксперимента вели беспороговым методом в программе AEWin фирмы Physical Acoustic Corporation (PAC). Сигнал с датчика поступал на предусилитель 2/4/6 (PAC) с установленным коэффициентом усиления +60 дБ. После чего, при помощи 18-битной платы АЦП PCI-2 (PAC) осуществлялась оцифровка АЭ сигнала с частотой дискретизации 5 МГц, его дополнительное усиление на 6 дБ и частотная фильтрация с полосой пропускания 1–2000 кГц.

Полученные, таким образом, файлы («стримы»), содержащие потоковый сигнал АЭ, далее обрабатывались с помощью специального программного обеспечения, разработанного в лаборатории «физика прочности и интеллектуальные диагностические системы» ТГУ [11]. В ходе обработки стрим разбивался на отдельные короткие участки равной длины (≈ 2 мс) – фреймы. Для каждого фрейма осуществлялось быстрое преобразование Фурье и вычислялась кривая спектральной плотности (КСП), из которой затем получали значения энергии E (площадь под КСП) и медианной частоты f_m .

Анализ изломов образцов производили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Sigma, Zeiss.

Результаты

Насыщение стали водородом во всем диапазоне плотностей тока приводит к нелинейному уменьшению относительного удлинения δ образцов (рис. 1а). При низких плотностях тока это происходит, в основном, за счет сокращения участка локализованной деформации и длины площадки текучести, а при высоких i (выше 120 мА/см^2) наблюдается также уменьшение равномерного удлинения δ_r и предела текучести σ_t . Кроме того начиная со $i=120$ мА/см^2 на поверхности металла происходит резкое увеличение количества и размера вздутий (блистеров). При $i=160$ мА/см^2 длина участка локализованной деформации достигает минимума и при дальнейшем увеличении плотности тока больше не изменяется. Вместо этого начинает снижаться предел прочности σ_b . При $i=400$ мА/см^2 площадка текучести практически полностью исчезает, а падение всех остальных механических характеристик прекращается. Количество блистеров на поверхности при данной плотности тока также достигает максимума и больше не меняется. Причины такого поведения механических свойств, будут подробно рассмотрены в отдельной работе.

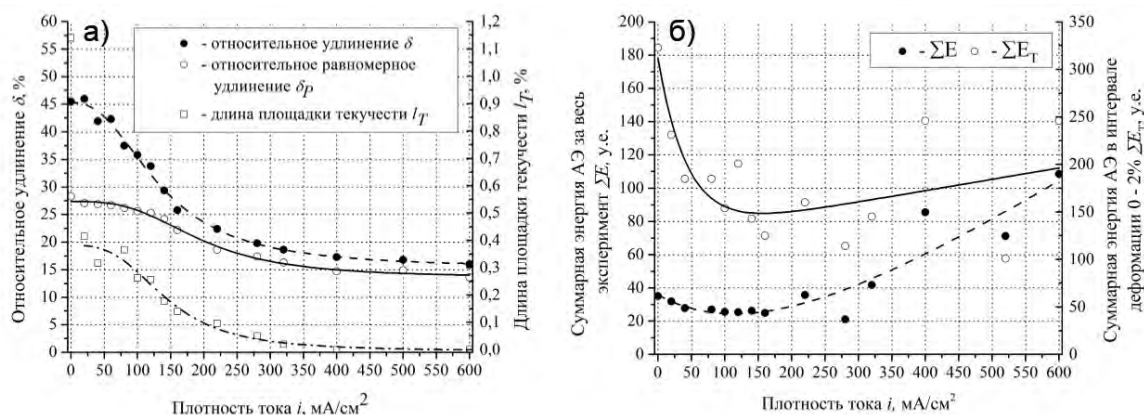


Рис.1. Влияние плотности тока наводороживания на механические свойства (а) и параметры акустической эмиссии (б) в отожженной низкоуглеродистой стали.

В результате наводороживания в изломах образцов появляются светлые эллипсообразные участки хрупкого разрушения с морфологией квази-скола – т.н. дефекты «рыбий глаз» (рис. 2). Их количество растет, примерно, пропорционально увеличению плотности тока наводороживания. В работе [10] было показано, что рост трещин, приводящих к образованию данных дефектов, происходит непосредственно в процессе пластической деформации образца.

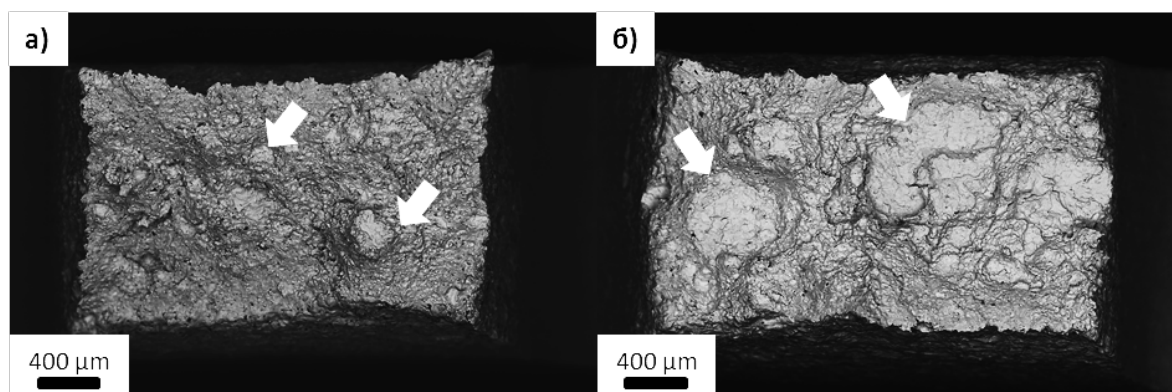


Рис.2. Изломы образцов наводороженных при $i = 20$ (а) и 80 (б) mA/cm². Стрелками указаны дефекты «рыбий глаз»

Поведение АЭ в процессе растяжения образцов, не подвергавшихся наводороживанию, является типичным для низкоуглеродистой отожженной стали при таком виде испытаний. В области площадки текучести наблюдается хорошо выраженный пик энергии АЭ (рис. 3а). С началом стадии деформационного упрочнения уровень АЭ падает и далее продолжает постепенно снижаться. Только перед самым разрушением энергия АЭ снова начинает расти и в момент разрыва образца достигает максимума. В процессе всего испытания наблюдается, как непрерывная АЭ, выраженная в повышенном, относительно исходного шума, фоне сигнала, так и дискретная – отдельные импульсы АЭ. Непрерывная АЭ, очевидно, связана с процессом пластической деформации металла. Дискретные импульсы могут быть вызваны, например, растрескиванием пластин цементита в перлите или неметаллических включений.

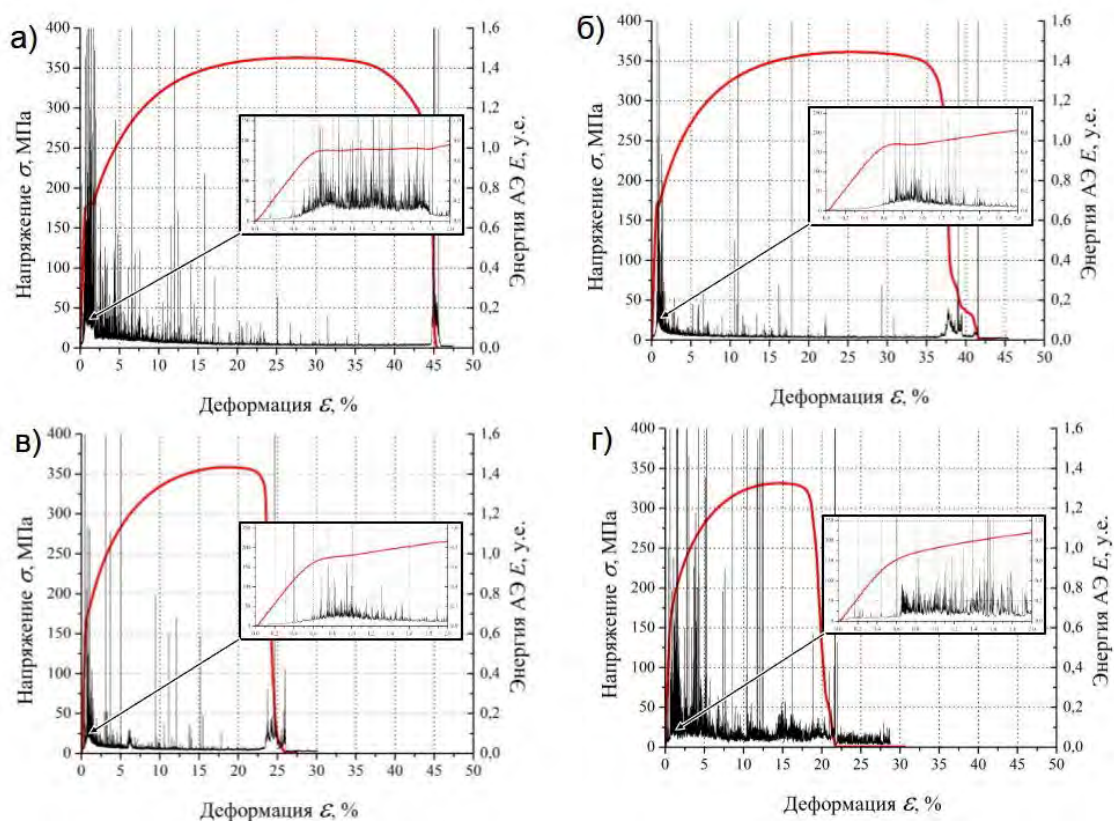


Рис. 3. Диаграммы растяжения и изменения энергии АЭ для образца до (а) и после наводороживания при $i = 100$ (б), 220 (в) и 400 (г) МА/см^2

В результате наводороживания при низких плотностях тока (от 0 до 160 МА/см^2) наблюдаются только количественные изменения АЭ. Так, происходит уменьшение суммарной энергии ΣE_t и высоты пика АЭ в области площадки текучести (от 0 до 2% деформации) (рис. 1б и 3б). По всей видимости, это связано с сокращением площадки текучести на данном участке. Суммарная энергия АЭ накопленная за весь эксперимент и приведенная к относительному удлинению образца ΣE уменьшается в интервале i от 0 до 120 МА/см^2 , после чего наблюдается пологий участок до 220 МА/см^2 . В интервале от 220 до 600 МА/см^2 ΣE растет, а значения ΣE_t имеют большой разброс. В этой области плотностей тока на диаграммах $E-\epsilon$ наблюдаются качественные изменения: в процессе испытания появляются дополнительные пики АЭ (рис. 3в). Причем при 400 МА/см^2 от начала и до конца эксперимента, спада интенсивности АЭ, фактически, не наблюдается (рис. 3г). Важно отметить, что в этой области плотностей тока, еще до начала испытания (когда датчик АЭ закреплен на образце, но движение траверсы разрывной машины еще не началось) начинается импульсная АЭ. Она резко интенсифицируется с началом растяжения и продолжается, даже после разрыва образца.

Обсуждение

В результате проведенного исследования были обнаружены следующие основные особенности изменения АЭ при увеличении степени охрупчивания низкоуглеродистой стали: 1) энергия АЭ в области площадки текучести уменьшается, 2) суммарная энергия АЭ сначала уменьшается, а затем начинает возрастать, 3) в области плотностей тока, где суммарная энергия АЭ возрастает, сигналы АЭ наблюдаются как до начала эксперимента, так и после его окончания. Поскольку, хорошо извест-

но, что деформация Людерса является причиной возникновения пика АЭ в области площадки текучести, то первая, отмеченная выше, особенность, очевидно, связана с сокращением длины площадки и уменьшением предела текучести в результате наводороживания. Причины такого влияния водорода на площадку и предел текучести до конца не ясны. Это может быть связано, как с возникновением трещин в стали (блистеров) в процессе наводороживания и, соответственно, уменьшением «живого» сечения образца, так и с увеличением плотности подвижных дислокаций под действием водорода. Возможность последнего эффекта активно обсуждается в теории «HELP» [2]. Вторая же особенность, по всей видимости, обусловлена выходом водорода из образца. Например, сигналы АЭ могут быть вызваны пузырением смазки под датчиком АЭ, или выходом струи газа из лопающихся блистеров на поверхности образца. В ходе экспериментов было замечено, что если сразу после наводороживания образец опустить в какую-либо жидкость, например в CCl_4 , то из образца начинают выделяться пузырьки газа – водорода. С повышением степени наводороживания поток водорода из стали увеличивается. Поэтому при низких плотностях тока, сигналы АЭ от выхода водорода, по-видимому, находятся ниже уровня шума, а при высоких i дают существенный вклад в суммарную энергию АЭ и наблюдаются даже до начала и после окончания растяжения. Кроме того, известно, что в процессе пластической деформации выход водорода значительно усиливается, поэтому АЭ в сильно наводороженных образцах также существенно интенсифицируется с началом пластической деформации.

Таким образом, параболический вид кривой изменения энергии АЭ от степени наводороживания объясняется действием двух конкурирующих процессов: 1) уменьшением энергии АЭ, вследствие сокращения длины площадки и уменьшения предела текучести стали и 2) увеличением энергии АЭ, вследствие интенсификации выхода водорода из стали.

Основной причиной снижения пластичности наводороженной стали является рост трещин под действием водорода, приводящих в результате к появлению в изломе дефектов «рыбий глаз». Они наблюдаются в изломе даже при самой низкой плотности тока. Однако никаких качественных изменений поведения АЭ в связи с этим обнаружено не было. Интенсификация АЭ происходит, только при гораздо более высокой степени наводороживания. Данный результат свидетельствует о том, что рост таких трещин не вызывает высокоэнергетичной АЭ, на подобие той, что наблюдается, например при межзеренном разрушении [5]. Природа данного явления подробно обсуждалась в другой работе [10].

Выводы

1. Степень электролитического наводороживания отожженной низкоуглеродистой стали оказывает существенное влияние на поведение акустической эмиссии в процессе одноосного растяжения образцов данной стали.
2. Увеличение степени наводороживания приводит к сокращению длины площадки и понижению предела текучести низкоуглеродистой стали, что вызывает уменьшение суммарной энергии акустической эмиссии, зарегистрированной в области от 0 до 2% деформации.
3. Увеличение степени наводороживания приводит к повышению суммарной энергии акустической эмиссии, зарегистрированной за весь эксперимент, вследствие интенсификации выхода водорода из образца.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-02-31052

Список литературы

1. Louthan M.R. Hydrogen Embrittlement of Metals: A Primer for the Failure Analyst // J. Fail. Anal. Prev. 2008. Vol. 8, No 3. 289–307 pp.
2. Lynch S.P. Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms // Corros. Rev. 2012. Vol. 30, No 3-4. 63–133 pp.
3. Мерсон Д.Л. Применение метода акустической эмиссии в физическом материаловедении / Перспективные материалы / под ред. Мерсон Д.Л. ТГУ, МИСиС, 2006. с. 417–456.
4. Bhattacharya A.K., Parida N., Gope P.C. Monitoring hydrogen embrittlement cracking using acoustic emission technique // J. Mater. Sci. 1992. Vol. 27, No 6. 1421–1427 pp.
5. Merson E.D. et al. Effect of strain rate on acoustic emission during hydrogen assisted cracking in high carbon steel // Mater. Sci. Eng. A. 2012. Vol. 550, No 0. 408–417 pp.
6. Tsai S.Y., Shih H.C. Correlation between acoustic emission signals and hydrogen permeation in high strength, low alloy steel cracking in wet H₂S // J. Electrochem. Soc., 1998. Vol. 145, No 6. 1968–1976 pp.
7. Merson D. et al. Acoustic Emission during Hydrogen Charging of a Pipeline Steel // ISIJ Int. 2011. Vol. 51, No 10. 1682–1687 pp.
8. Мерсон Д.Л., Разуваев А.А., Тетюева Т.В. Влияние наводороживания статически напряженных трубных сталей на их механические свойства и акустическую эмиссию // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. 2000. Vol. 5, No 2-3. 365–367 pp.
9. Забильский В.В., Ильина С.Г. Влияние водорода на акустическую эмиссию и характеристики трещиностойкости высокоуглеродистой стали // ФММ. 2000. Vol. 6, No 90. 105–107 pp.
10. Merson E., Vinogradov A., Merson D.L. Application of acoustic emission method for investigation of hydrogen embrittlement mechanism in the low-carbon steel // J. Alloys Compd. 2015. Vol. 645, No 0. S460–S463 pp.
11. Pomponi E., Vinogradov A. A real-time approach to acoustic emission clustering // Mech. Syst. Signal Process. 2013. Vol. 40, No 2. 791–804 pp.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ Mg–Zn–Ca ПОСЛЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ

Васильев Е.В.

*Научно-исследовательский институт прогрессивных технологий,
Тольятти, Россия
avellko@yandex.ru*

Введение

В хирургической практике лечения переломов для создания временных конструкций преимущественно используются имплантаты из титановых сплавов или нержавеющей стали. Обладая достаточной механической прочностью, конструкции из указанных материалов могут отрицательно влиять как на костную ткань, так и на организм человека, из-за наличия в составе сплавов токсичных для организма элементов (например, никеля в нержавеющей стали X16H15M3 или алюминия в сплаве Ti-6Al-4V). Негативным является и то, что после консолидации перелома необходимо повторное оперативное вмешательство по удалению металлоконструкции. Таким образом, и тот, и другой материал не обладают удовлетворительной биосовместимостью и резорбируемостью. В связи с этим все большее внимание привлекает магний

и его сплавы, обладающие высочайшей структурной эффективностью: идеальным отношением прочности к плотности при очень хорошей биосовместимости. Магний является уникальным материалом для медицинского применения еще и потому, что он способен постепенно рассасываться, но при этом обеспечивать заданный уровень механических характеристик в течение всего периода остеосинтеза [1,2]. Масштабные исследования по применению магниевых сплавов в медицине начались в 90-х годах XX столетия на фоне развития новых технологий и появления новых сплавов [3-5].

В настоящем исследовании в качестве легирующих элементов выбраны кальций и цинк, т.к. система Mg–Zn–Ca является одной из наиболее перспективных для производства биорезорбируемых имплантатов. Действительно, легирование Zn и Ca не только улучшает твердость магниевых сплавов и, тем самым, обеспечивает необходимую поддержку поврежденной ткани/кости [6-9], но эти элементы являются еще и нетоксичными (могут быть даже полезными) для человеческого организма. Цинк служит одним из наиболее распространенных диетологических компонентов и кофактором для специфических ферментов в костной ткани [10]. Кальций также является важнейшим элементом в человеческом организме и основным компонентом в человеческой кости [6]. Кроме того, Zn является эффективной добавкой для улучшения прочности и пластичности магниевых сплавов [11].

Механические свойства литых магниевых сплавов могут быть значительно улучшены путем термомеханической обработки. Традиционными методами деформационной обработки промышленных полуфабрикатов являются: экструзия, прокатка, горячее прессование, и т.д. В последнее время активно развиваются многочисленные методы интенсивной пластической деформации (severe plastic deformation), при которой возможно внесение очень больших эффективных деформаций в обрабатываемую заготовку и реализация механизмов динамической рекристаллизации. С помощью этих методов достигают глубоких структурных изменений, формирования мелкозернистой равноосной рекристаллизованной структуры, сильного измельчения фазовых компонент и модификации текстуры. Равноканальное угловое прессование (РКУП) и всесторонняя изотермическая ковка относятся к числу наиболее популярных методов этой группы [12-15].

В настоящей работе исследовалось влияние горячей деформации методом РКУП на структуру и механическое поведение сплавов Mg–4Zn–0,16Ca и Mg–4Zn–0,56Ca.

Методика проведения исследований

Магниевые сплавы получались из перемешиваемого расплава в защитной атмосфере SF₆+CO₂ методом литья в песочные формы. Химический состав сплавов приведен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав исследованных сплавов

Сплав	Содержание химических элементов, масс. %								
	Mg	Zn	Ca	Al	Si	Fe	Ni	Cu	Ti
Mg-4Zn-0,16Ca	96,0	4,30	0,16	0,004	0,005	0,009	0,0007	0,0008	0,019
Mg-4Zn-0,56Ca	95,8	4,05	0,56	0,003	0,001	0,009	0,0012	0,0011	0,003

Гомогенизирующий отжиг слитков проводили при 330 °С в течение 10 часов. Температура и режим обработки были выбраны на основе диаграммы состояния Mg–Zn и литературных данных, относящихся к данной категории сплавов [11]. РКУП проводили за один проход в оснастке с углом пересечения каналов 120° при температуре 320 °С со скоростью 1÷10 мм/мин на образцах диаметром 40 мм после предварительного прогрева заготовки при температуре прессования в течение 1 часа. Для металлографических исследований и электронной микроскопии образцы шлифовали вручную на шкурках Grit 400 – 2500 под проточной водой, а затем полировали на шлифовально-полировальном станке StruersTegraPol-11 с использованием полировальных тканей и алмазных суспензий на спиртовой основе с размерами частиц 3 и 1 мкм до получения зеркального блеска поверхности. После полировки, образцы промывали в изопропиловом спирте и обезжировали в течение 3-5 минут в ультразвуковой ванне. Анализ микроструктуры проводили на оптическом микроскопе Axiovert 40 MAT и сканирующем электронном микроскопе Zeiss Sigma.

Для выявления структуры сплавов в оптической микроскопии использовался травитель следующего состава: 2 г пикриновой кислоты, 5 мл уксусной кислоты, 10 мл дистиллированной воды, 200 мл этанола.

Испытания на одноосное растяжение проводили на электромеханической машине Kammrath&Weiss со скоростью деформации 0,001с⁻¹ при комнатной температуре.

Результаты исследований

Как можно видеть из рис. 1а и б, микроструктура литых сплавов состоит из зерен α -Mg, сферических частиц и сетки вторичных фаз вдоль границ зерен (рис. 2). Глобулярные частицы размером 1÷10 мкм (со средним размером порядка 5 мкм), как правило, образованы смешанной композицией α -Mg + MgZn [16]. Увеличение содержание кальция ведет к увеличению объемной доли вторичных фаз, причем особенно заметно увеличивается доля сферической фазы, что связано, видимо, с тем, что границы зерен быстрее декорируются вторичными фазами.

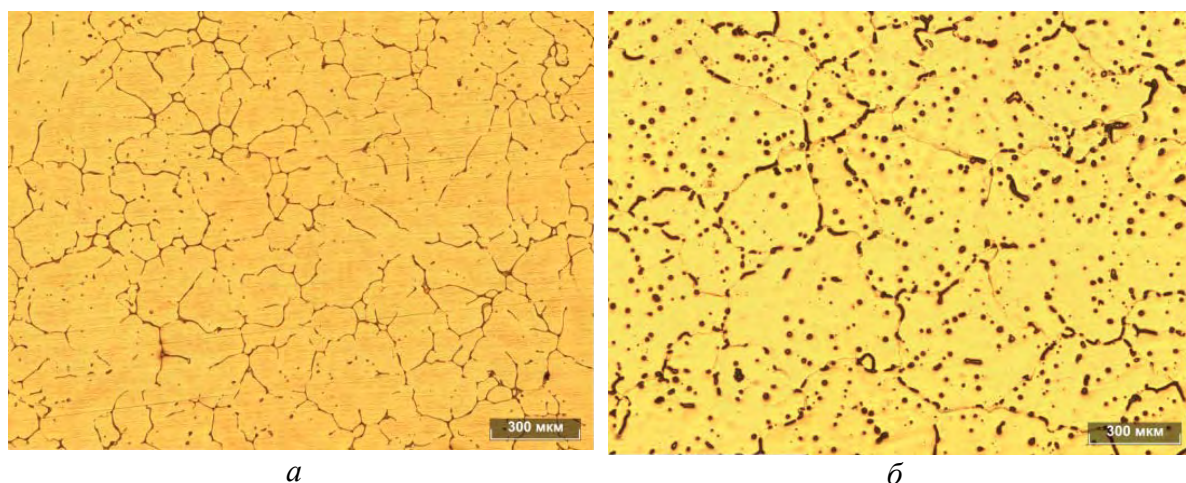


Рис.1. Микроструктура сплавов в литом состоянии:
а – Mg–4Zn–0,16Ca, б – Mg–4Zn–0,56Ca

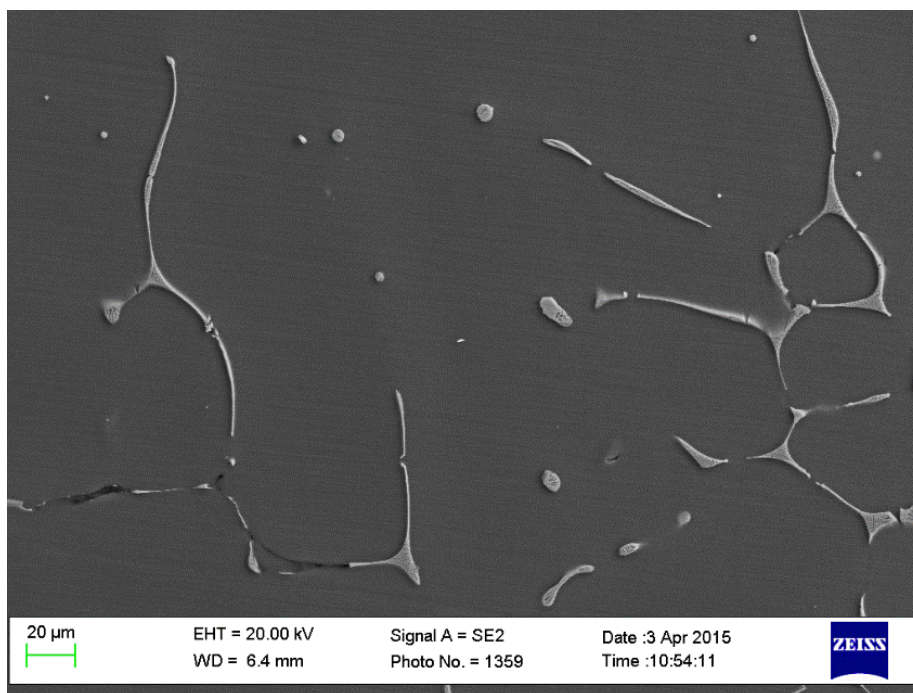


Рис.2. Морфология избыточных фаз в структуре сплава Mg-4Zn-0,16Ca

После «горячего» РКУП, микроструктура сплавов ожидаемо изменяется в сторону измельчения зерна (рис. 3). Так же ожидаемо и то, что после всего одного прохода, даже при относительно высокой гомологической температуре деформации, не удастся получить однородную рекристаллизованную микроструктуру. Полученная микроструктура бимодальна и в ней, наряду с относительно мелкими зернами присутствуют крупные не рекристаллизованные зерна. Наличие такой бимодальной структуры часто является важным фактором повышения прочности и пластичности материалов, в особенности мелкозернистых [17]. Очевидный композитный эффект такой микроструктуры состоит в том, что высокая прочность обеспечивается большой объемной долей малых зерен, а пластичность поддерживается за счет крупных зерен. В то же время сплав Mg-4Zn-0,16Ca имеет значительную неоднородность структуры, что, несомненно, должно отразиться на уровне механических свойств.

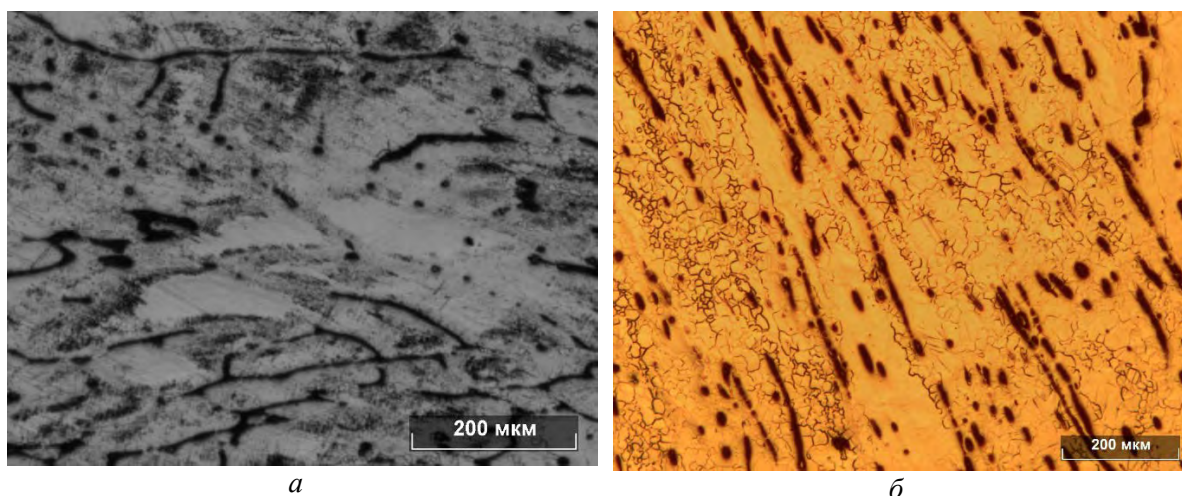


Рис. 3. Микроструктура сплавов после РКУП:
а – Mg-4Zn-0,16Ca, б – Mg-4Zn-0,56Ca после РКУП

На рис. 4 приведены диаграммы растяжения исследуемых сплавов. Сплав Mg-4Zn-0,16Ca, хотя и обладает большей прочностью, чем чистый магний, тем не менее, не показал привлекательных свойств. Его прочность и пластичность в литом состоянии типичны для аналогичных сплавов, известных в литературе [18]. В деформированном состоянии его свойства улучшились незначительно, что, по всей видимости, связано с особенностями влияния вторичных фаз, а, возможно, дефектов литья, на деформационную обработку. Тем не менее, уже после одного прохода «горячего» РКУП при той же процедуре удалось существенно упрочнить и одновременно «пластифицировать» сплав Mg-4Zn-0,56Ca, достигнув 30% относительного удлинения ε_f при значениях предела текучести $\sigma_{0,2} = 120$ МПа и предела прочности $\sigma_{UTS} = 276$ МПа, соответственно. Эти значения значительно превышают аналогичные характеристики не только многих композиций Mg-Zn-Ca в литом состоянии, но и лучше, чем у высокопрочных экструдированных высокочистых сплавов Mg-1Zn-0,3Ca (ZX10) [19] ($\sigma_{UTS} = 255$ МПа и $\varepsilon_f = 27\%$), относящимся к лучшим в своем классе на сегодняшний день. При этом, стоит заметить, что сплав имеет хорошие характеристики плавного деформационного упрочнения при растяжении при комнатной температуре, показывающие значительный потенциал данного сплава для дальнейшей деформационной обработки при пониженных температурах с последующим увеличением прочности за счет более полной реализации механизмов деформационного упрочнения, связанного с накоплением дислокаций. Можно предположить, что помимо бимодальности микроструктуры, на хорошие механические свойства полученного сплава оказывает влияние и текстура, сформированная в ходе горячей деформации РКУП. Однако, изучение текстуры представляет самостоятельный интерес и будет проведено в последующих исследованиях.

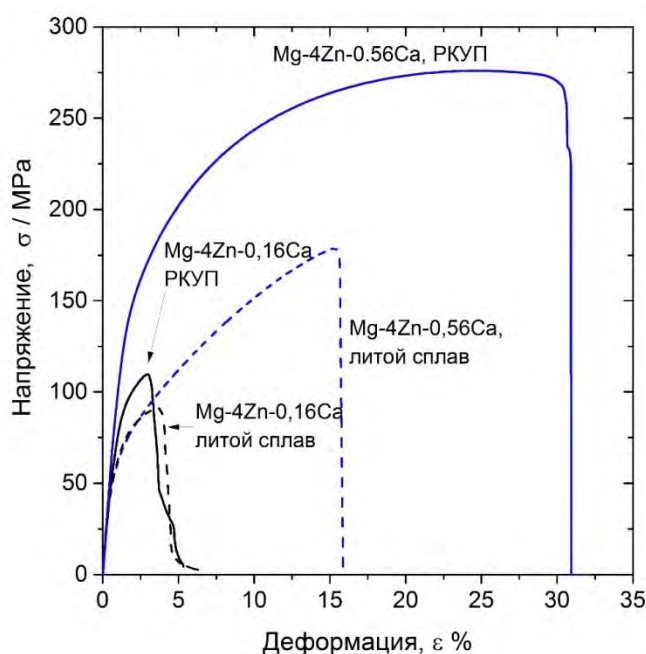


Рис. 4. Кривые растяжения сплавов Mg-4Zn-0,16Ca и Mg-4Zn-0,56Ca в исходном (литом) и горяче-деформированном состоянии после РКУП

Выводы

Исследована микроструктура и механические характеристики сплавов Mg-Zn-Ca – перспективных для применения в качестве биodeградируемых имплантантов, в литом состоянии и после горячей деформации при 320 °С. Горячая деформация

сплава Mg–4Zn–0,56Ca методом равноканального углового прессования уже после одного прохода привела к формированию бимодальной зеренной структуры, обеспечивающей высокий уровень достигнутых механических свойств в испытаниях на растяжение при комнатной температуре: условный предел текучести $\sigma_{0.2} = 120$ МПа и прочности $\sigma_{UTS} = 276$ МПа, относительное удлинение до разрушения $\varepsilon_f = 30\%$. Хороший запас упрочнения при комнатной температуре делает этот сплав перспективным для дальнейшего увеличения свойств за счет дополнительной механической обработки:ковки, прокатки или экструзии при более низких температурах.

Список литературы

1. Staiger M. P. et al. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review //Biomaterials. – 2006. – Т. 27. – №. 9. – С. 1728-1734.
2. Mathieu S. et al. A corrosion study of the main constituent phases of AZ91 magnesium alloys //Corrosion Science. – 2003. – Т. 45. – №. 12. – С. 2741-2755.
3. Li L., Gao J., Wang Y. Evaluation of cyto-toxicity and corrosion behavior of alkali-heat-treated magnesium in simulated body fluid //Surface and Coatings Technology. – 2004. – Т. 185. – №. 1. – С. 92-98.
4. Chen J. et al. Corrosion behavior of AZ91D magnesium alloy in sodium sulfate solution //Materials and Corrosion. – 2006. – Т. 57. – №. 10. – С. 789-793.
5. Witte F. The history of biodegradable magnesium implants: a review //Acta biomaterialia. – 2010. – Т. 6. – №. 5. – С. 1680-1692.
6. Zheng Y. Magnesium Alloys as Degradable Biomaterials. – CRC Press, 2015.
7. Mani G. et al. Coronary stents: a materials perspective //Biomaterials. – 2007. – Т. 28. – №. 9. – С. 1689-1710.
8. Chino Y. et al. Tensile Properties from Room Temperature to 673 K of Mg-0.9 mass% Ca Alloy Containing Lamella Mg₂Ca //Materials Transactions. – 2002. – Т. 43. – №. 10. – С. 2643-2646.
9. Song G. Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys //Corrosion Science. – 2007. – Т. 49. – №. 4. – С. 1696-1701.
10. Tapiero H., Tew K. D. Trace elements in human physiology and pathology: zinc and metallothioneins //Biomedicine & Pharmacotherapy. – 2003. – Т. 57. – №. 9. – С. 399-411.
11. Zhang S. et al. Research on an Mg–Zn alloy as a degradable biomaterial //Acta Biomaterialia. – 2010. – Т. 6. – №. 2. – С. 626-640.
12. Dobatkin S. V. et al. Structure and properties of Mg-Al-Ca alloy after severe plastic deformation //Materials Science Forum. – 2008. – Т. 584. – С. 559-564.
13. Dobatkin S. V. et al. Structure and properties of an Mg-0.3% ca magnesium alloy after multi-axial deformation and equal-channel angular pressing //Russian Metallurgy (Metally). – 2014. – Т. 2014. – №. 11. – С. 911-919.
14. Serebryany V. N. et al. Texture, Microstructure, and Ductility of Mg-Al-Zn Alloy after Equal Channel Angular Pressing //Materials Science Forum. – 2010. – Т. 633. – С. 365-372.
15. Nugmanov D. R., Sitdikov O. S., Markushev M. V. Texture and anisotropy of yield strength in multistep isothermally forged Mg-5.8 Zn-0.65 Zr alloy //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2015. – Т. 82. – №. 1. – С. 012099.
16. Lu Y. Microstructure and degradation behaviour of Mg-Zn (-Ca) alloys : дис. – University of Birmingham, 2014.
17. Ma E. Eight routes to improve the tensile ductility of bulk nanostructured metals and alloys //Jom. – 2006. – Т. 58. – №. 4. – С. 49-53.
18. Zhang B. et al. Mechanical properties, degradation performance and cytotoxicity of Mg–Zn–Ca biomedical alloys with different compositions //Materials Science and Engineering: C. – 2011. – Т. 31. – №. 8. – С. 1667-1673.
19. Hofstetter J. et al. High-strength low-alloy (HSLA) Mg–Zn–Ca alloys with excellent biodegradation performance //JOM. – 2014. – Т. 66. – №. 4. – С. 566-572.

КОНТРОЛЬ ДЕФОРМАЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ ПРОТЯЖЕННЫХ TiNi ИЗДЕЛИЙ С ПОМОЩЬЮ ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКОЙ ЭДС

¹Лесота А.В., ^{1,2}Рубаник В.В., ^{1,2} Рубаник В.В. мл.

ГНУ «Институт технической акустики НАН Беларуси»

г. Витебск, Беларусь;

УО «Витебский государственный технологический университет»

Витебск, Беларусь

Примером возникновения термокинетической ЭДС в однородных материалах служит наведение ЭДС в результате перемещения зоны нагрева вдоль проволоочного железного образца. Причиной возникновения такого рода термокинетической ЭДС является реализация фазового превращения в локальной зоне нагрева при температурах 700-800 °С [1]. В ряде материалов фазовые превращения могут протекать при значительно более низких температурах, например, в сплавах, обладающих эффектом памяти формы. При реализации термоупругих фазовых превращений инициирование ЭДС в этом случае возможно как при перемещении участка нагрева по проводнику [2], так и при перемещении локального участка охлаждения [3].

Исследования проводили на проволоочных образцах Ti-50,71 ат.% Ni, диаметром 0,36 мм, предварительно отоженных при температуре 700 °С в течении двадцати минут и закаленных в воде. Характеристические температуры мартенситных переходов определенные по температурным зависимостям теплового потока методом дифференциальной сканирующей калориметрии на DSC822^o (METTLER TOLEDO) составили: $M_n = -30^{\circ}\text{C}$, $M_k = -42^{\circ}\text{C}$, $A_n = -18^{\circ}\text{C}$ и $A_k = -1^{\circ}\text{C}$. Вдоль образцов длиной 420 мм перемещали с постоянной скоростью зону, охлажденную жидким азотом до температуры -193 °С. В результате в зоне охлаждения происходил прямой фазовый переход $A \rightarrow M$. Места контакта образца с подводящими проводами термоизолировали, сигнал с милливольтметра выводили на персональный компьютер. Перед проведением эксперимента образцы никелида титана локально деформировали изгибом, на оправках разного диаметра.

Установлено, при перемещении через область деформации зоны охлаждения значение термокинетической ЭДС резко возрастает с 0,2 мВ до 0,35 мВ (рис.1).

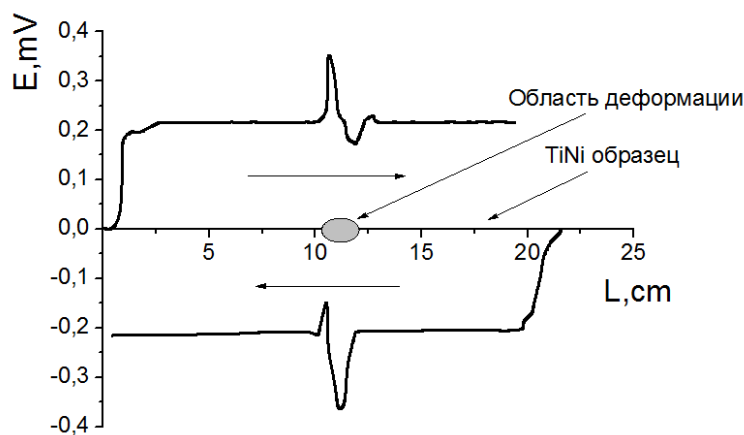


Рис. 1. Зависимость величины термокинетической ЭДС от местоположения зоны охлаждения в протяженном TiNi образце содержащем область деформации

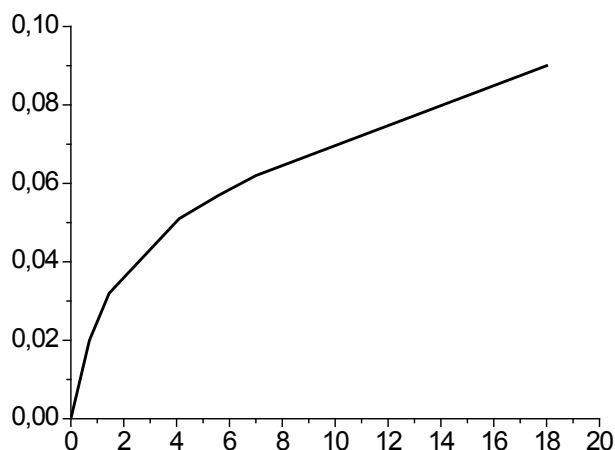


Рис. 2. Зависимость изменения величины термокинетической ЭДС от деформации

При этом увеличение термокинетической ЭДС зависит от предварительно заданной деформации (рис.2). Чем больше величина предварительной деформации, тем больше изменение термокинетической ЭДС. Таким образом, при начально заданной деформации в 19% изменение величины термокинетической ЭДС составляет 0,1 мВ, в то время как при деформации на 10% величина изменения термокинетической ЭДС составляет 0,07 мВ.

Было выдвинуто предположение, что величина термокинетической ЭДС при увеличении заданной деформации будет увеличиваться до определенного значения, после чего она стабилизируется.

Для подтверждения данного предположения был проведен эксперимент, в котором проволоочный образец никелида титана локально деформировали изгибом через оправку и разгибали, механическое циклирование повторяли 20 раз на оправках различного диаметра (рис.3).

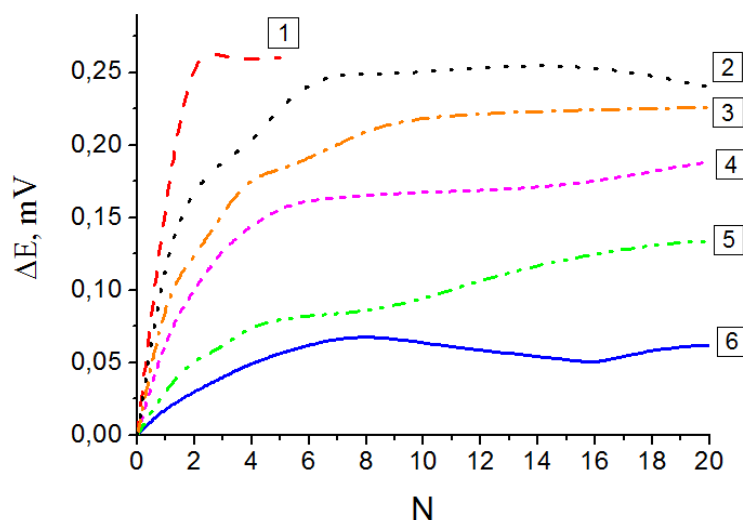


Рис. 3. Зависимость изменения величины ЭДС от количества циклов при механическом циклировании через оправки диаметром: 1) 1,1 мм (31%); 2) 2,61 мм (13,4%); 3) 3,5 мм (10%); 4) 4,9 мм (7,1%); 5) 6,8 мм (5,1%); 6) 12 мм (2,9%)

По данным полученным в результате эксперимента, для механического циклирования через оправку 12 мм (единичная деформация 2,9%) можно констатировать, что с увеличением количества циклов значение термокинетической ЭДС увеличивается до 0,05 мВ, после чего происходит ее насыщение. При дальнейшем механическом циклировании значение термокинетической ЭДС стабилизируется. Данная зависимость наблюдается при механическом циклировании проволоочных образцов через оправки различного диаметра.

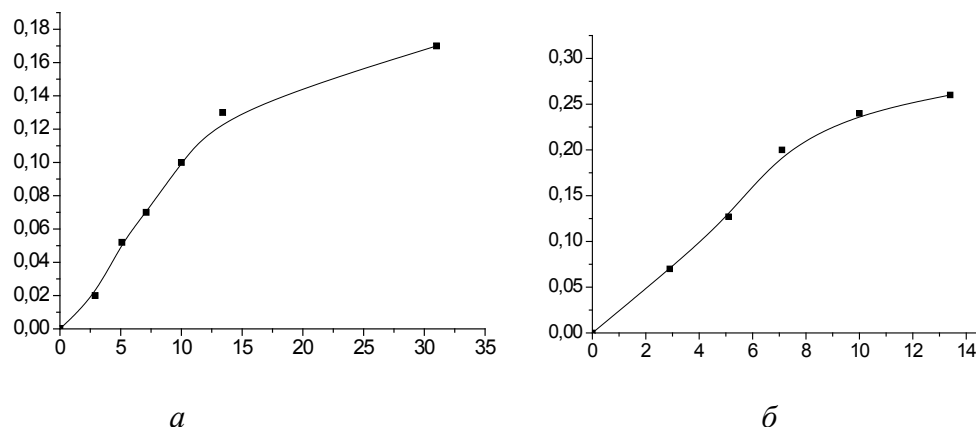


Рис. 4. Зависимость изменения термокинетической ЭДС от единичной деформации при механическом циклировании: *а* – за 1 цикл; *б* – за 20 цикл

Также стоит отметить наличие зависимости между величиной изменения термокинетической ЭДС и задаваемой деформацией в первом цикле. Так при задании деформации 2,9 % величина изменения наводимой термокинетической ЭДС составляет 0,02 мВ, а при деформации 5,1% значение ЭДС составляет 0,05 мВ. При последующем увеличении величины заданной деформации, величина термокинетической ЭДС увеличивается (рис.4 а). Таким образом, при увеличении значения задаваемой единичной деформации в первом цикле, увеличивается величина изменения термокинетической ЭДС.

Также можно отметить зависимость между величиной деформации при механическом циклировании и уровнем насыщения термокинетической ЭДС. Так при механическом циклировании через оправку 12 мм (задаваемая деформация в первом цикле 2,9%) величина термокинетической ЭДС стабилизируется при значениях 0,07 мВ, в то время как при механическом циклировании через оправку 6,8 мм (величина единичной деформации 5,1%) величина насыщения ЭДС достигает 0,12 мВ. То есть чем больше значение задаваемой единичной деформации при механическом циклировании, тем больше величина насыщения ЭДС (рис.4 б).

Также проводили исследования влияния диаметра проволоочного образца на величину наводимой термокинетической ЭДС, на проволоочном образце Ti-50,78ат.% Ni исходным диаметром 0,6 мм. Проволоочный образец подвергали волочению до диаметра 0,28 мм по маршруту: 0,6→0,52→0,45→0,38→0,33→0,28. На каждом этапе проводили промежуточный отжиг при температуре 700°C в течении двадцати минут и измеряли величину наведенной термокинетической ЭДС (рис.5 а).

Исследование распределения величины термокинетической ЭДС по длине образца при различных скоростях перемещения области охлаждения проводилось на проволоочных TiNi образцах Ti-50,78ат.% Ni. Скорость перемещения локальной зоны охлаждения вдоль образца изменялась от 5 мм/с до 40 мм/с (рис.5 б).

В результате проведенных исследований установлено, что диаметр проволоочного образца TiNi и скорость перемещения участка охлаждения вдоль проволоочного образца на значение величины термокинетической ЭДС влияют не значительно.

Для практических целей представляло интерес изучение влияния термоциклирования на значения термокинетической ЭДС. Известно, что при термоциклировании образца находящегося при комнатной температуре в мартенситном фазовом, после каждого цикла измерений, т.е. термоцикла, значение термокинетической ЭДС падает, и уже после 70-ого цикла как таковой термокинетической ЭДС не наблюдается [4]. Представляло интерес изучить подобное явление в образцах находящихся в аустенитном состоянии (при комнатной температуре), для этого в проволоочном об-

разце наведение термокинетической ЭДС в результате температурного воздействия повторяли 70 раз, фактически подвергая материал термоциклированию и измеряли величину наводимой термокинетической ЭДС. В процессе проведения исследования установлено, что термоциклирование Ti–50,71 ат.% Ni образца, в отличие от Ti–50 ат.% Ni, на величину инициированной термокинетической ЭДС не влияет (рис.6).

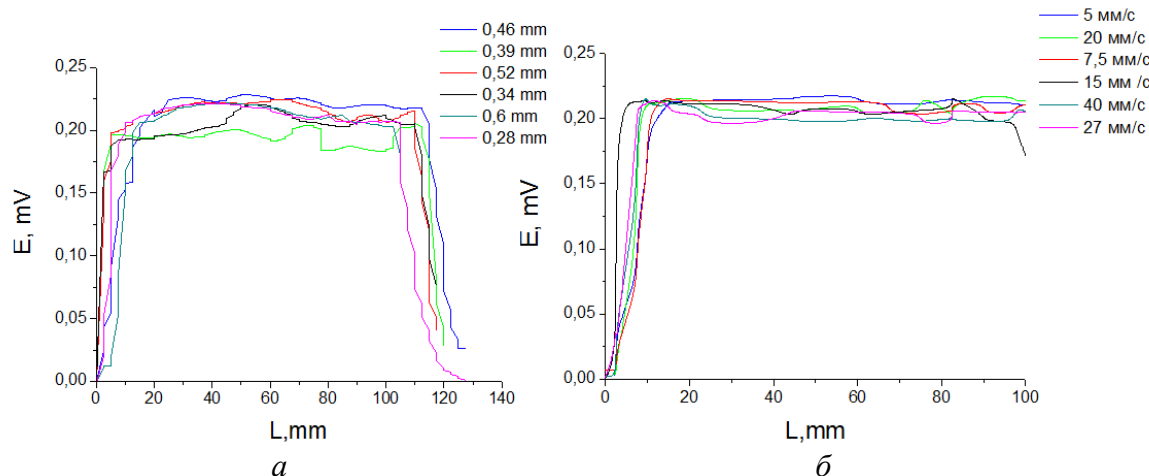


Рис. 5. Распределения термокинетической ЭДС по длине проволоочного образца TiNi: *а* – при различном диаметре; *б* – при различных скоростях перемещения области охлаждения вдоль проволоочного образца

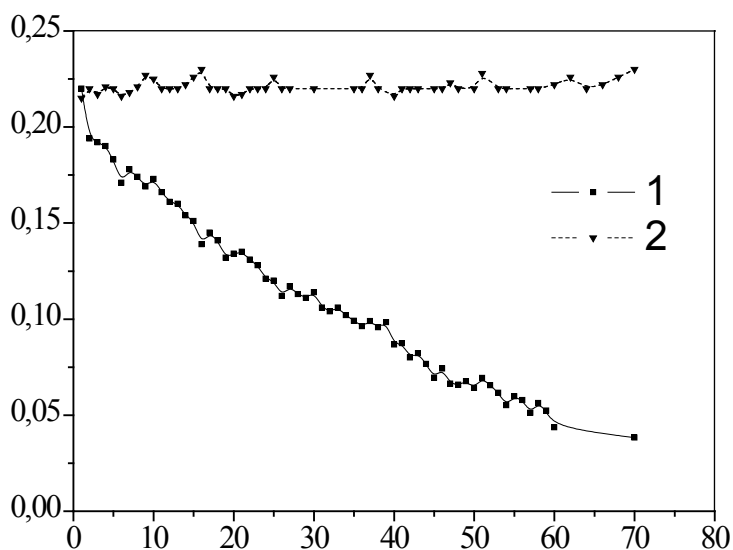


Рис. 6. Изменение термокинетической ЭДС при термоциклировании:
1 – Ti–50 ат.% Ni; 2 – Ti–50,71 ат.% Ni

Данное поведение объясняется тем, что при термоциклировании сплава Ti–50 ат.% Ni температура окончания прямого фазового перехода M_s уменьшаются на 20–25°C и становится ниже комнатной, т.е. материал при охлаждении не переходит полностью в мартенситное состояние. Таким образом при термоциклировании не происходит полного фазового превращения, как прямого ($A \rightarrow M$) при охлаждении образца, так и обратного при последующем нагреве ($M \rightarrow A$), что приводит к уменьшению термокинетической ЭДС.

Также представляла интерес возможность наведения термокинетической ЭДС в результате прямого фазового перехода в проволоочных образцах Ti-50 ат. %Ni изначально находящихся в мартенситном состоянии. Для этого проволоочные образцы равномерно по всей длине нагревали до 70°C, в процессе нагрева по всей длине образца TiNi проходил обратный фазовый переход $M \rightarrow A$, в результате равномерного нагрева проволоочный образец TiNi полностью переходил в аустенитное состояние. После этого вдоль проволоочного образца перемещали зону охлаждения, в которой инициировался прямой фазовый переход (рис.7).

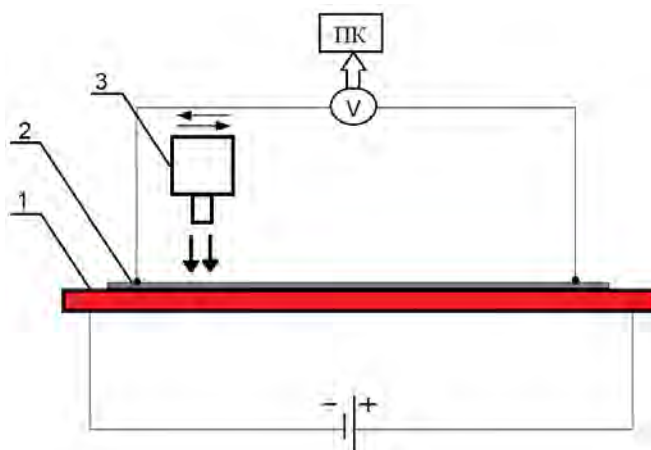


Рис. 7. Структурная схема эксперимента: 1 – нагревательный элемент; 2 – образец TiNi; 3 – устройство охлаждения

Установлено, что наведение термокинетической ЭДС при прямом фазовом переходе можно инициировать в проволоочных образцах Ti-50 ат. %Ni (рис.8).

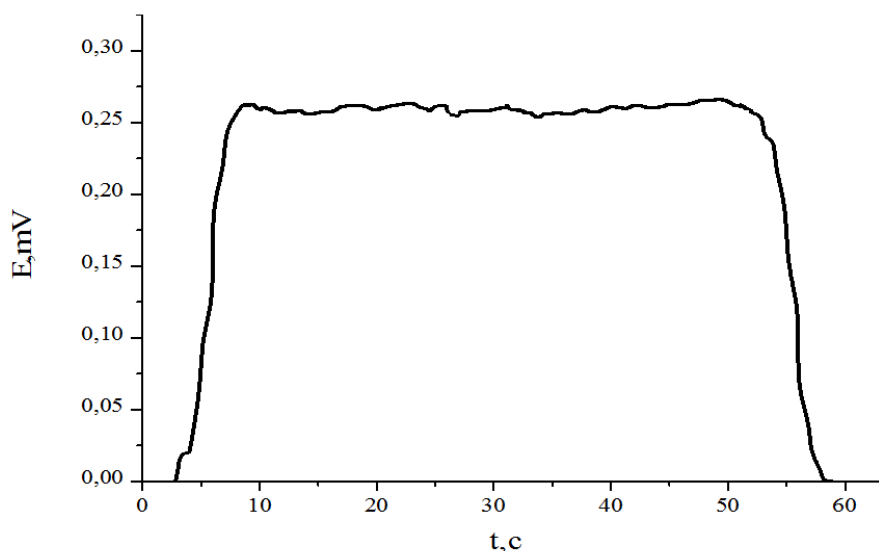


Рис. 8. Зависимость величины термокинетической ЭДС от времени при прямом фазовом переходе образца TiNi изначально находившегося в мартенситном состоянии

На основании данных исследований разработан метод и устройство (рис.9) определения деформированных участков протяженных изделий TiNi, находящихся в высокотемпературном аустенитном состоянии. Метод определения деформационных участков заключается в протягивании протяженного TiNi изделия с постоянной

скоростью через устройство, в котором оно локально подвергается охлаждению ниже температуры перехода материала в мартенситное состояние, с непрерывным измерением термокинетической ЭДС, возникающей в проволоке. В случае существования деформированных участков в проволоочном образце наблюдается резкий скачок значения термокинетической ЭДС. Таким образом, по изменению термокинетической ЭДС определяются участки с деформационным упрочнением.

Разработанное устройство состоит из подающего и принимающего блоков 1 и 7, термостатной камеры 4 и вольтметра 3 с двумя роликовыми контактами к нему 2 и 5, подсоединяющимися к изделию из никелида титана 6.

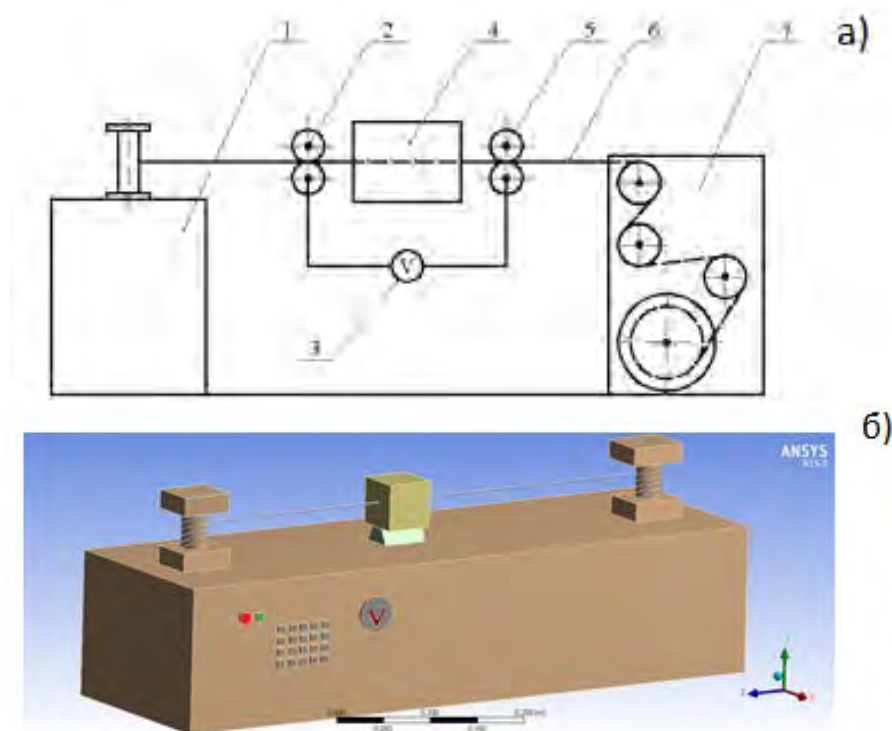


Рис. 9. Устройство контроля качества протяженных TiNi изделий:
а – структурная схема; б – общий вид устройства

Список литературы

1. Фурмаков Е.Ф. Электрический ток, вызванный движением поверхности раздела фаз в металле // Фундаментальные проблемы естествознания. С.- Пб. 1999.Т.1, вып.21.С.377-378.
2. Рубаник В.В., Рубаник В.В. мл., Петрова-Буркина О.А. Электросопротивление никелида титана при нестационарном нагреве // Письма о материалах. Уфа,2012. Т.2,№2.С.71-73.
3. Рубаник В.В., Рубаник В.В. мл., Лесота А.В. Термоэлектрические явления при прямом фазовом превращении в TiNi сплаве // Сборник тезисов международной научной конференции «Сплавы с ЭПФ: свойства, технологии, перспективы. Витебск,2014. С.33-35.
4. Rubanik V.V., Rubanik Jr V.V. , Petrova-Burkina O.A. Peculiarities of thermoelectric force behavior in nikelide titane under usteady heating // 9th European Symposium on Martensitic Transformations ESOMAT 2012 .S.-Pb.,2012. С.40.

ВЛИЯНИЕ БОЛЬШИХ ПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И МИКРОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ СТАЛИ

Лучко С.Н., Макаров А. В.

*ИФМ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия,
serojaluchko@gmail.com*

Разработка сталей с повышенным содержанием азота – высокоазотистых сталей («high nitrogen steels – HNS») является одним из наиболее перспективных направлений в создании экономнолегированных высокопрочных, износ- и коррозионностойких материалов [1-3]. Технологии литья с противодавлением азота [1] позволяют без использования дорогих легирующих элементов (в первую очередь, никеля) и даже без наличия марганца только за счет введения азота формировать в сталях на основе системы Fe–Cr–N полностью аустенитную структуру без ухудшения коррозионных свойств и при обеспечении низкой магнитной проницаемости аустенитных сталей. В зависимости от состава и режима термообработки в высокоазотистых сталях могут быть получены структуры различного типа: от мартенситной и дуплексной до полностью аустенитной при наличии различной доли избыточных нитридных фаз.

В научной литературе накоплено большое количество данных о прочностных, коррозионных и трибологических характеристиках азотсодержащих сталей, подвергнутых различным термическим обработкам [например, 1-5]. Исследовано влияние упруго-пластического деформирования на магнитные свойства высокопрочных сложнолегированных коррозионностойких аустенитных сталей 03X20AG11N7M2 [6] и 04X20H6G11M2AFB [7] с 0,4–0,5 масс. % азота. Однако недостаточное внимание уделялось поиску путей кардинального упрочнения высокохромистых сталей с небольшим содержанием марганца и повышенным (≥ 1 масс. %) количеством азота с использованием деформационных обработок, обеспечивающих в рассматриваемых материалах накопление больших степеней пластической деформации, принципиальное измельчение структуры, активную реализацию фазовых превращений и эффективное растворение нитридных фаз. Для горячедеформированных сталей существует предел по количеству азота (для нержавеющей сталей около 1,3-1,4 масс. % N). Однако введение в высокохромистые стали с пониженным содержанием марганца значительных концентраций азота возможно только с применением специальной технологии выплавки с противодавлением азота.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния больших пластических деформаций, реализуемых методом сдвига под давлением, на структурно-фазовое состояние и микромеханические свойства высокоазотистой стали 08X22GA1,24, полученной методом литья с противодавлением азота и подвергнутой различным термическим обработкам (закалка, старение при температурах 450 и 550°C).

Методика проведения исследования

Материалом исследования служила высокоазотистая горячедеформированная сталь 08X22GA1,24 состава (масс. %): 1,24 N; 0,08 C; 22,2 Cr; 1,38 Mn; 0,098 Mo; 0,02 V; остальное Fe, выплавленная в Институте металловедения Болгарской академии наук с использованием литья с противодавлением азота. Образцы размерами 5,4×5,4×61,0 мм закачивали в воде от 1180°C для получения аустенитной структуры при максимально возможном растворении нитридной фазы [8]. Часть образцов по-

сле закалки подвергали старению при температурах 450-550°C (выдержка 0,5 ч) с целью выделения из аустенитной матрицы дисперсных нитридов. Для деформации методом сдвига под давлением (СД) на электроискровом станке вырезали заготовки 5,5×5,5×0,7 мм. После шлифовки и электрополировки образцы толщиной 0,65 мм подвергались сдвигу под квазигидростатическим давлением 8 ГПа на наковальнях с пуансонами из ВК-6 с диаметром рабочей части 6 мм (3 оборота наковален со скоростью вращения 0,3 об/мин). Истинная деформация рассчитывалась в соответствии с выражением [9]: $\epsilon = \ln \left(1 + \frac{\varphi^2 r^2}{d^2} \right)^{1/2}$, где $\varphi = n \times 2\pi$ – угол поворота наковальни при сдвиге (n – число оборотов); r – расстояние от центра образца до исследуемого участка; d – толщина образца после деформации. Рассчитанная истинная деформация образцов ϵ на половине радиуса ($r_1=1,25$ мм) составила ~4,4, а на радиусе ($r_2=2,5$ мм) – от 5,0 до 5,8. Микротвердость по методу восстановленного отпечатка определяли на приборе Shimadzu HVM-G21DT при нагрузке на индентор Виккерса 0,245 Н. Микроиндентирование проводили на измерительной системе NanoTest при максимальной нагрузке на индентор Берковича 0,245 Н. Фазовый состав определяли на рентгеновском дифрактометре SHIMADZU XRD-7000 в $\text{Cr } k_\alpha$ -излучении. Структуру исследовали методом тонких фольг на просвечивающем электронном микроскопе JEM 200CX.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена структура стали 08X22ГА1.24 после закалки от 1180°C. Структура аустенитная, присутствуют расщепленные дислокации и следы от дефектов упаковки (рис. 1,а,б). Расщепление дислокаций, входящих в плоские скопления – мультиполи, с образованием дефектов упаковки указывает на весьма низкую величину энергии дефекта упаковки (э.д.у.) аустенита рассматриваемой стали. В ГЦК матрице присутствуют не растворившиеся при нагреве под закалку отдельные крупные (размером ~0,5 мкм) частицы Cr_2N , одна из которых видна на светлопольном изображении структуры (рис. 1,б).

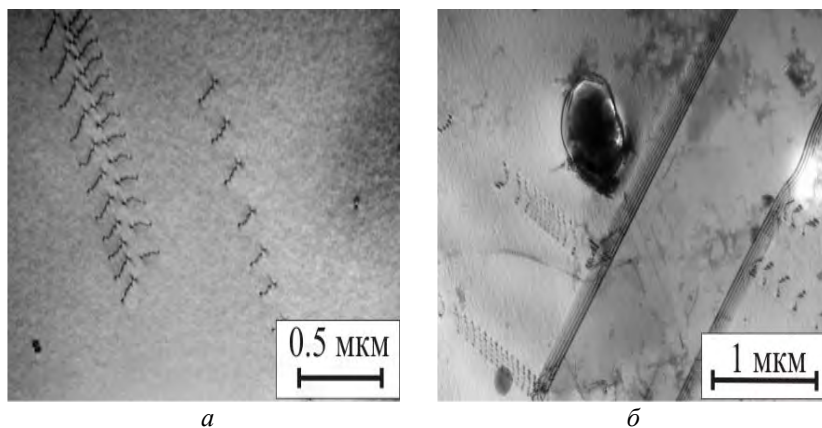


Рис. 1. Структура стали 08X22ГА1.24, закаленной от 1180°C: светлопольные изображения

На рис. 2 в качестве примера структуры состаренного состояния показана структура стали 08X22ГА1.24, закаленной от 1180°C, после старения при температуре 450°C. После отжига в аустенитной матрице формируются новые зерна, широкие и вытянутые (рис. 2,в) или тонкие и вытянутые преимущественно в двух направления (рис. 2,г). Вдоль этих направлений появляются тяжи на электронограмме (рис. 2,б). На картине микродифракции хорошо видны отдельные рефлексy от Cr_2N фазы. В темном поле рис. 2,г светятся мелкие кристаллиты нитрида хрома, они достаточно равномерно распределены в аустенитной матрице. В темных полях светятся одновременно и матрица и кристаллиты Cr_2N рис. 2,в, г.

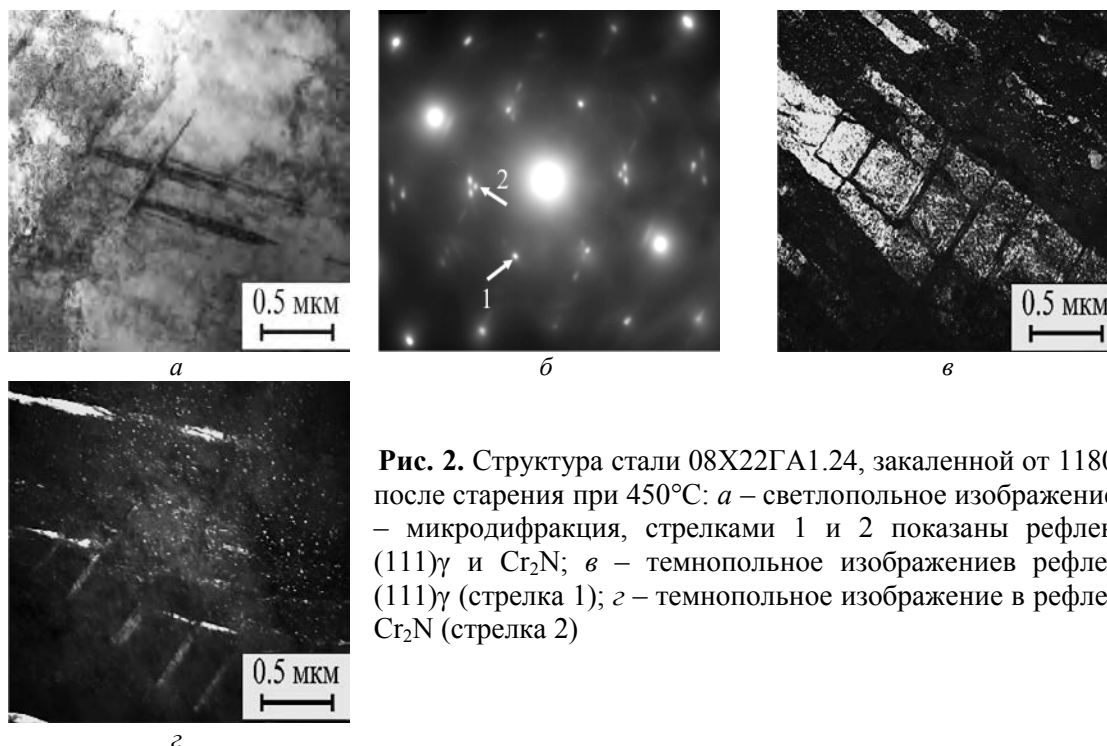


Рис. 2. Структура стали 08X22ГА1.24, закаленной от 1180°С после старения при 450°С: *а* – светлопольное изображение; *б* – микродифракция, стрелками 1 и 2 показаны рефлексы (111) γ и Cr₂N; *в* – темнопольное изображение в рефлексе (111) γ (стрелка 1); *г* – темнопольное изображение в рефлексе Cr₂N (стрелка 2)

В табл. 1 представлены данные по фазовому составу и ширине рентгеновской линии аустенита стали после термических обработок и деформации сдвигом под давлением. Видно, что рассматриваемая деформация приводит к возникновению в аустенитных структурах 10 об. % α' -мартенсита деформации в закаленной стали и 15 и 20 об. % мартенсита деформации в стали, состаренной соответственно при температурах 450 и 550°С. Следовательно, по мере увеличения температуры старения возрастает интенсивность деформационного мартенситного $\gamma \rightarrow \alpha'$ превращения, что можно объяснить обеднением твердого раствора хромом и азотом при выделении нитридной фазы.

Таблица 1. Влияние термической обработки и деформации сдвигом под давлением (СД) на фазовый состав, интегральную ширину рентгеновских линии γ -фазы и микротвердость стали 08X22ГА1,24

Обработка	γ , об. %	α , об. %	B(111) γ , мин	HV 0,025
Закалка от 1180°С	100	0	33	362±7
Закалка+450°С, 0,5ч	100	0	35	359±5
Закалка+550°С, 0,5ч	100	0	31	364±8
Закалка+СД	90	10	53	830±18
Закалка+450°С+СД	85	15	52	860±22
Закалка+550°С+СД	80	20	50	888±29

Из табл. 1 следует также, что деформация сдвигом под давлением приводит к значительному увеличению интегральной ширины рентгеновской линии γ -фазы стали 08X22ГА1,24 (до B=50-53 мин) по сравнению с термообработанными состояниями стали (B=31-35 мин). Интегральная ширина рентгеновских линий отражает, в первую очередь, плотность дефектов кристаллического строения. Поэтому рассмотренные результаты свидетельствуют о сильном повышении дефектности γ -фазы

(плотности дислокаций и других дефектов) в результате больших пластических деформаций, реализуемых методом сдвига под давлением.

На рис. 3 приведены электронно-микроскопические снимки структуры стали 08X22ГА1.24, закаленной от 1180°C, после сдвига под давлением. Видно, что формируется дисперсная субмикроструктурная структура, в основном состоящая из аустенита. В ней присутствуют как мелкие кристаллиты (до нескольких нм), так и крупные кристаллические фрагменты. Электронограммы содержат кольца (рис. 3,б), на кольцах присутствуют утолщения, что свидетельствует о наличии текстуры. На представленном светопольном снимке (см. рис. 3,а) видна вытянутость некоторых зерен. Темнопольный анализ выявляет также мелкие частицы, преимущественно расположенные по границам протяженных крупных кристаллитов – это дисперсные нитриды. Проведенные исследования показывают, что при деформации сдвигом под давлением закаленной стали формируется в основном текстурованная субмикроструктурная аустенитная структура с преимущественно малоугловыми разориентировками, небольшое количество мартенсита деформации, а также наблюдается сильное диспергирование первичных крупных нитридов хрома, которые однако полностью не растворяются при деформации.

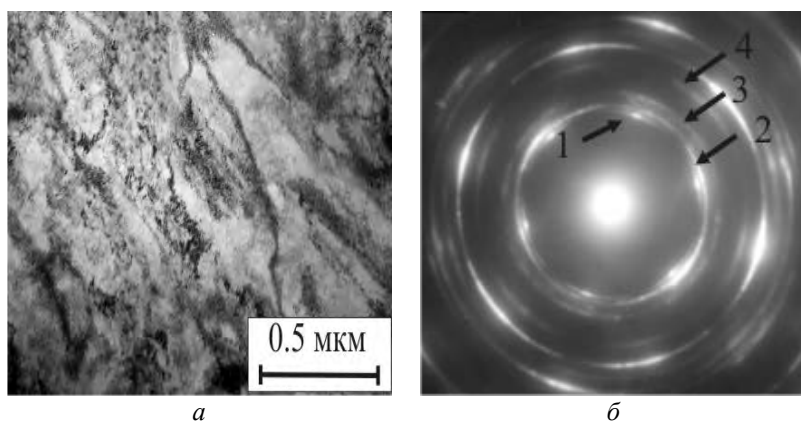


Рис. 3. Структура стали 08X22ГА1.24, закаленной от 1180°C, после сдвига под давлением:

а – светопольное изображение;

б – микродифракция (стрелками указаны кольца: 1 – Cr₂N; 2 – (111)γ; 3 – (002)γ; 4 – (200)α);

На рис. 4 показана структура стали 08X22ГА1.24, закаленной от 1180°C, после отжига при 450°C и сдвига под давлением. В результате деформации сдвигом под давлением формируется ультрадисперсная аустенитная структура (рис. 4,а,б). Картина микродифракции (рис. 4,б) содержит ровные тонкие кольца от аустенитной фазы. Стрелкой 1 на картине микродифракции указано слабое кольцо от Cr₂N. Нитридная фаза очень мелкодисперсна и показана на рис. 4,г. При съемке в режиме темного поля всегда попадет матричное кольцо, поэтому наиболее мелкие частицы это нитриды.

В табл. 2 приведены данные микроиндентирования поверхности образцов стали 08X22ГА1.24, подвергнутых закалке и различным режимам старения, а также дополнительному деформированию сдвигом под высоким давлением. Видно, что деформация сдвигом под давлением как закаленной, так и состаренной стали обуславливает снижение значений максимальной $h_{\max}$ и остаточной h_p глубины вдавливания индентора, а также рост твердости вдавливания H_{IT} . После деформации сдвигом под давлением возрастают расчетные характеристики %R, H_{IT}/E^* , отражающие повышение способности деформироваться в упругой области [10, 11], и H_{IT}^3/E^{*2} , что свидетельствует о росте сопротивления пластическому деформированию после начала течения металла [12].

Отмеченный рост прочностных характеристик стали после сдвига под давлением обусловлен следующими факторами:

- 1) существенным диспергированием структуры, закаленной и состаренной стали вплоть до субмикроструктурного и наноструктурного и, следовательно, за счет зернограничного механизма упрочнения;
- 2) ростом плотности дислокаций (дислокационный механизм упрочнения);
- 3) за счет деформационного растворения нитридной фазы и обогащения γ -твердого раствора в закаленной и состаренной при 450 и 500°C стали;
- 4) за счет образования мартенсита деформации в результате развития деформационного $\gamma \rightarrow \alpha'$ -превращения.

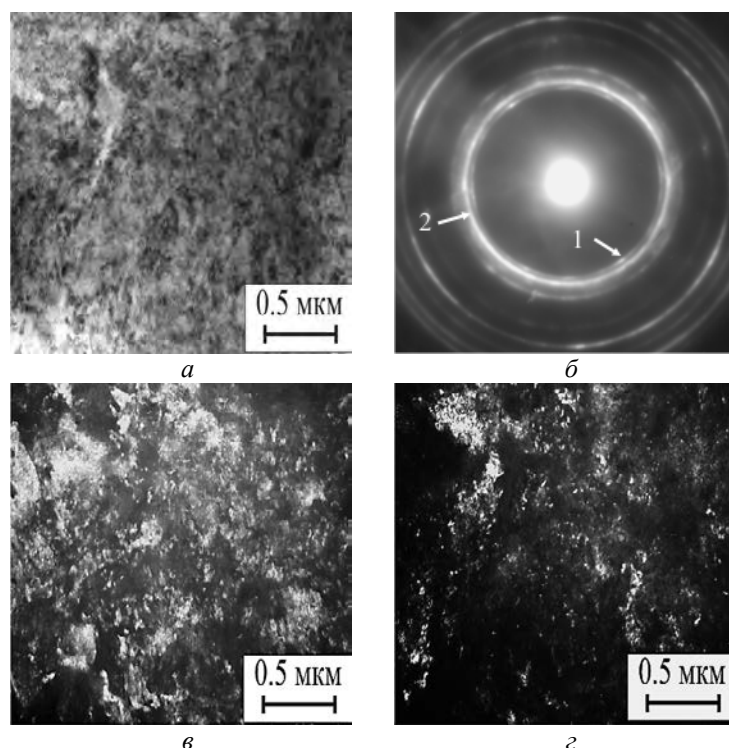


Рис. 4. Структура стали 08X22ГА1.24, закаленной от 1180°C после отжига при 450°C, сдвиг под давлением: *а* – снимок в режиме светлого поля, *б* – картина микродифракции, стрелками 1 и 2 показаны рефлексы Cr_2N и ГЦК, соответственно, *в* – снимок в режиме темного поля в рефлексе ГЦК фазы (стрелка 2), *г* – снимок в режиме темного поля в рефлексе Cr_2N (стрелка 1)

Таблица 2. Результаты микроиндентирования при максимальной нагрузке на индентор 0,25 Н образцов стали 08X22ГА1,24 после различных термических обработок и деформирования сдвигом под давлением

Состояние образца	h_{max} , мкм	h_p , мкм	H_{IT} , ГПа	E^* , ГПа	%R	H_{IT}/E^*	H_{IT}^3/E^{*2}
Закалка 1180°C	1,70	1,58	4,1±0,3	187	7,1	0,022	0,0020
Закалка+450°C	1,67	1,58	4,1±0,2	233	5,4	0,017	0,0012
Закалка+550°C	1,65	1,56	4,2±0,2	241	5,5	0,017	0,0012
Закалка+СД	1,24	1,09	8,7±0,9	209	12,1	0,041	0,0151
Закалка+450°C+СД	1,16	1,02	9,8±0,6	235	12,1	0,042	0,0171
Закалка+550°C+СД	1,16	1,02	9,9±1,0	233	12,1	0,043	0,0180

Обозначения: h_{max} – максимальная глубина вдавливания индентора; h_p – остаточная глубина вдавливания индентора после снятия нагрузки; H_{IT} – твердость вдавливания; E^* – контактный модуль упругости; $\%R = ((h_{\text{max}} - h_p)/h_{\text{max}}) \times 100\%$ – упругое восстановление [10]

Выводы

1. Старение при температурах 450 и 550 °С закаленной от 1180 °С высокоазотистой (1,24 масс. %N) стали 08X22ГА1,24, полученной методом литья с противодавлением азота, приводит к выделению высокодисперсных вторичных нитридов хрома Cr₂N в полностью сохранившейся аустенитной матрице.

2. Деформация сдвигом под высоким давлением (3 оборота в наковальнях Бриджмена при $P = 8$ ГПа) приводит к образованию 10–20 об. % мартенсита деформации в закаленной, а также состаренной при температурах 450 и 550 °С стали. С увеличением температуры старения интенсивность деформационного мартенситного $\gamma \rightarrow \alpha'$ превращения возрастает вследствие обеднения твердого раствора хромом и азотом при выделении нитридной фазы. Деформация вызывает также сильное диспергирование структуры стали и лишь частичное растворение нитридных фаз. При деформации закаленной стали отмечена меньшая степень диспергирования структуры аустенита с формированием текстурованной субмикроструктурной структуры с преимущественно малоугловыми разориентировками, а также неполное растворение первичных нитридов хрома.

3. Измерениями микротвердости по методу восстановленного отпечатка и микроиндентированием установлено, что деформация сдвигом под давлением закаленной и состаренной стали приводит к резкому увеличению прочностных микромеханических характеристик. По данным микроиндентирования, деформация сдвигом под высоким давлением обуславливает сильный рост сопротивления стали контактному механическому воздействию.

Авторы благодарят к.т.н. Волкову Е.Г., к.т.н. Осинцеву А.Л. и к.т.н. Литвинову А.В. за участие в экспериментах.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-13-00908).

Литература

1. Рашев Ц. Высокоазотистые стали. Металлургия под давлением. – София: Изд. Болгарской академии наук, 1995. – 268 с.
2. Gavriljuk V.G., Berns H. High nitrogen steel: structure, properties, manufacture, applications. – Springer, 1999. – 378 p.
3. Банных О.А. Экономичные нержавеющие азотистые стали как перспективный заменитель легких сплавов // Металловедение и термическая обработка металлов. 2005. № 7. С. 9–13.
4. Макаров А.В., Коршунов Л.Г., Счастливец В.М., Черненко Н.Л., Филиппов Ю.И. Структура, трибологические и механические свойства азотсодержащих высокохромистых сталей с мартенситной основой // Физика металлов и металловедение. 2003. Т. 96. Вып. 3. С. 101–112.
5. Rawers J.C. Wear testing of high Fe-N-C steels // Wear. 2005. V. 258/ P. 32–39.
6. Митропольская С.Ю., Вичужанин Д.И., Березовская В.В., Туева Е.А. Влияние упруго-пластического деформирования на структуру и магнитные свойства высокопрочной коррозионностойкой аустенитной стали типа 03X20AG11H7M2 // Металловедение и термическая обработка металлов. 2011. № 2. С. 17–21.
7. Горкунов Э.С., Задворкин С.М., Туева Е.А., Горулева Л.С., Подкорытова А.В. Влияние упруго-пластической деформации на структуру и магнитные свойства стали 04X20H6Г11M2АФБ // Деформация и разрушение материалов. 2011. № 10. С. 34–40.
8. Горкунов Э.С., Макаров А.В., Задворкин С.М., Осинцева А.Л., Митропольская С.Ю., Буров С.В., Саврай Р.А., Роговая С.А., Рашев Ц., Жекова Л. Электромагнитный кон-

- троль фазового состава, твердости и износостойкости высокоазотистых нержавеющей сталей // Дефектоскопия. 2012. № 12. С. 19–30.
9. Теплов В.А., Пилюгин В.П., Кузнецов Р.И., Тупица Д.И., Шабашов В.А., Гундырев В.М. Фазовый ОЦК→ГЦК переход, вызываемый деформацией под давлением сплава железо–никель // Физика металлов и металловедение. 1987. Т. 64. № 1. С. 93–100.
 10. Петржик М.И., Левашов Е.А. Современные методы изучения функциональных поверхностей перспективных материалов в условиях механического контакта // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 6. С. 1002–1010.
 11. Cheng Y.T., Cheng C.M. Relationships between hardness, elastic modulus and the work of indentation // Applied Physics Letters. 1998. V. 73. No. 5. P. 614–618.
 12. Mayrhofer P.H., Mitterer C., Musil J. Structure-property relationships in single- and dual-phase nanocrystalline hard coatings // Surface and Coatings Technology. 2003. V. 174–175. P. 725–731.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В МАГНИЕВЫХ СПЛАВАХ

Линдеров М.Л., Виноградов А.Ю.

*Лаборатория физики прочности и интеллектуальных диагностических систем
Тольяттинский Государственный Университет,
Тольятти, Россия*

В работе рассматриваются возможности применения методов интенсивной пластической деформации для улучшения физико-механических свойств магниевых сплавов. Также предлагается использовать кластерный анализ потока АЭ данных для изучения кинетики ведущих деформационных процессов и поисках связи их с механическими свойствами материала.

Введение

Магниевые сплавы на сегодняшний день являются самыми легкими среди конструкционных металлических материалов. Именно по этой причине они нашли широкое применение в авиации, особенно в качестве не несущих деталей конструкций, где многие полимерные материалы было невозможно использовать, ввиду их невысокой теплостойкости. В настоящее время большое внимание к магниевым сплавам проявляет и медицина, так как это один из немногих материалов, который возможно использовать в качестве биорезорбируемого при операционном вмешательстве. Одной из главных проблем, препятствующей дальнейшему расширению применения магниевых сплавов в обоих вышеназванных областях, является его невысокая прочность и очень маленькая пластичность, вызванная недостатком систем дислокационного скольжения в ГПУ решетке в процессе деформации при комнатной температуре. Двойникование – альтернативный аккомодационный механизм, призванный компенсировать этот недостаток. Однако процессы двойникования, ввиду полярной природы, чувствительности к размеру зерна и сложностью взаимодействий с решеточными дислокациями, значительно усложняют построение модели деформации для магниевых сплавов. В представленной работе предлагается использовать методы интенсивных пластических деформаций (ИПД) для повышения физико-механических свойств и анализ непрерывного потока АЭ данных для изучения кинетики двойникования и в перспективе построения адекватной модели деформации для данного класса материалов.

Пути увеличения физико-механических свойств магниевых сплавов

Одной из задач, которая стоит перед металловедами, является создание высокопрочных магниевых сплавов с хорошими показателями по пластичности, что является технически довольно сложной задачей ввиду указанной выше ограниченности систем скольжения в магниевых сплавах. Одним из перспективных направлений повышения обоих вышеназванных свойств является использование методов интенсивной пластической деформации [1]. Методы ИПД особенно становятся актуальными, когда изготовление больших размеров заготовок не требуется.

В представленной работе в качестве объекта для исследования был выбран литой сплав ZK60, который подвергался, специальному виду ИПД при 400°C под названием всесторонняя изотермическая ковка (ВИК), подробнее о его особенностях изложено в работе [2]. Использование подобного метода обуславливалось целью не только измельчить зерно, но и сделать это как можно более равномерно по всей толщине образца, а также улучшить распределение вторичных фаз по объему заготовки. На рисунке 1. представлены EBSD картины структуры сплава ZK60 в исходном состоянии и после ИПД-обработки. Можно наблюдать значительное измельчение зерна, которое уменьшилось, по данным анализа полученных изображений, с 40–100 мкм до 2–10 мкм.

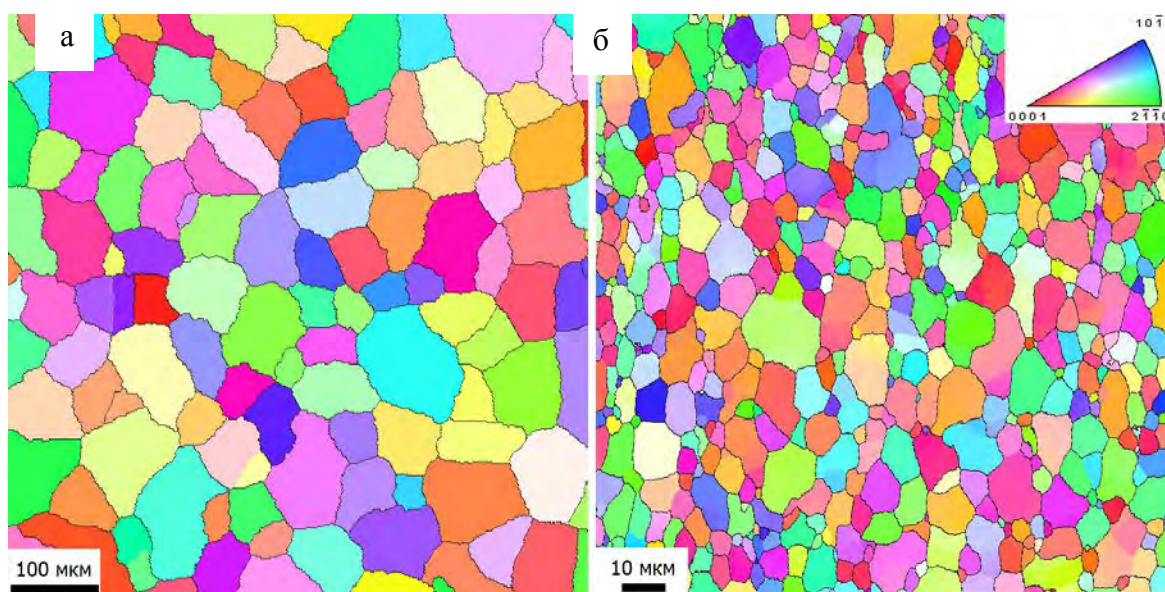


Рис. 1. Изображение, полученное с использованием дифракции обратно-рассеянных электронов в цветах обратной полюсной фигуры для двух состояний: *а* – в исходном, *б* – после ИПД обработки ВИК

Испытание на растяжение проводилось на машине Kammrath&Weiss с номинальной деформацией $1 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, сечение образцов составило $2 \times 2 \text{ мм}^2$. Полученные диаграммы растяжения для двух состояний показаны на рисунке 2.

Использование метода ИПД привело к значительному увеличению как прочностных (с $244^{\pm 5} \text{ МПа}$ по $328^{\pm 5} \text{ МПа}$), так и пластических (с $11^{\pm 1}\%$ до $43^{\pm 1}\%$). Сравнение используемого вида термообработки с другими для сходного по химическому составу сплаву МА14 (по данным [3]) приведено на рисунке 3.

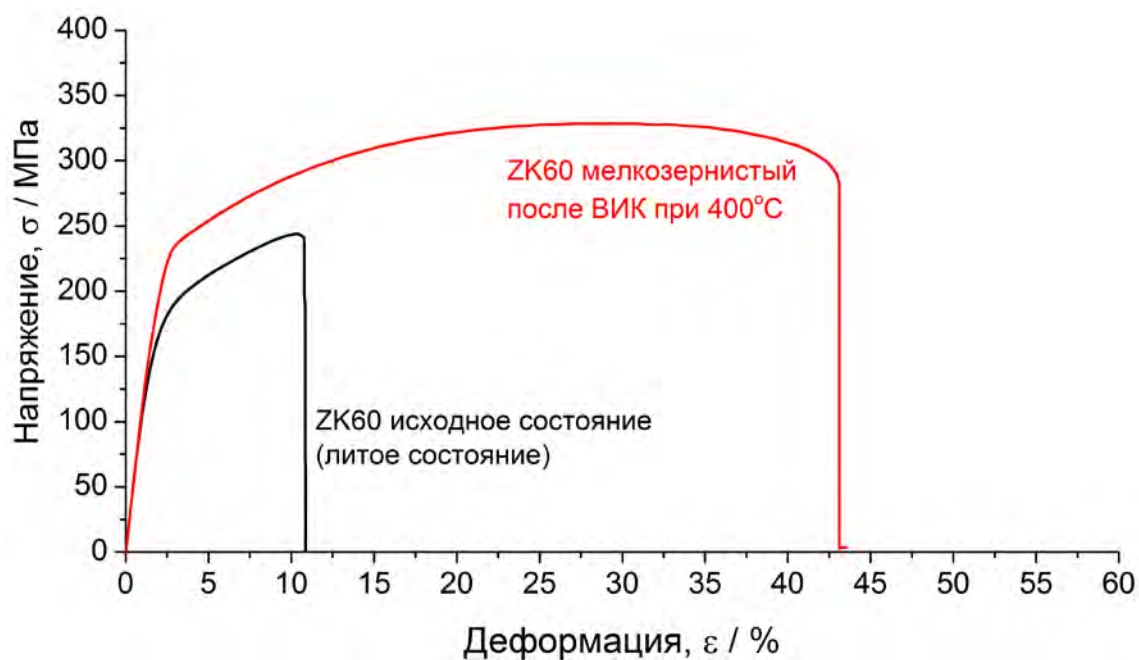


Рис. 2. Диаграммы растяжения для сплава ZK60 в исходной состоянии и после ИПД обработки ВИК

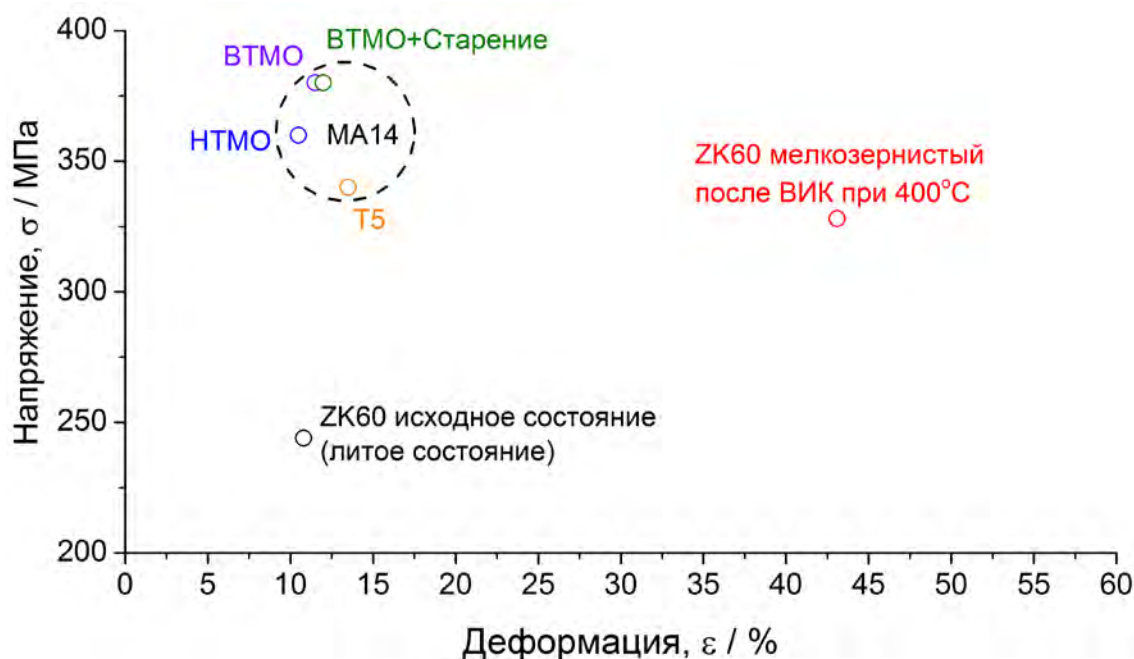


Рис. 3. Сравнение сплава ZK60 в литом состоянии и после ВИК с аналогичных по химическому составу сплавом отечественного производства MA14 после различных обработок

Заметно, что ИПД обработка ВИК выгодно отличается от других по соотношению прочности и пластичности. Однако нахождение оптимальной обработки для магниевых сплавов сопряжено со значительными трудностями, основной причиной которых является отсутствие ясной модели деформирования данных материалов. Одна из причин – наличие различных процессов, протекающих при деформации, таких как дислокационное скольжение и двойникование, особенности поведения и взаимодействия которых влияют коренным образом на полученные физико-

механические характеристики. Следовательно, их понимание является ключом к нахождению наилучших способов увеличения физико-механических свойств магниевых сплавов. Для чего необходимо развивать методы, способные исследовать процессы, происходящие при деформации материала в реальном времени.

Использование метода АЭ для изучения кинетики дислокационного скольжения и двойникового в магниевого сплавах

Акустическая эмиссия является одним из наиболее перспективных методов технически способных работать в реальном времени.

В работах по деформации метастабильных ТРИП/ТВМП [4, 5] сталей, авторами была опробована методика разделения непрерывно записанного потока сигналов акустической эмиссии на кластеры, по признакам схожести их функций спектральной плотности. Причем была доказана принципиальная возможность подобрать, как соответствующие АЭ датчики, так и параметры для анализа таким образом, что полученные кластеры можно связать с процессами, протекающими при деформации в материале. Таким образом, появляется возможность изучать их в реальном времени и проводить их количественное сравнение.

Принципиально кластерный анализ непрерывного потока АЭ данных заключается в разделении полученного stream сигнала на отдельные фреймы определенной длины, которая, как правило, выбирается исходя из частоты следования импульсов, которая, в свою очередь, определяется скоростью протекания процессов, которые надо идентифицировать, вычислении функции спектральной плотности для каждого из полученных фреймов и распределении полученных данных на отдельные группы с учетом выбранной меры несходства. В представленной работе, данная методика использовалась для магниевых сплавов, чтобы визуализировать кинетику ведущих механизмов деформации. Типичная диаграмма нагружения, синхронизированная с количеством элементов, входящих в кластер, показана на рисунке 4. Сами принципы работы алгоритма кластерного анализа можно найти в работе [6], а критерии, по которым отдельные кластеры относят к тому или иному процессу подробно описывались в работах [4, 5].

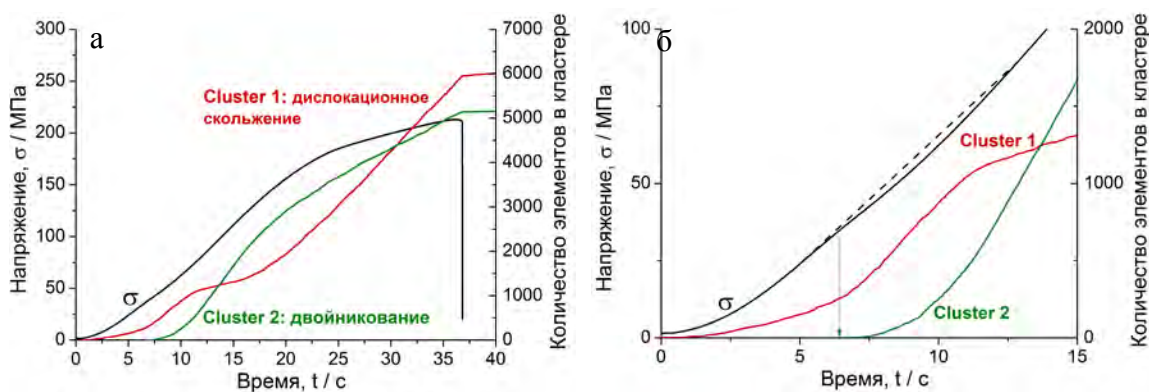


Рис. 4. Кинетика отдельных процессов по результатам работы алгоритма кластерного анализа, синхронизированная с диаграммой нагружения.

Из представленного графика распределения на кластеры (рис. 4а) следует, что в начале нагружения ведущим механизмом деформации является дислокационное скольжение, тогда как для запуска процессов двойникового требуется достижения определенного уровня напряжений, которые будут зависеть от структурных факторов, например, как было показано в работе [7] от размера зерна. Кроме того, момент

начала двойникования (отмечен стрелочкой на рис. 4б) соответствует небольшому прогибу кривой нагружения. Таким образом кластерный анализ позволяет подтвердить, что именно двойникование является причиной данного явления и восстановить кинетику протекания процесса накопления двойников, т.к. при условии калибровки системы, амплитуда сигнала АЭ прямо пропорциональна длине зарождающегося двойника, а АЭ мощность пропорциональна объемной доле двойников (правда, без учета их роста, который протекает медленно и потому не сопровождается измеряемой АЭ).

Выводы

- (1) Методы ИПД позволяют сформировать очень выгодный комплекс физико-механических свойств на магниевых сплавах, сочетающий в себе как высокие показатели по прочности, так и по пластичности.
- (2) Использование кластерного анализа непрерывного потока АЭ данных позволяет выделить отдельные кластеры, которые впоследствии можно связать с ведущими механизмами деформации, тем самым появляется возможность изучать их кинетику в реальном времени.
- (3) Прогиб кривой нагружения на магниевых сплавах, свидетельствует о начавшихся актах двойникования.

Авторы выражают глубокую благодарность М.В. Маркушеву, О.Ш. Ситдикову и Д.Р. Нугманову из Института Проблем Суперпластичности РАН (Уфа), за проведение ИПД обработки магниевых сплавов и поддержку данной работы.

Список литературы

1. Estrin Y., Vinogradov A. Extreme grain refinement by severe plastic deformation: A wealth of challenging science // Acta Mater. Acta Materialia Inc., 2013. Vol. 61, № 3. P. 782–817.
2. Nugmanov, D.R.; Sitdikov, O.S.; Markushev, M.V. Microstructure evolution in MA14 magnesium alloy under multi-step isothermal forging. Letters on Materials 2011, 1, 213-216.
3. Арзамасов, Б. Н. Конструкционные материалы : справ. /Б. Н. Арзамасов и др. ; под общ. ред. Б. Н. Арзамасова. М. : Машиностроение, 1990. 688 с.
4. Vinogradov A, Lazarev A, Linderov M, Weidner A, Biermann H. Kinetics of deformation processes in high-alloyed cast transformation-induced plasticity/twinning-induced plasticity steels determined by acoustic emission and scanning electron microscopy: Influence of austenite stability on deformation mechanisms // Acta Materialia. 2013. V. 61. №7. P. 2434-2449.
5. Linderov M., Segel C., Weidner A., Biermann H., Vinogradov A. Deformation mechanisms in austenitic TRIP/TWIP steels at room and elevated temperature investigated by acoustic emission and scanning electron microscopy // Materials Science and Engineering: A. 2014. V. 597. P. 183-193.
6. Pomponi E, Vinogradov A. A real-time approach to acoustic emission clustering // Mechanical Systems and Signal Processing. 2013. №2, P. 791-804.
7. Vinogradov A., Orlov D., Danyuk A., Estrin Y. Effect of grain size on the mechanisms of plastic deformation in wrought Mg–Zn–Zr alloy revealed by acoustic emission measurements // Acta Materialia. 2013. V. 61. № 6. P. 2044-2056.

СОРБЕНТ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОДЫ ОТ МЕТАЛЛОВ

Абдугаффарова К.К., Викарчук А.А.

Тольяттинский государственный университет, Тольятти,
a.abdugaffarova@gmail.com

Введение

Тяжелые металлы имеют важное значение для развития промышленности, однако они также признаны основными загрязняющими веществами как для флоры, так и для фауны. Основным источником металлических загрязняющих веществ в водных системах является сброс неочищенных промышленных стоков из разных отраслей промышленности [1]. Такие металлы как алюминий, хром, медь, свинец, марганец, молибден, цинк являются основными загрязнителями. Кроме того, эти тяжелые металлы бионеразлагаемы и существуют в течение длительного времени в окружающей среде [1], оказывая, даже при низких концентрациях, значительный вред живым организмам. Таким образом, очистке промышленных стоков от металлов должно уделяться значительное внимание.

Существуют различные технологии очистки вод от ионов металлов, такие как ионный обмен, обратный осмос, электролитическое осаждение, мембранная фильтрация. Эти технологии имеют ряд недостатков, таких как: высокая эксплуатационная стоимость, дорогостоящее оборудование, высокая потребность в энергии, неполное удаление металлов и др.

Сорбционный метод очистки является высокоэффективным, малозатратным и удобным в использовании. Известен ряд используемых сорбентов природного и искусственного происхождения, например: активированный уголь [2], цеолиты [3], торф [4], оксиды алюминия [5], отходы термопластов [6], целлюлозосодержащие материалы [7] и др.

Наиболее универсальными из сорбентов являются активированные угли, из-за их сильно развитой поверхности и пористости. Однако одним из основных вопросов, возникающих при сорбционной очистке сточных вод активными углями, это их регенерация. Процесс регенерации является экономически- и ресурсозатратной процедурой, как и активация самого угля. В то же время активные угли эффективно очищают воды от органических и нефтесодержащих продуктов, однако их эффективность по отношению к тяжелым металлам не велика [8].

Установлено, что глинистые материалы способны сорбировать примеси органического и неорганического происхождения. Глинами называют тонкодисперсные осадочные породы, образовавшиеся по поверхности земли в результате выветривания магматических горных пород [8]. Данные материалы не дефицитные и дешевые, относительно активных углей. При этом их можно модифицировать, тем самым увеличить их сорбционную емкость.

Известно способы модифицирования поверхности глинистых материалов химической обработкой растворами кислот [9] и щелочей [10]. После такой модификации поверхности глинистых материалов они эффективно удаляют ионы одного или нескольких металлов. Однако в некоторых случаях подготовка поверхности глин занимает долгое время и требует большого количества реактивов, что влияет на их стоимость.

Целью данного исследования является разработка нового эффективного и дешевого сорбента на основе глины, путем модифицирования ее структуры, для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования являются сорбенты на основе глины для очистки сточных вод, которые были получены смешиванием компонентов в соотношении, указанном в таблице №1. Полученную массу прессовали в гранулированную кубическую форму объемом 125 мм³. После формовки производилась сушка при 100 °С в течение 3 часов, а для удаления органических добавок с последующим формированием пористой структуры, отжиг при 1100 °С на воздухе в течение 2 часов.

Таблица №1. Соотношение компонентов в составе образцов сорбента

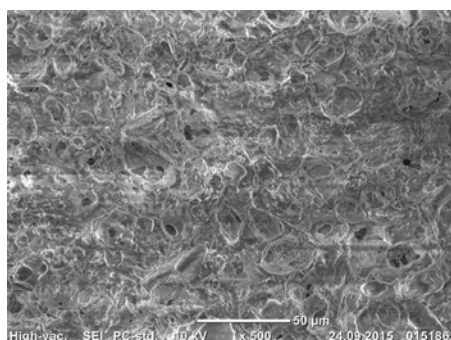
Номер образца	Соотношение компонентов						
	глина №1*	глина №2**	отожженный торф	пищевой крахмал	пшеничная мука	дистиллированная вода	клей ПВА
1	1	1	1	-	-	1,5	-
2	2,11	4,92	1	-	-	-	2,14
3	1	1	1	-	-	-	1,17
4	1	1	-	1,77	-	2,6	-
5	1	1	-	1	-	-	1,22
6	1	1	-	-	1	-	1,17

*глина карьера «Тольяттинский кирпичный завод»

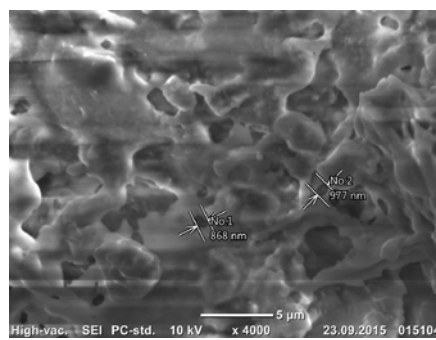
**глина карьера «Жигулевский»

Структуру, особенности морфологии исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (JEOL JCM 6000), удельную поверхность определяли методом газо-адсорбционной порозиметрии (Thermo Scientific Surfer), плотность методом гидростатического взвешивания (на весах НТ 224RCE с помощью комплекта НТР-DK). Анализ фильтрата на содержание металлов проводили на атомно-абсорбционном спектрометрии Shimadzu AA 7000, по методике М-03-505-119-08.

Модельный раствор загрязненной воды содержал растворенные соли металлов (использовались реактивы марки ЧДА и ХЧ) в следующей концентрации: Al - 15,85 мг/л, Cr - 7,84 мг/л, Cu - 1,6 мг/л, Mn - 4,39 мг/л, Mo - 2,31 мг/л, Pb - 5,36 мг/л, Zn - 22,72 мг/л. Гранулированный сорбент засыпали в делительную воронку ВД-1-125, предварительно на дно которой помещали вату по ГОСТ 5556-81. Диаметр воронки 40 мм, высота 160 мм, масса загрузки 60 г. Раствор при фильтрации пропускали в направлении сверху вниз. Для того, чтобы скомпенсировать небольшой объем загрузки, фильтрацию модельного раствора проводили по циркулирующему механизму через сорбент в течение 1 часа. В качестве эталонного сорбента был взят активированный уголь марки БАУ-А (ГОСТ 6217-74).

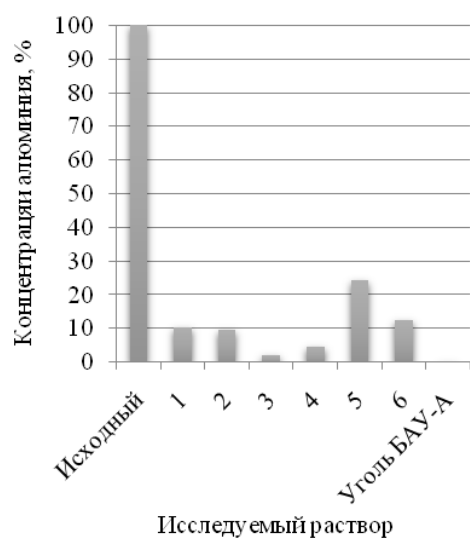


a

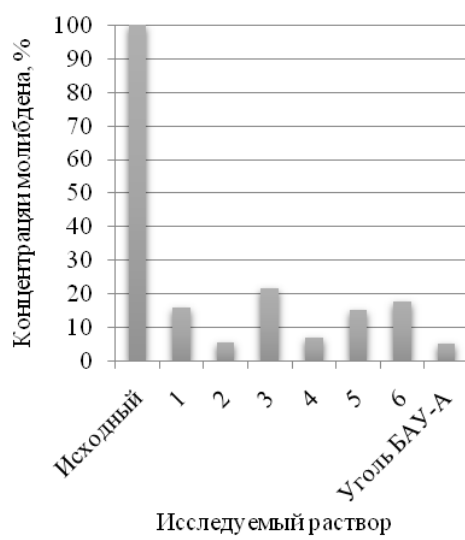


б

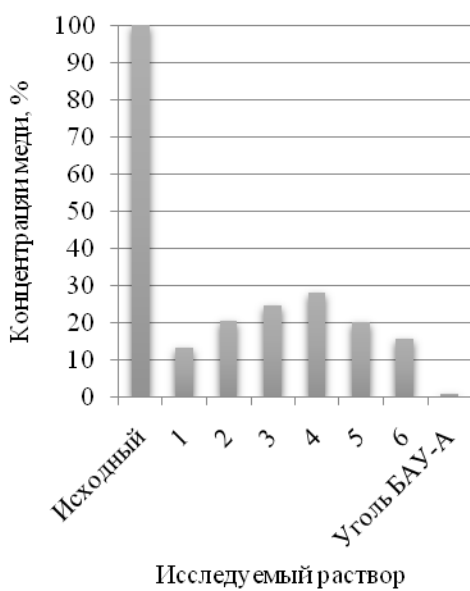
Рис. 1. Морфология поверхности сорбента №4 на основе глины



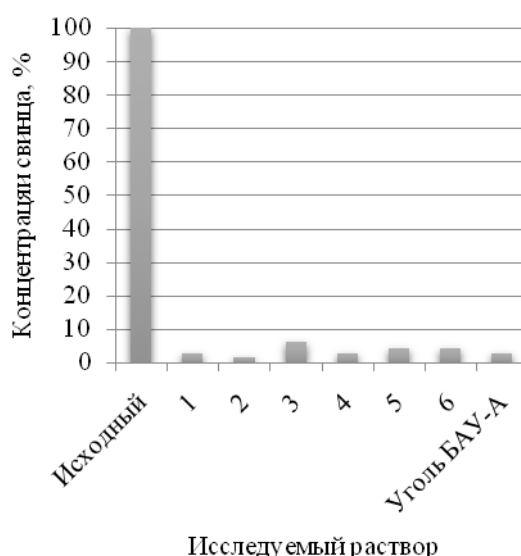
a



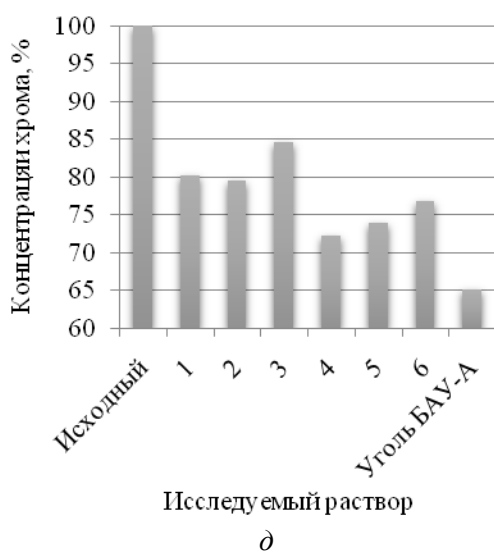
б



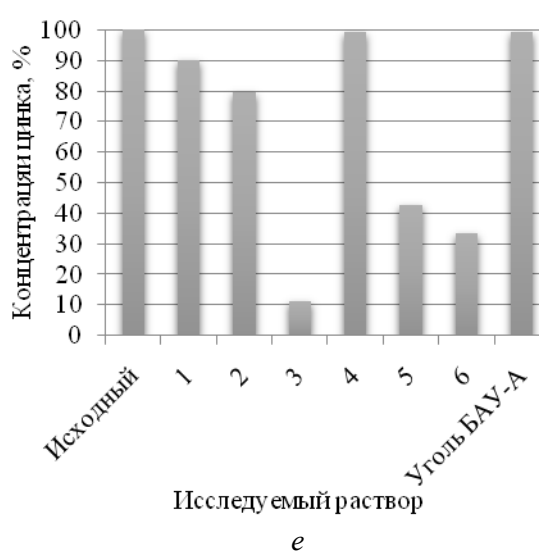
в



г



д



е

Рис.2. Концентрация металлов в модельном растворе после обработки сорбентами

Результаты и их обсуждение

Полученный сорбент имеет форму кубических гранул со средней фракцией 5 мм. Плотность, определенная методом гидростатического взвешивания составила, 1,77 г/см³.

Сканирующая электронная микроскопия (рис. 1) показывает наличие развитого рельефа и макропор, размером около 1 мкм. Для определения удельной поверхности образцы сорбента предварительно дегазировали при 350° С 4 часа. Адсорбентом был выбран газ азот, температура адсорбции 77 К. Расчет удельной поверхности по методу БЭТ составил 1,74 м²/г.

Модельные растворы циркуляционно фильтровали в течение 1 часа через разработанные сорбенты и эталон (уголь БАУ-А). Испытания проводили на пяти образцах сорбента, изготовленных в идентичных условиях.

Результаты анализа полученных растворов приведены на рисунке 1. Для наглядности концентрация анализируемых растворов приведена в процентном количестве. Как видно из полученных данных разработанные сорбенты практически все металлы очищают с эффективностью близкой к эталонному, а в некоторых случаях даже и лучше, например, цинк.

Выводы

Результаты экспериментов показывают высокую эффективность применения разработанных сорбентов при очистке сточных вод от ионов металлов. Себестоимость предлагаемых сорбентов на 30-40 % ниже активированного угля при сохранении качества очистки.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки Российской Федерации, постановление № 220, в ФГБОУ ВПО "Тольяттинский государственный университет", договор № 14.В25.31.0011.

Список литературы

1. Nriago J.O. A silent epidemic of metal poisoning // Pollut, 1988. – V. 50. - P. 139–161.
2. Пат. 2150320 РФ, МПК В01J20/20, С01В31/08, С01В31/16. Способ получения бактериостатического сорбента для очистки питьевой воды. // Галкин Е.А.; Романов Ю.А.; Кузнецов Л.Н.; Нестеров С.И.; заявл. 10.11.1998; опубл. 10.06.2000.
3. T. Fakin, A. Ristić, V. Mavrodinova, N.Z. Logar, Highly crystalline binderfree ZSM-5 granules preparation, *Microporous and Mesoporous Materials* (2015), doi: 10.1016/j.micromeso.2015.04.010.
4. Дремичева Е.С. Перспективы применения торфа для очистки промышленных сточных вод / Е.С. Дремичева, Н.К. Лаптедутьче // Водоочистка, 2015. - № 1. - С. 20-25
5. Sabermahani F. Removal of nickel(II) and palladium(II) from surface waters / F. Sabermahani, M. Saeid, V. Sharifzade // Chemical Society of Ethiopia, 2013. - №27(1). – P. 21-28.
6. Бухарева Е.А. Исследование сорбционных свойств материала на основе полиэтилентерефталата для очистки сточных вод от нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов // Е.А. Бухарева, Е.А. Татаринцева, Л.Н. Ольшанская // XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс, 2014. - №1(17). – С. 118-122.
7. Пат. 2132226 РФ, МПК В01J20/06, В01J20/22. Способ получения сорбента для очистки воды от нефтепродуктов и тяжелых металлов. // Брагина З.А.; Дмитриева Н.Г.; Бембель В.М.; Сафонов Г.А.; заявл. 05.12.1995; опубл. 27.06.1999.
8. Лапо Е.Г. Основы технологии художественной обработки металлов: учебно-методический комплекс / Е.Г. Лапо. – Владивосток: изд. Дом Дальневосточного фед. унив., 2013. – 50 с.

9. Zhang L. Integrated investigations on the adsorption mechanisms of fulvic and humic acids on three clay minerals / L. Luo, S. Zhang // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012. – V. 406. – P. 84-90.
10. Bel'chinskaya L. I. The Influence of Alkaline Treatment on the Chemical Composition and Adsorption-Structural Characteristics of Mineral Nanoporous Sorbent M45K20 / L. I. Bel'chinskaya, V. Yu. Khokhlov, T. Y. Lu, G. A. Petukhova, O. V. Voishcheva, A. V. Zhabin // *Nanoscale and nanostructured materials and coatings*, 2012. – V. 48. - № 3. - P. 274–279.

МЕТОД ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ТОРФА

Скрябина М.М., Денисова В.М., Дорогов М.В.

Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия,
fz0001@mail.ru

Введение

Вода самый прекрасный и неповторимый ресурс на Земле. Охрана и сохранение водных ресурсов на сегодняшний день становится основной задачей сохранения всей экосистемы Земного шара. Увеличивающееся в геометрической прогрессии загрязнение гидросферы во всех её составляющих грозит перейти в мировую катастрофу [1]. Опасные загрязнения нефтью и радиоактивными веществами уже сейчас охватывают колоссальные пространства Мирового океана [2]. С развитием промышленного производства с каждым годом создается все больше новых опасных для жизни химических веществ. Результаты антропогенной деятельности человека, выражающиеся в увеличении количества бытовых и промышленных сточных вод, продуктов нефтедобычи наносят невосполнимый вред океанам, морям, рекам, прудам, озерам. Ранее признаваемая неисчерпаемым ресурсом чистая питьевая вода для многих жителей планеты (и уже не только её засушливых районов) становится дефицитом [3]. В большинстве случаев, причиной загрязнения водных бассейнов, служит сброс в водоемы неочищенных или частично очищенных сточных вод после использования их в производственной или бытовой деятельности человека.

Еще одним крупным загрязнителем водоисточников стала нефтедобывающая промышленность, широко использующая в своих технологических процессах различные синтетические вещества [1]. Мировая судоходная система, которая служит путем транспортировки нефти и нефтепродуктов, наиболее подвержена угрозе загрязнения в случае различного рода аварий танкеров и нефтепроводов. Случающиеся аварии во время их транспортировки на сегодняшний момент являются едва ли главными факторами, наносящими непоправимый урон экологии водного бассейна Земли [8].

Актуальным остается вопрос очистки водопроводной воды, а также способов, предотвращающих её загрязнение. На сегодняшний момент проблема антропогенного загрязнения Мирового океана требует централизованного управления деятельностью государств по использованию морских и океанских акваторий. Отчистка мировых вод - это проблема всего мира, всех государств, которые, понимая важность сохранения экологии на планете, ищут пути предотвращения возможных катастроф, а также способов ликвидации вреда, уже случившегося по вине человека.

В современном мире существует множество вариантов отчистки воды, но наиболее распространенными и часто применяющимися являются следующие методы:

- 1) реагентный (химический);
- 2) электрохимический;
- 3) сорбционная очистка.

Сорбционный метод – один из наиболее эффективных методов глубокой очистки сточных вод химической и нефтехимической промышленности. Его можно применять отдельно и совместно с биологической очисткой, как метод предварительной и глубокой очистки. Этот метод позволяет извлекать из сточных вод ценные растворенные вещества, а очищенную воду использовать в системе оборотного водоснабжения [8]. Среди сорбционных методов наибольшее распространение получила сорбция на ионообменных смолах, но и тут имеется несколько недостатков.

К значительным недостаткам сорбционного метода следует также отнести необходимость использования больших производственных площадей для обеспечения технологических процессов очистки, что значительно усложняет обслуживание очистных сооружений и организацию их контроля [5].

В качестве сорбентов применяют различные искусственные и природные пористые материалы, используют сорбенты на основе цеолитов, но они дорогие. Одним из широко используемых направлений в практике создания и использования сорбентов являются сорбенты на основе торфа. Торф - многокомпонентное природное образование, имеющее в своем составе различные минеральные и органические соединения. Торф является относительно недорогим и доступным сорбентом, который имеет широкие адсорбционные характеристики для различных металлов. Его высокая сорбционная способность, а также дешевизна, общедоступность и наличие огромных запасов делают торф уникальным сырьем для производства сорбентов.

В данном исследовании рассмотрим эффективность использования торфа в качестве сорбента для глубокой очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.

Методика исследования

Объектом исследования являются сорбенты на основе торфа для очистки воды, которые были получены смешиванием компонентов в соотношении указанном в таблице №1.

Таблица 1. Соотношение компонентов в составе образцов сорбента

Образец	Соотношение компонентов, %					
	Торф	Глина	Каустическая сода	отожженный торф	активированный уголь БАУ-А	измельченный графит
A	95%	5%	-	-	-	-
B	95%	3%	3%	-	-	-
C	-	-	-	100%	-	-
D	-	-	-	-	-	100%
E	-	-	-	-	100%	-

Компоненты совместно перемешивали и измельчали в шаровой мельнице (Retsch PM100), пока размер фракций не станет менее 1 мм. Отжиг торфа проводили в муфельной печи (SNOL 12/12 B) при температуре 200 °С в течении 15 минут на воздухе. Модельный раствор готовили из солей металлов: Al, Cu, Pb, Zn (использо-

вались реактивы марки ЧДА и ХЧ). Начальная концентрация модельного (10 мг/л) раствора приняли за 100% (Al, Cu, Zn, Pb).

Анализ сорбционной способности проводили путем смешивания модельного раствора с полученными сорбентами. Взаимодействие раствора осуществлялось в течение 30 минут, перемешивая дважды по истечению 15 минут. Концентрация сорбентов в модельном растворе варьировалась от 2 г/л до 8 г/л. В качестве эталонного сорбента был взят активированный уголь БАУ-А.

Пробы каждого раствора анализировали на содержание металлов на атомно-абсорбционном спектрометре (Shimadzu AA 7000 в графитовой печи), по методике М-03- 505-119-08.

Результаты и их обсуждение

Для определения эффективности работы сорбента, степень очистки сравнивали с эталоном. Эталонным сорбентом был выбран активированный древесный дробленый уголь марки БАУ-А, который широко используется для очистки как питьевых, так и сточных вод. Очистке подвергали водные модельные растворы, содержащие опасные вещества (3 класс опасности - Al, Cu, Zn и 2 класс опасности Pb). Для этих металлов установлены очень низкие предельно допустимые концентрации в водоемах рыбохозяйственного назначения (Al - 0,04, Cu - 0,66, Pb - 0,001, Zn - 0,01 мг/л).

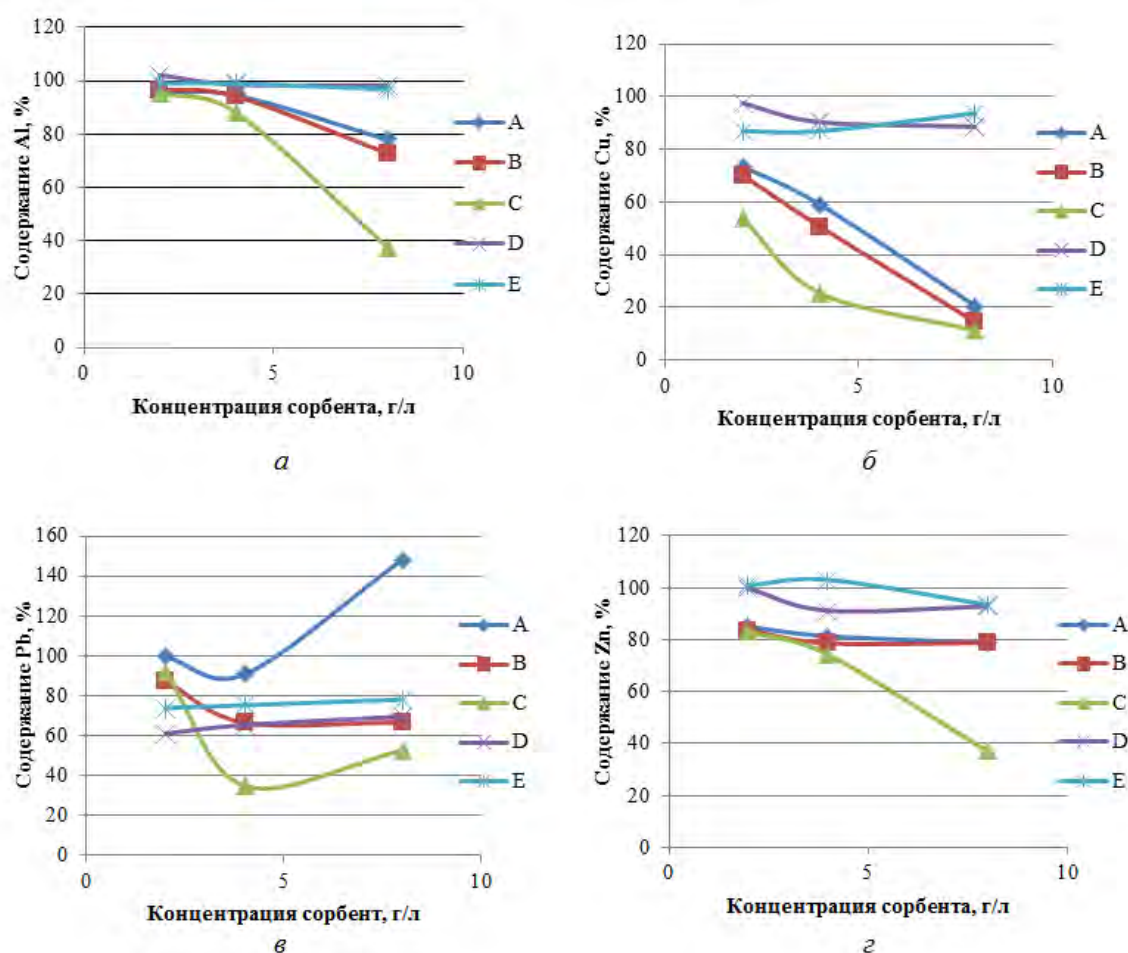


Рис. 1. Эффективность сорбции металлов
(а – Al, б – Cu, в – Pb, г – Zn) из водных растворов

Степень очистки модельных растворов в зависимости от концентрации сорбента представлены на рисунке 1. Результаты представленные на графиках, показывают что наиболее эффективно удаляются ионы металлов меди, цинка и свинца.

Эксперименты (рис. 1) показывают, что сорбент С (100% отожженный торф) лучше всего отчищает воду от металлов, с увеличением концентрации сорбента степень очистки растет. Сравнивая результаты очистки предлагаемыми сорбентами с результатами по очистке промышленными сорбентами на угольной основе можно сделать вывод, что торфяные сорбенты справляются с очисткой таких металлов как Al, Cu, Pb, Zn в воде лучше, чем угольные на 40-60%.

Выводы

Использование торфяных сорбентов в ряде случаев гораздо эффективнее, использования сорбентов на основе угля не только из-за высокого качества очистки сточных вод от тяжелых металлов, но и по экономическим показателям, т.к. они значительно дешевле и просты в добыче и переработке.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки Российской Федерации, постановление № 220, в ФГБОУ ВПО "Тольяттинский государственный университет", договор № 14.В25.31.0011.

Список литературы

1. Ansone L., Klavins M., Viksna A. Arsenic removal using natural biomaterial-based sorbents. Environ Geochem Health 2013. 35(5). 633-42.
2. Ansone L., Klavins M., Jankevica M., Viksna A. Biomass sorbents for metalloid removal. Adsorpt 2014. 20(2-3). 275-86.
3. Balintova M., Holub M., Stevulova N., Cigasova J., Tesarcikova M. Sorption in acidic environment - biosorbents in comparison with commercial adsorbents. Chem Eng Trans 2014. 39(Special Issue). 625-30
4. Cho Y., Kim S., Park H., Komarneni S., Hong Y. Removal of inorganic pollutants in rainwater by a peat-derived porous material. J Porous Mater 2014. 21(4). 387-94.
5. Курицына О.А., Ермолаева, Е.В Гальванические производства: экологические проблемы и современные способы их решения // VII Международная студенческая электронная научная конференция "Студенческий научный форум 2015", 1-31.
6. Imran M., Chen Y.F., Zhen J. An efficient alternative for oily water pollution control using peat moss. Appl Mech Mater 2014. 675-677. 608-11.
7. Лепеш Г.В., Грицай Е.И., Хотулев В.А. Исследование сущности электрохимического процесса, как технологической составляющей очистки воды // ТТПС . 2013. №2 (24).
8. Paulauskienė T., Jucikė I. Aquatic oil spill cleanup using natural sorbents. Environ Sci Pollut Res 2015;22(19):14874-81.
9. Vijayaraghavan K., Balasubramanian R. A comparative evaluation of sorbents for the treatment of complex metal-bearing laboratory wastewaters. J Environ Chem Eng 2013. 1(3). 473-9.
10. Vohla C., Kõiv M., Bavor H.J., Chazarenc F., Mander Ü. Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands-A review. Ecol Eng 2011. 37(1). 70-89.

БЫСТРОЗАКАЛЕННЫЕ ПРИПОИ НА ОСНОВЕ ТИТАНА ДЛЯ ПАЙКИ ЭЛЕМЕНТОВ КОСМИЧЕСКОГО ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО ДВИГАТЕЛЯ

Федотов И.В. Сучков А.Н.

*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
Москва, Россия,
ansuchkov221283@mail.ru*

Для пайки боронитридной керамики со сплавом ВТ1-0 разработаны и изготовлены в виде быстрозакаленных лент припои состава $Ti-48Zr-4Be$ и $Ti-47.5Zr-4Be-1Al$. Изучены температурные характеристики и структуры этих припоев и методом высокотемпературной пайки получены паяные соединения. Проведены микроструктурные и механические испытания, измерена микротвердость паяных соединений. Спаян элемент стационарного плазменного двигателя – боронитридной разрядной камеры с обечайками из сплава ВТ1-0.

Введение

Керамические материалы обладают рядом преимуществ по сравнению с металлическими сплавами: высокая термостойкость, коррозионная и радиационная стойкость [1]. Диэлектрические свойства керамик на основе нитрида бора позволяют использовать их для конструирования ионно – плазменных двигателей корректировки орбиты. Основным элементом такого двигателя является керамическая разрядная камера. Соединение керамической боронитридной разрядной камеры с металлическими частями двигателя может осуществляться различными способами: термокомпрессионной сваркой, склейкой или пайкой. Однако сварка керамик и металлических сплавов характеризуется большим количеством проводимых операций и дороговизной, в зоне сварки из-за остаточных термонапряжений могут образовываться трещины [2]. Клеевое соединение не обладает термостойкостью, и при термовоздействии на клей образуется газ и соединение деградирует. Пайка лишена этих недостатков, не требует большого количества проводимых операций [3,4].

При создании паяного соединения основной задачей является правильный выбор припоя и температурно-временного режима пайки. Быстрозакаленные сплавы имеют ряд преимуществ перед традиционными кристаллическими: повышенная диффузионная и капиллярная активность компонентов припоя [5]. Эти факторы позволяют получать соединения с минимальным количеством интерметаллидных включений.

Для соединения боронитридной керамики с титановым сплавом ВТ1-0 в работе предложена пайка быстрозакаленным припоем на основе титана.

Методика проведения исследований

Изготовление ленты быстрозакаленных припоев $Ti-48Zr-4Be$ (исходный) и $Ti-47.5Zr-4Be-1Al$ (модифицированный) проводили в два этапа: 1) выплавка исходных слитков припоя в электродуговой печи МИФИ-9 в защитной атмосфере аргона (шихтовые материалы – иодидные титан и цирконий, лигатуры $Ti-6Be$, $Zr-6Be$, алюминий марки А0. 2) проведение процесса быстрого затвердевания на установке Кристалл-702 в атмосфере гелия. Получены быстрозакаленные ленты припоев толщиной 50 мкм, шириной 20 мм, длиной 5 метров.

Исследования температурных характеристик быстрозакаленных лент проводили на установке синхронно-термического анализа STA 409 CD «Netzsch» (Германия). Анализ топографии поверхности и структуры быстрозакаленных лент осуществляли на атомно-силовом микроскопе СММ-2000 и рентгеновском дифрактометре ДРОН – 3. Анализ сделан для обеих поверхностей лент – контактной по отношению к диску на котором проводили закалку ленты и свободной.

Пайку борнитридной керамики с титановым сплавом ВТ1-0 проводили в печи СШВЭ-25 в вакууме $\sim 10^{-5}$ мм. рт. ст. при температуре 1000 °С и времени выдержки 15 мин., скорость нагрева - 20С/мин. охлаждение – с печью. Пайку борнитридной разрядной камеры с обечайками из сплава ВТ1-0 осуществляли по тому же режиму.

Микроструктурные исследования паяных соединений проводили на растровом электронном микроскопе EVO 50 (Carl Zeiss).

Для механически испытаний на срез были разработаны специальные образцы, представленные на рис. 1.



Рис. 1. Образец для механических испытаний паяных соединений борнитридная керамика – сплав ВТ1-0

Между керамической элементом и деталью из сплава ВТ1-0 по цилиндрической поверхности укладывали ленту быстрозакаленного припоя Ti-48Zr-4Be. Пайку осуществляли с аналогичным режимом, что и пайку образцов для микроструктурного анализа. Образцы испытывали на разрывной машине Р-5 с нагрузкой 1 тонна.

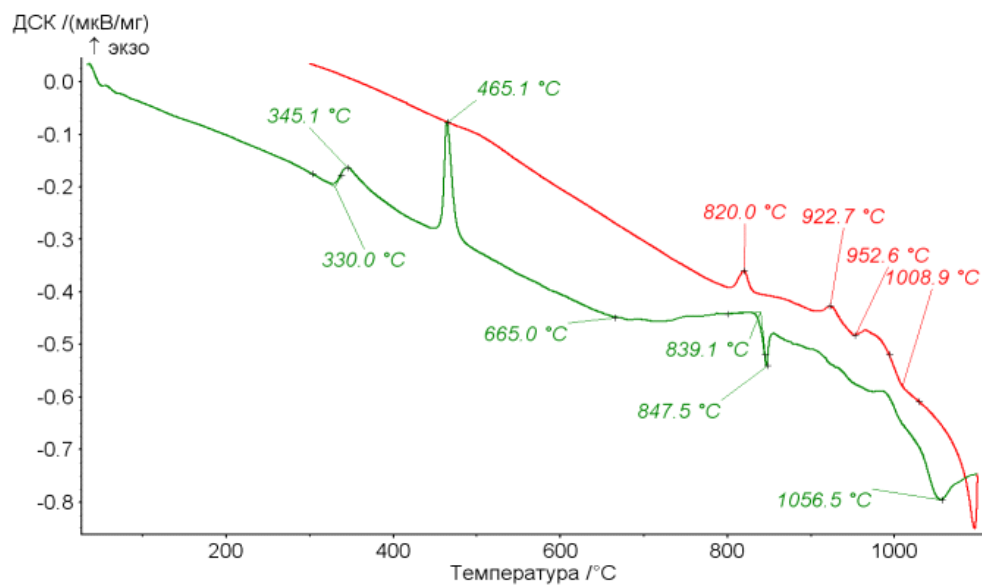
Измерение микротвердости соединений борнитридная керамика – сплав ВТ1-0 проводили на микротвердомере HVS-1000. В паяном шве соединения сделано несколько измерений с шагом 25 мкм в направлении нормали к шву.

Результаты исследований и их обсуждение

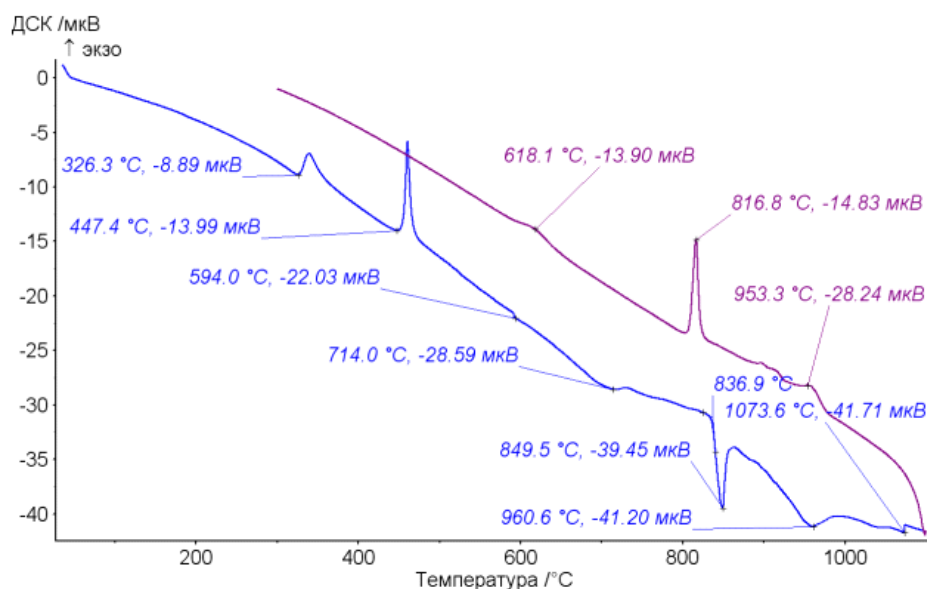
Отработана технология получения быстрозакаленных лент припоев Ti-48Zr-4Be и Ti-47.5Zr-4Be-1Al. На рис.2 представлены термограммы лент припоев.

Температура начала плавления модифицированного припоя составляет 836 °С, что ниже чем у исходного припоя – 839 °С. На термограмме имеются 2 экзотермических пика – (326 °С и 447 °С), указывающих на кристаллизацию аморфной фазы в сплавах.

Проведен топографический и рентгеноструктурный анализ быстрозакаленных свободной и контактной поверхностей лент (рис. 3).



a



б

Рис. 2. Термограммы: быстрозакаленная лента припоя системы Ti-48Zr-4Be (*a*), быстрозакаленная лента припоя системы Ti-47.5Zr-4Be-1Al (*б*)

Установлено, что модификация припоя алюминием способствовала лучшей аморфизации припоя, о чем может свидетельствовать ярко выраженное гало и менее дефектная поверхность ленты припоя Ti-47.5Zr-4Be-1Al.

Проведена вакуумная высокотемпературная пайка и получены визуально качественные паяные соединения боронитридная керамика – титановый сплав BT1-0. На рис.4 представлены микроструктура и результаты измерения микротвердости паяных швов.

В паяном шве соединения, полученного с помощью припоя Ti-48Zr-4Be наблюдаются темные выделения, которые были исследованы методом рентгеноспектрального анализа. Установлено наличие в них титана, циркония и следов бериллия, что указывает на образование в паяном шве интерметаллидов бериллия.

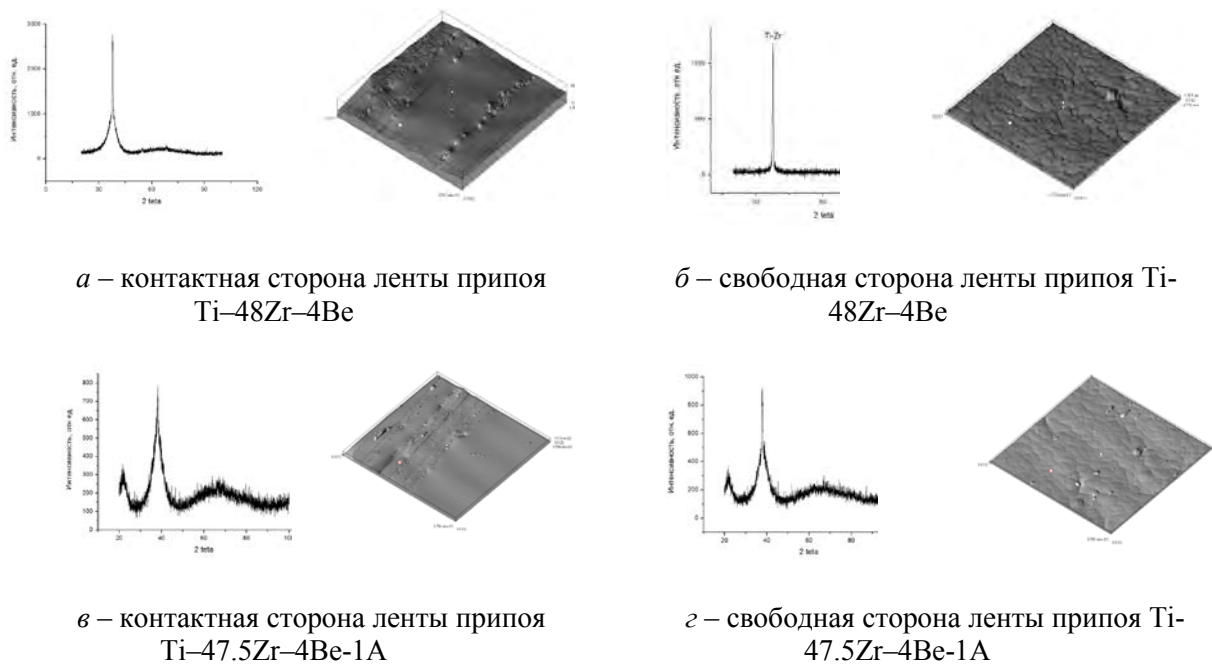


Рис. 3. Рентгеновский спектр и топография поверхности ленты исходного Ti-48Zr-3Be (*a,б*) и модифицированного Ti-47.5Zr-4Be-1Al (*в,г*) состава

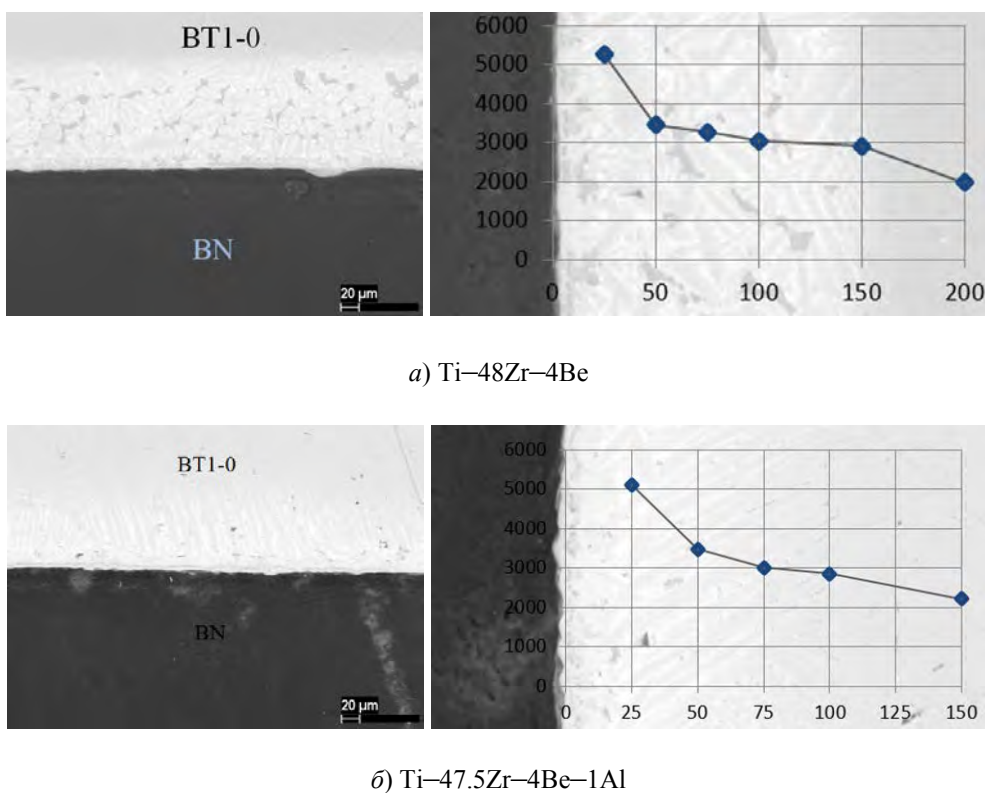


Рис. 4. Микроструктура и микротвердость паяных соединений боронитридная керамика – титановый сплав BT1-0, полученных с помощью быстрозакаленных припоев Ti-Zr-Be- (Al)

В случае пайки припоем Ti-47.5Zr-4Be-1Al количество бериллидов существенно меньше. Вероятно, диффузионная подвижность атомов бериллия возрастает из-за образования комплексов атом бериллия – атом алюминия обладающих суще-

ственно большей подвижностью в матрице титана. Аналогичное явление описано для сплавов железо – хром, при добавлении углерода повышается диффузионная подвижность хрома [6]. Микротвердость в паяных соединениях в обоих случаях не отличается и находится на уровне от 2 до 5 ГПа, что указывает на наличие остаточных термонапряжений. Механические испытания четырех образцов паяных соединений боронитридной керамики – титановый сплав ВТ1-0 (припой Ti-47.5Zr-4Be-1Al) показали, что разрушение происходило по керамическому элементу, при этом напряжение на паяном соединении составляло - 8.1 ± 2.7 МПа.

Для пайки конструктивного металлокерамического элемента - боронитридной разрядной камеры с обечайками из титанового сплава ВТ1-0 - была изготовлена специальная оснастка (рис.5). Паяемые поверхности боронитридной керамики и титанового сплава ВТ1-0 плотно прижимались друг к другу, а между паяемыми элементами укладывали ленту быстрозакаленного припоя Ti-47.5Zr-4Be-1Al. Затем сборку загружали в печь и проводили пайку.

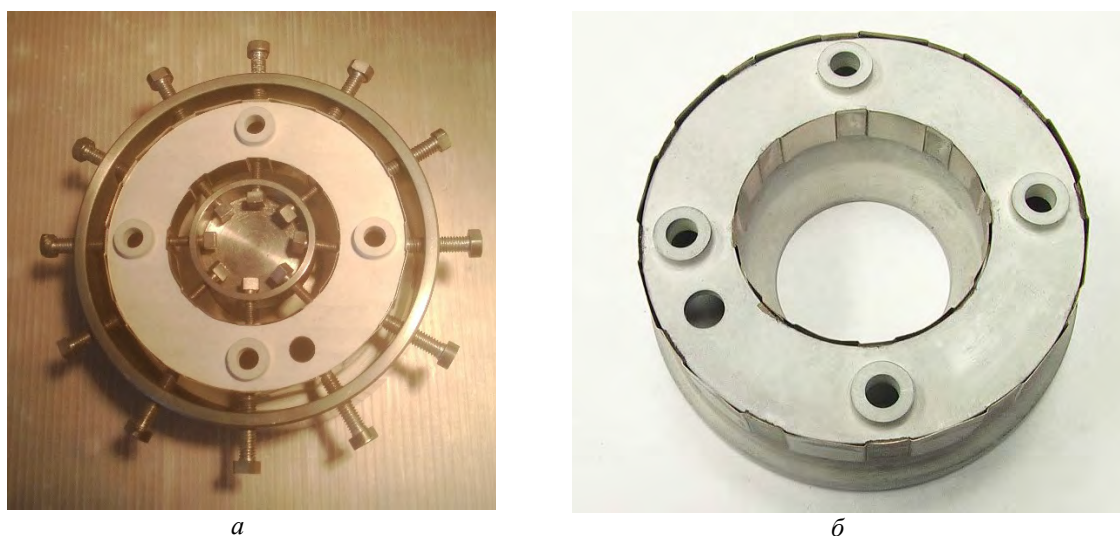


Рис. 5. Подготовленная для пайки сборка (а), Спаянный элемент боронитридная разрядная камера – обечайки из сплава ВТ1-0 (б)

Получено визуально высокачественное паяное соединение.

Выводы

В результате проведенных исследований предложена технология пайки боронитридной керамики с титановым сплавом ВТ1-0 быстрозакаленными припоями Ti-48Zr-4Be и Ti-47.5Zr-4Be-1Al. Изучены характеристики полученных припоев. Дифференциально-термический анализ показал, что температура начала плавления припоя системы Ti-47.5Zr-4Be-1Al составляет 836 °С, припой Ti-48Zr-4Be – 839 °С. На термограмме выявлено наличие экзотермических пиков, что свидетельствует о наличии в припоях аморфной фазы. Топографический и рентгеноструктурный анализ показал, что модифицированный припой содержит большее количество аморфной фазы. Проведена пайка боронитридной керамики с титановым сплавом ВТ1-0. Найдено, что при использовании припоя модифицированного состава (легирование алюминием) количество интерметаллидов бериллия в паяном шве существенно меньше, чем при пайке немодифицированным припоем. Данные измерений микротвердости свидетельствуют о наличии остаточных термонапряжений в паяных швах соединений. Механические испытания на срез показали, что разрушение паяных со-

единений происходит по паяному шву, при этом напряжение в соединении составляло не менее 5,9 МПа. Осуществлена пайка изделия – боронитридной разрядной камеры с обечайками из сплава ВТ1-0. Получено визуально качественное соединение.

Список литературы

1. Алексеев А.Г., Бовкун Г.А., Болгар А.С. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: справочник/ под редакцией Т.Я. Косолаповой – М.:Металлургия, 1986 г. – 928с.
2. Виноградов Б.А., Костюков Н.С., Харичева Д.Л. Герметичные металлокерамические соединения. – М.: Наука, 2004 г. – 172с.
3. Справочник по пайке / Под ред. И.Е. Петрунина. 3-е изд., перераб. и доп. - М.: Машиностроение, 2003. 280с.
4. Лакедемонский А.В., Хряпин В.Е., Справочник паяльщика. М.: Машиностроение, 1967 г., с.328
5. Сучков А.Н., Федотов В.Т, Севрюков О.Н, Калин Б.А., Иванников А.А. Быстрозакалённые ленточные аморфные припои для высокотемпературной пайки сплавов на основе ниобия.- Сварочное производство, 2010 №5, с.47-51
6. Доклад П. Л. Грузина, конференция по диффузии о металлах и сплавах 9—12 мая 1955 г. Киев

ЗАДАНИЕ ФОРМЫ ОРТОДОНТИЧЕСКИМ ДУГАМ ИЗ TiNi СПЛАВА ПРИ ИОННО-ПЛАЗМЕННОМ ОСАЖДЕНИИ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНОГО TiN ПОКРЫТИЯ

Багрец Д.А., Рубаник В.В., Рубаник В.В. мл., Дородейко В.Г.*

Государственное научное учреждение «Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси», г. Витебск, Республика Беларусь,

**ЗАО МП «Симург»*

ita@vitebsk.by

Применение никелида титана (TiNi) в качестве материала для изготовления ортодонтических дуг основано на реализации им эффекта сверхупругости – восстановлении значительных деформаций ($6\div 8\%$) в изотермических условиях. Развиваемые при этом усилия оказываются достаточными для перемещения с течением времени зубов в правильное положение, но в то же время являются комфортными и безопасными для пациента [1, 2]. Сверхупругие дуги на основе TiNi сплавов традиционно используются на начальном этапе лечения, продолжительность которого может составлять до $8\div 10$ мес., в связи с этим к ним предъявляются повышенные требования по биосовместимости.

Как известно, потенциальный выход ионов токсичного никеля в живую ткань остается основным препятствием для широкого применения TiNi сплавов в медицине и, в частности, в стоматологии [3-5]. Создание барьерных слоев на поверхности изделий из TiNi сплава путем ионно-плазменного осаждения/имплантации позволяет существенно повысить их коррозионную стойкость и биосовместимость [6, 7]. Однако процесс ионно-плазменной обработки сопровождается тепловым воздействием на обрабатываемую поверхность, что приводит к изменению функциональных свойств TiNi сплава, испытывающего термоупругие фазовые превращения [8].

В ГНУ «ИТА НАН Беларуси» совместно с ЗАО "Медицинское предприятие «Симург» (г. Витебск, Беларусь) разработан способ задания формы для ортодонтических дуг из TiNi сплава с одновременным нанесением биоинертного покрытия нитрида титана. **Целью работы** являлось исследование и сравнительный анализ функциональных свойств ортодонтических TiNi дуг, полученных как по стандартной технологии термического задания формы, так и по способу, разработанному авторами настоящей работы [9].

Для проведения исследований использовали проволоочные образцы диаметром 0,5 мм из сплава никелида титана Ti-50,8 ат.% Ni, традиционно применяемого в медицине, производства ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ» (Россия). Указанная в сопроводительной документации величина A_k (температура окончания обратного мартенситного перехода) для выбранного сплава составляет 18 °С, т.е. материал при комнатной температуре находится в аустенитной фазе (режим 1, табл. 1).

Таблица 1. Технологические режимы обработки проволоочных TiNi дуг

	Номер режима
Режим поставки	1
Термообработка при 550 °С в течение 15 мин с закалкой в воду	2
Ионно-плазменное осаждение TiN покрытия с одновременным заданием формы	3
Зарубежный аналог производства «Morelli» (Бразилия)	4

Одну группу образцов деформировали в форме идеального зубного ряда, затем подвергали термической обработке при температуре 550 °С в течение 15 мин для задания формы и формирования комплекса функциональных свойств (режим 2, табл. 1).

Другую группу образцов предварительно очищали в ультразвуковой ванне в среде Нефрас С2-80/120, затем деформировали в форме идеального зубного ряда, фиксировали в стесненном состоянии и помещали в камеру установки для нанесения вакуумных ионно-плазменных покрытий «Булат-6». Непосредственно перед осаждением образцы подвергали ионной бомбардировке при потенциале 800 В с целью нагрева и активации поверхности. Покрытие нитрида титана (TiN) осаждали при потенциале 100 В, токе дуги 110 А, давлении азота 0,4 Па из сепарированного плазменного потока. Время осаждения подбирали таким образом, чтобы толщина TiN покрытия составляла $1,5 \pm 0,1$ мкм (режим 3, табл. 1). В результате на поверхности образца из TiNi сплава формировался барьерный слой с одновременным заданием формы готового изделия [9].

В качестве контрольных использовали образцы сверхэластичных ортодонтических дуг производства «Morelli» (Бразилия), широко представленных на рынках стран СНГ (режим 4, табл. 1).

Внешний вид образцов ортодонтических TiNi дуг, полученных при различных режимах (в соотв. с табл. 1), представлен на рис. 1.

Кинетику и температуры мартенситных превращений исследовали методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью прибора DSC822° (Mettler Toledo, Швейцария).

Механические и функциональные свойства образцов TiNi дуг определяли по диаграммам деформирования на растяжение и трехточечный изгиб (рис. 2), полученных на испытательной машине ИП 5158-5. Циклирование осуществляли в изотермических условиях при комнатной (18 ± 1 °С) температуре, а также при температуре человеческого тела (36 ± 1 °С).



Рис. 1. Внешний вид образцов ортодонтических TiNi дуг

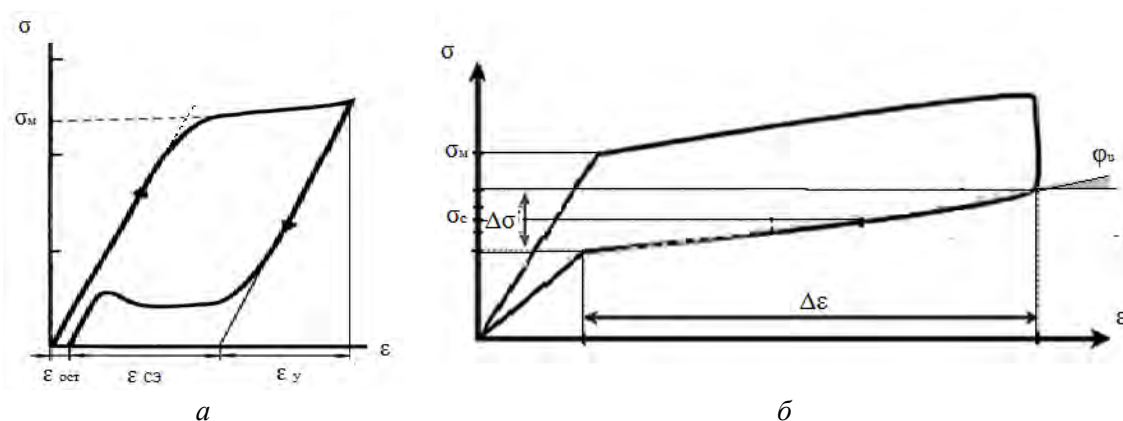


Рис. 2. Схема определения функциональных свойств TiNi дуг по диаграмме растяжения (а) и трехточечного изгиба (б)

Анализ калориметрических зависимостей показал различия в кинетике и температурных интервалах мартенситных превращений для исследуемых образцов (рис. 3). Узкий гистерезис ($<5^{\circ}\text{C}$) превращений свидетельствует о том, для всех режимов характерна реализация фазового перехода через промежуточную R-фазу. Переход из R-фазы в моноклинную B19' при охлаждении происходит при температурах ниже -20°C . Температура окончания обратного мартенситного перехода A_k для режима термического задания формы (2) составила $-5,5^{\circ}\text{C}$, а для режимов 3 и 4 величина A_k принимала близкие значения ($17,2$ и 16°C соответственно).

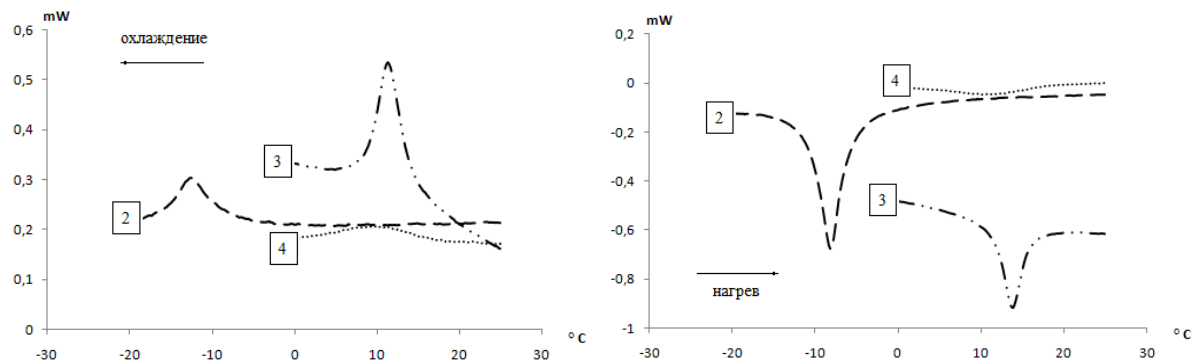


Рис. 3. Калориметрические зависимости проволоочных TiNi дуг при нагреве и охлаждении
Циклирование на растяжение-сжатие в изотермических условиях TiNi сплава, находящегося в аустенитном состоянии, сопровождается развитием прямого и об-

ратного мартенситных превращений. При комнатной температуре (рис. 4а) для образца в состоянии поставки (1) и импортного образца (4) характерны: высокие значения фазового предела текучести $\sigma_m \sim 450$ МПа и практически полный возврат накопленной деформации. Для образцов (2) и (3) наведенная деформация сохраняется, т.е. снятие нагрузки не инициирует обратное мартенситное превращение. Связано это с тем, что температура испытания близка по значению к A_k .

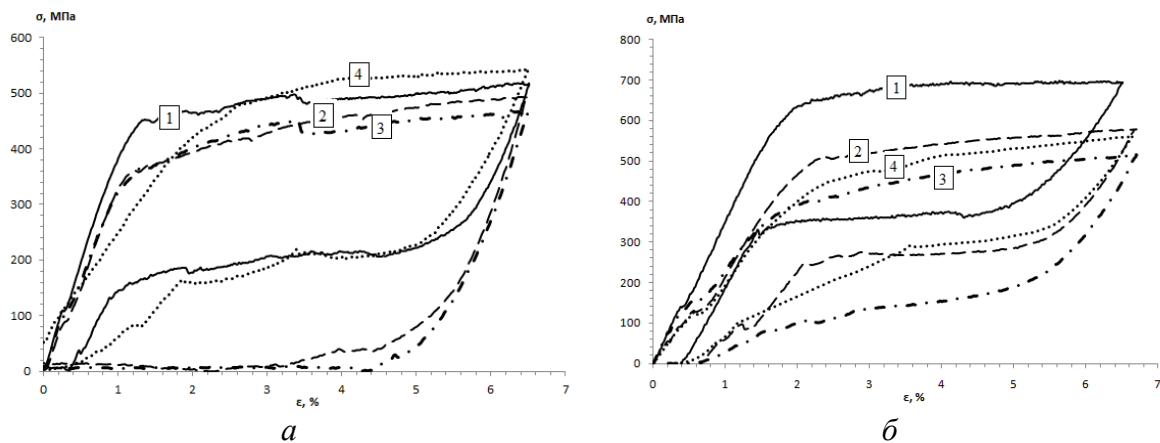


Рис. 4. Диаграмма растяжения проволочных TiNi дуг при температурах 18±1 °C (а)/ и 36±1 °C (б)

Циклирование при 36±1 °C (рис. 4б) выявило повышение σ_m для образцов (1) и (2) и, что самое главное, явно выраженные сверхупругие свойства для всех образцов TiNi дуг. Механические характеристики проволочных TiNi дуг, определенные по разгрузочным кривым деформирования по схеме трехточечного изгиба (рис. 5), дают представление о развиваемых дугой усилиях при ортодонтическом лечении.

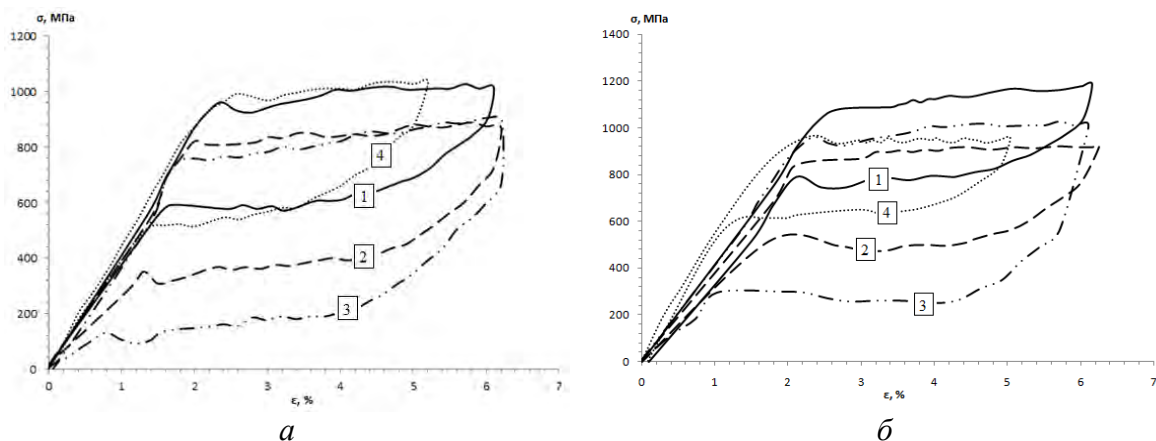


Рис. 5. Диаграмма деформирования на изгиб проволочных TiNi дуг при температурах 18±1 °C (а) и 36±1 °C (б)

В работах [10, 11] обоснованы наиболее важные для практического применения функциональные характеристики сверхупругих дуг:

- главное усилие σ_c – напряжение, соответствующее точке на середине разгрузочного плато;

- коэффициент сверхупругости R_{se} – определяемый отношением тангенса угла наклона упругого участка (E) к тангенсу угла наклона разгрузочного плато ($tg \varphi_u$);
- параметры разгрузочного плато ($\Delta\sigma$, $\Delta\varepsilon$).

На различных этапах ортодонтического лечения требования к развиваемым сверхупругой дугой усилиям могут сильно варьироваться. Для дуг из TiNi сплавов, закрепленных в брэкетах, оптимальными считаются усилия в диапазоне 150÷450 МПа [2]. Значения главного усилия σ_c исследуемых образцов достаточно велики (см. табл. 2), причем они увеличиваются при проведении испытаний при 36 ± 1 °С по сравнению с деформированием при комнатной температуре. Такие завышенные значения могут быть обусловлены наличием трения между ортодонтической дугой и брACKET-системой, т.е. при эксплуатации ортодонтической дуги действующая в пазах брэккетов сила трения понижает номинальную величину главного усилия, определенную по стандартной методике трехточечного изгиба.

Таблица 2. Функциональные свойства проволочных TiNi дуг

T, °C	Технологический режим	σ_m , МПа	E, ГПа	$\Delta\sigma$, МПа	$\Delta\varepsilon$, %	$tg \varphi_u$, ГПа	R_{se}	$\sigma_c \pm 10\%$, МПа	σ_{max} , МПа	ε_{max} , %	ε_{res} , %
18±1	1	962	41,8	297	4,35	6,8	6,15	739±73,9	1036	6,12	0,02
	2	824	41,2	352	4,75	7,4	5,57	526±52,6	893	6,22	0,07
	3	749	42,8	508	5,48	9,3	4,6	384±38,4	909	6,22	0,06
	4	950	41,3	356	3,63	9,8	4,21	698±69,8	1040	5,18	0,02
36±1	1	1061	40,5	218	3,83	5,7	7,11	909±90,9	1186	6,15	0,01
	2	849	39,9	218	4,1	5,3	7,53	639±63,9	919	6,25	0,04
	3	960	41,6	246	4,74	5,2	8	413±41,3	1017	6,1	0,02
	4	954	47,7	217	3,52	6,2	7,69	728±72,8	957	5,04	0,08

Наименьшее развиваемое усилие выявлено у образца, полученного по режиму (3) – 413 МПа, что с учетом вышеизложенного позволяет считать такой режим оптимальным. Для образца (3) характерно также более пологий вид разгрузочного плато и наибольший коэффициент сверхупругости.

Таким образом, исследование функциональных свойств ортодонтических дуг из TiNi сплава выявило существенные различия в кинетике обратимых мартенситных превращений в зависимости от способа задания формы и состояния исходной проволоки. Разработанный авторами данной работы способ характеризуется наиболее оптимальным комплексом функциональных свойств: величиной главного усилия $\sigma_c=413$ МПа, что существенно ниже усилий импортных TiNi дуг; максимальным коэффициентом сверхупругости $R_{se}=8$, а также узким гистерезисом мартенситных превращений, температуры которых легко достижимы в бытовых условиях. Указанные преимущества позволяют рекомендовать режим задания формы изделию из TiNi сплава с одновременным осаждением покрытия нитрида титана к использованию на начальных этапах ортодонтического лечения с комфортными и безопасными для пациента усилиями.

Список литературы

1. Аболмасов Н.Г. Ортодонтия / Н.Г. Аболмасов, Н.Н. Аболмасов. Изд-во МЕДпресс-информ, 2008. – 424 с.
2. Stoner, Morris M. Force control in clinical practice // American Journal of Orthodontics. – 1960. – Vol. 46, Issue 3. – P. 163-186.
3. Лотков А.И., Мейснер Л.Л., Гришков В.Н. Сплавы на основе никелида титана: ионно-лучевая, плазменная и химическая модификации поверхности // Физика металлов и металловедение. – 2005. – Т. 99, №5. – С. 66-78.
4. Ryhanen J. Biocompatibility of Nitinol // Minimally Invasive Therapy & Allied Technologies. – 2000. – Vol. 9. – P. 99-107.
5. Гюнтер В.Э. Имплантационные материалы нового поколения на основе сплавов с памятью формы. Концептуальные физико-технические основы / В. Э. Гюнтер, М. З. Миргазизов // Российский вестник дентальной имплантологии. – 2004. – №1. – С. 52-56.
6. Fu Y., Du H., Zhang S. Deposition of TiN layer on TiNi thin films to improve surface properties // Surface and Coatings Technology. – 2003. – Vol. 167. – P. 129-136.
7. Starosvetsky D. and Gotman I. Corrosion behavior of titanium nitride coated Ni-Ti shape memory surgical alloy // Biomaterials. – 2001. – Vol. 22. – P. 1853-1859.
8. Клубович В.В. Мартенситные превращения в никелиде титана после ионно-плазменного напыления TiN покрытия / В.В. Клубович, В.В. Рубаник, В.В. Рубаник мл., В.Г. Дородейко, Д.А. Багрец, С.Н. Милюкина // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2013. – Т. 18, № 2. – С. 47-51.
9. Пат. № 19507 Рэсп. Беларусь. Способ изготовления биоинертного изделия из материала с эффектом памяти формы на основе никелида титана / В.В. Рубаник, В.В. Рубаник мл., В.Г. Дородейко, Д.А. Багрец; заявители: ГНУ «ИТА НАН Беларуси» и ЗАО «Медицинское предприятие Симург». – № а 20130042; опубл. 30.10.2015 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2015. – №5. – С.43.
10. Segner D., Ibe D. Properties of superelastic wires and their relevance to orthodontic treatment // European Journal of Orthodontics. – 1995. – Vol. 17, Issue 5. – P. 395-402.
11. Meling T. R., Odegard J. The effect of temperature on the elastic responses to longitudinal torsion of rectangular nickel titanium archwires // Angle Orthodontist. – 1998. – Vol. 68, Issue 4. – P. 357-368.

О НЕПРИМЕНИМОСТИ КЛАССИЧЕСКОГО ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ПОДХОДА ПРИ АНАЛИЗЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ

Федоров В.А., Березнер А.Д.

*Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина,
Россия, Тамбов
qwert1009@mail.ru*

Проведены исследования деформационного течения аморфных сплавов на основе кобальта, при испытаниях на ползучесть в температурном интервале от 300 до 1200 К. Показано, что при анализе процессов, протекающих в аморфных лентах, в рамках гидродинамического подхода возникают затруднения в трактовке течения сплавов, с позиции ньютоновской жидкости. Аналитически доказано отсутствие признаков ньютоновского и псевдопластического течений аморфных лент. Найден явный вид функции ползучести аморфных образцов, в условиях переменного температурного поля. Измерено удельное сопротивление ползучести аморфных сплавов.

Введение

В настоящий момент существуют три основные модели, используемые для объяснения процессов, протекающих в аморфных металлических сплавах: модель структурной релаксации [1], модель свободного объема [2], а также гидродинамическая модель [3]. В зависимости от масштабов проявления исследуемых явлений применяют соответствующие подходы. Жидкостный подход основан на подобию исходного топологически-неупорядоченного состояния в жидкостях и металлических стеклах (МС). Все жидкостные модели описываются классической гидродинамикой ламинарного течения. Часто, в рамках этих моделей отдельно находят функцию вязкости, которая описывается экспоненциальными зависимостями френкелевского типа и предположительно позволяет оценить коллективные процессы молекулярного масштаба в макро- проявлении. Примерами работ, в которых используется расчет вязкости в различных неупорядоченных аморфных средах, являются статьи [4,5]. Авторы работы [5] изначально рассматривали исследуемые материалы как предположительно ньютоновский раствор различных составляющих, обладающий достаточно большой вязкостью ($\sim 10^{15}$ Па с) и предлагали использовать эту величину в качестве одной из опорных характеристик внутренних процессов аморфного состояния. Однако, в настоящий момент нет явных результатов, свидетельствующих о выполнении условий ньютоновского течения для аморфных металлических сплавов. Это обстоятельство не позволяет в дальнейшем обоснованно применять систему уравнений классической гидродинамики ньютоновской жидкости, для объяснения свойств аморфных сплавов. В связи с этим, целями данной работы являются: 1) проверка выполнения условия ньютоновского течения в МС при испытаниях на ползучесть; 2) измерение удельного деформационного сопротивления образцов.

Материалы и методика исследования

В экспериментах использовали аморфные металлические сплавы на основе систем элементов Co–Fe–Ni–Si–Mn–B–Cr–Cu–Nb с различным процентным соотношением составляющих. Сплавы получены спиннингованием в виде лент шириной 3,5 мм и толщиной 0,02 мм. Эксперименты проводили на установке, представленной на рис. 1.

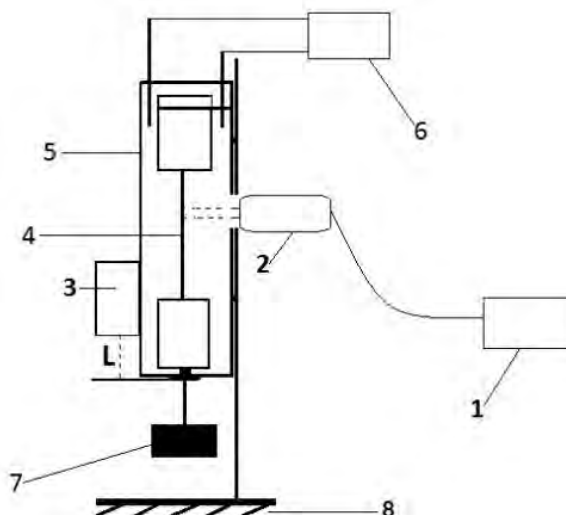


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – ПК, 2 – Testo-845, 3 – триангуляционный датчик, 4 – образец, 5 – печь, 6 – регулятор температуры, 7 – груз, 8 – платформа, поглощающая вибрации.

Образец, вместе с закрепленным грузом ($m=0.09$ кг) помещали в печь и нагревали в воздушной среде в температурном интервале от 300 до 1200 К. Скорость нагрева V составляла 1 К/с и 2 К/с. Температуру образца фиксировали лазерным пирометром Testo-845 и термопарой. Удлинение образцов измеряли лазерным триангуляционным датчиком.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Аналитический вид кривых ползучести аморфных лент.

Характерный вид экспериментальных кривых ползучести представлен на рис.2.

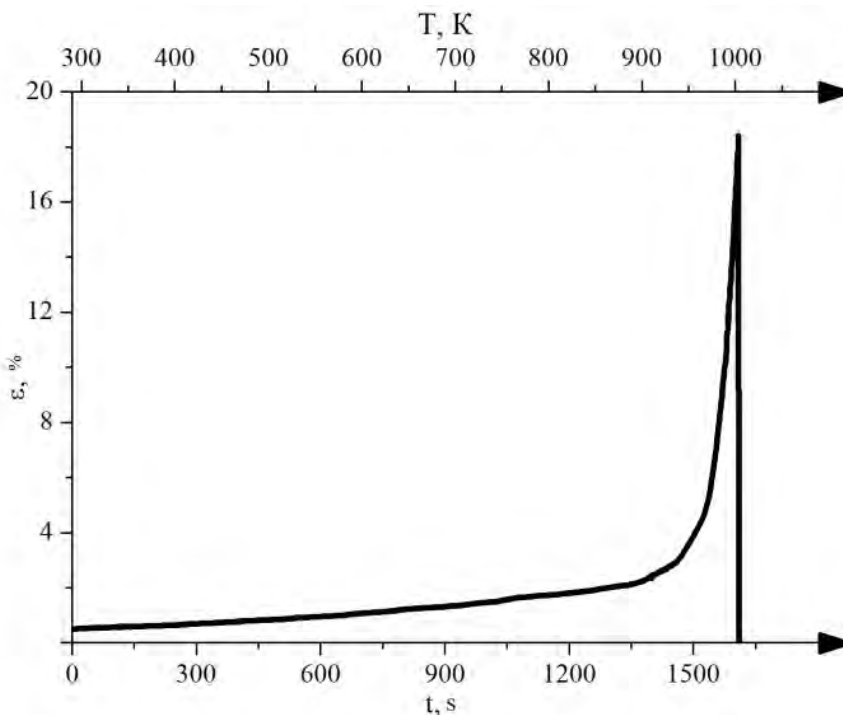


Рис. 2. Стандартный вид кривой ползучести аморфных сплавов

Установлено, что для всех экспериментальных кривых возможен подбор гиперболической зависимости вида:

$$x(t) = x_0 + \frac{Ct}{B^2 - Bt}, \quad (1)$$

где x_0 – начальное показание датчика; C, B – аналитические параметры, имеющие фиксированные значения.

Время деформации ползучести t может быть определено через начальные условия эксперимента (скорость и температуру нагрева), в виде линейного соотношения:

$$t = \frac{T - T_0}{V}, \quad (2)$$

где T_0 – температура начала эксперимента (~ 293 К), T – температура нагрева образца.

Зависимости (1) и (2) позволяют установить связь между нагревом и удлинением лент:

$$x(T) = x_0 + \frac{C(T - T_0)}{B^2V - BT + BT_0}. \quad (3)$$

Соответствие между аналитически предложенной функцией (1) и статистическими данными, полученными в эксперименте, проверялось с помощью ковариации и коэффициента корреляции. Было рассчитано значение коэффициента корреляции данных r , которое имеет величину: $0,9 < r < 1$ ($r_{max} = 0,9972$). Значения $x(t)$, отдельно рассчитанные по формуле (1), в максимально точном случае совпадают с экспериментальными (табличным) данными на 99,97 % (с точностью до приборной погрешности триангуляционного датчика ± 0.001 мм, средне-абсолютной погрешности $\pm 0,0000049$ мм и относительной погрешности $\delta_{min} = 0,000244$). Таким образом, применение корреляционного метода к выражению (1) и экспериментальным данным является адекватным и предложенная формула (1) действительно описывает процесс ползучести в масштабе, для которого этот процесс имеет смысл (масштабы групповых зеренных перестроек). При анализе зависимости (1) был установлен физический смысл величины B – она принимает значения времени, при котором происходит разрыв ленты и ее величина зависит от начальных условий эксперимента (качества образца и др.), а также от режима нагрева. Анализ размерности величины C показал, что данный параметр является коэффициентом с размерностью м с и его значения зависят только от начальных условий эксперимента.

Для достижения поставленных целей проводили дополнительную экспериментальную проверку, позволяющую оценить адекватность использования величин C и B . Оценивали чувствительность данных параметров к влиянию предварительной термической обработки и варьированию скорости нагрева. Экспериментальные данные интерполировали аналитической кривой (1), с подбором соответствующих значений коэффициентов так, чтобы интерполяционная точность, рассчитанная с помощью коэффициента корреляции, имела наперед заданное значение 99,8 %. Затем для каждой серии экспериментов были построены таблицы усредненных величин C и B . Усредненные аналитические кривые, построенные по значениям C и B , соответствуют усредненным экспериментальным кривым, построенным по табличным данным эксперимента. Для дополнительной проверки аналитических уравнений (1) и (3), был проведен прогнозный расчет средней величины удельного сопротивления, по закону Ома:

$$R = \int \frac{\rho dl}{S} = \frac{U}{I} = \frac{\bar{\rho} \Delta l}{\bar{S}}, \quad (4)$$

который показал, что удельное сопротивление образцов при ползучести (как функция удлинения, площади поперечного сечения и температуры) уменьшается и варьируется в интервале значений от 10^{-4} до 10^{-5} Ом м. Данный результат подтверждается экспериментальными проверками, проведенными по методикам мостового и четырех-зондового измерений.

Таким образом, уравнения (1) и (3), а также входящие в них параметры C и B не только описывают процесс ползучести, но также позволяют прогнозировать поведение величин, не входящих в первоначальное рассмотрение. Этот результат свидетельствует о практической достоверности предложенных зависимостей.

Расчет вязкости аморфных сплавов в предположении наличия ньютоновского течения в процессе ползучести

Из литературы известно [6], что вязкость ньютоновских и неньютоновских жидкостей различается по функциональному виду. Это условие позволяет оценить применимость функции вязкости для исследования внутренних процессов, протекающих в сплавах, рассматриваемых в данной работе. Согласно классическому подходу, вязкость ньютоновской жидкости с наличием внутреннего трения находится из уравнения:

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}; \quad (5)$$

η – вязкость ламинарного течения, σ -касательное механическое напряжение, $\dot{\gamma}$ – скорость относительной деформации образца.

Если уравнение (5) не выполняется, то рассматриваемые сплавы не могут считаться ньютоновскими растворами. Поскольку процесс ползучести, исследуемый по методике данной работы, является термоактивируемым, то скорость деформации является функцией температуры и, следовательно, связана с вязкостью, что является недопустимым условием для наличия ньютоновского течения [6]. Вязкость (5) является только функцией температуры и не может быть рассчитана по данным эксперимента ползучести, ввиду постоянного изменения угла наклона у графика функции $\sigma(\dot{\gamma})$, которая должна быть прямой линией с фиксированным углом наклона.

Однако особенности процесса ползучести позволяют предположить наличие псевдопластического или тиксотропного течений в исследуемых образцах. При этих предположениях деформация может протекать согласно степенному реологическому закону псевдопластического течения:

$$\sigma(\dot{\gamma}) = \mu * (\dot{\gamma})^n, \quad (6)$$

где μ – мера консистенции сплава, связанная прямой зависимостью с вязкостью.

Неньютоновская вязкость псевдопластического течения может быть найдена в виде:

$$\eta = \mu * (\dot{\gamma})^{n-1}, \quad (7)$$

как функция температуры, уменьшающаяся в процессе деформации. В случае присутствия тиксотропного течения сдвиговая нагрузка должна зависеть одновременно от длительности и скорости деформации (как функция двух переменных), однако вязкость материала при тиксотропной деформации не удастся найти явно по причине сложной зависимости между основными реологическими величинами.

Для аналитической проверки сделанных выше предположений, производили непосредственные подстановки в (5) и (6) производной функции от выражения (1) в относительной, безразмерной форме, с помощью дополнительного уравнения связи:

$$\varepsilon = (x - x_0)/x_0, \quad (8)$$

а также отдельно находили приращение величины σ (полученное через площадь касательного сечения образца, как функции толщины и удлинения).

Исходя из определения сдвигового напряжения:

$$\sigma = \frac{F}{A}, \quad (9)$$

была найдена площадь сдвигового течения образца - A , как функция от удлинения и среднего значения толщины $\bar{a}$ (с учетом разрыва лент по толщине a , в процессе ползучести):

$$A = \bar{a} \Delta x. \quad (10)$$

В результате было получено явное уравнение вида:

$$\sigma = \frac{F}{A} = \frac{0.9}{\bar{a} \Delta x}, \quad (11)$$

которое можно преобразовать (с помощью замены $\Delta x = (x - x_0)$ на ε) к виду:

$$\sigma = \frac{0.9}{a\varepsilon x_0}. \quad (12)$$

С учетом сохранения гиперболического вида функции ползучести (1) при дифференцировании, было найдено рекуррентное соотношение между удлинением и скоростью относительного удлинения лент:

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{C\dot{\gamma}}{x_0} - \frac{C}{Bx_0}} \quad (13)$$

Путем подстановки (13) в (12) было получено окончательное условие неньютоновского течения аморфных лент:

$$\sigma(\dot{\gamma}) = \frac{0.9B}{\bar{a}B\sqrt{Cx_0\dot{\gamma} - \bar{a}C}}. \quad (14)$$

Из равенства (14) видно, что зависимость механического сдвигового напряжения ползучести от скорости относительного удлинения носит нелинейный характер и не может быть разрешена к виду (5), (6), а также не имеет вид $\sigma(\dot{\gamma}, t)$ – по причине возможности исключения временной составляющей из уравнения (13). Таким образом, уравнение (14) аналитически доказывает отсутствие ньютоновского, псевдопластического и тиксотропного течений на всем температурном интервале в условиях термоактивируемой ползучести аморфных сплавов. Наличие неньютоновского течения, подчиняющегося закономерности (14), также ограничивает применение основных уравнений гидродинамики при исследовании процесса ползучести аморфных сплавов в переменном температурном поле, и накладывает запрет на применение к ним других классических жидкостных моделей (например, модели Максвелла и Фойгта, экспоненциального закона вязкости Френкеля и др.) [6]. Это приводит к необходимости поиска другого теоретического подхода в исследовании свойств аморфных сплавов.

Выводы

1. Пластическая деформация аморфных сплавов в процессе ползучести может моделироваться как неньютоновское течение, однако это обстоятельство усложняет вид основных гидродинамических уравнений, делая их практически неразрешимыми. Для проверки неприменимости жидкостно-ньютоновского подхода к любому аморфному металлическому сплаву, достаточно проверить соответствие процесса ползучести (течения) этого образца гиперболическому закону (3), описанному в данной работе. Удельное сопротивление, зависящее от механической деформации, уменьшается в процессе ползучести и также может быть рассчитано с использованием зависимости (1) или (3).

2. В условиях, близких к равновесным, может естественным образом применяться классическая равновесная термодинамика (без учета неравновесия самих сплавов). Однако для полного и наиболее правильного описания нелинейных процессов, протекающих в аморфных сплавах вне точек локального равновесия (т.е. в любой точке температурного интервала) необходимо использовать теорию, которая позволяет исследовать структурные процессы на макро- уровне без привлечения аналитически неразрешимых жидкостных уравнений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №15-01-04553-а) и гос. задания (проект №2476)

Список литературы

1. Zaichenko S., and A. Glezer, Pros.RAS.Phys.ser. Russia 68, 1488 (2004)
2. Betekhtin V., A. Kadomtsev and A. Kipyatkova, Phys.Jour.ofPhys.Tech.Inst. Russia 40, 85 (1998).
3. Russev K., Mater.Sci.Eng.A 226, 779 (1997).
4. Berlev A., O. Bobrov, V. Khonik, K. Csach, A. Jurikova, J. Miskuf, H. Neuhauser, M.Yu. Yazvitsky, Phys. Rew. B. USA 68, 132203-1 (2003).
5. Csach K., J. Miskuf, A. Jurikova and P. Vojtanik in Creep Behavior of Co-Based Amorphous Alloys, Kosice, 9 July – 12 July 2007, pp. 91-94.
6. Wilkinson W.L., Non-Newtonian Fluids (Pergamon Press London-Oxford-New York-Paris, 1960), pp. 18-19, 21-22, 32

ТЕРМОЗАПОРНЫЙ КЛАПАН

Непомнящая В.В., Рубаник В.В., Рубаник В.В.мл.

*ГНУ « Институт технической акустики НАН Беларуси»,
УО « Витебский государственный технологический университет»
г.Витебск, Беларусь*

Эффект памяти формы в металлах и сплавах имеет не только научное, но и большое практическое значение; так в ряде случаев применение его обеспечивает решение очень сложных технических проблем [1]. Научная и практическая значимость этого эффекта привела к широкому исследованию его природы. Сплавы с эффектом памяти формы (СПФ) нашли широкое применение в технике и медицине. Наибольший интерес из известных материалов представляют высокопрочные и коррозионностойкие сплавы на основе никелида титана (TiNi) [2,3].

В совместной лаборатории перспективных материалов и технологий (ВГТУ и ИТА НАН Беларуси) разработан автоматический термозапорный клапан с TiNi исполнительным элементом, регулирующий поступление воды и срабатывающий при достижении определенной критической температуры.

Разработанный термозапорный клапан позволяет:

- использовать термочувствительный элемент не один раз, а «многократно», что является экономически эффективным;

- конструкция клапана не имеет сложных механизмов и сборку можно осуществить без специальных навыков и оборудования;

- за счет TiNi элемента запорный клапан прекращает подачу воды, если её критическая температура достигнет определённого значения, в нашем случае $48 \div 50$ °С.

Изначально термозапорный клапан имел конструкцию, описанную в работе [3]. Однако в связи с расположением исполнительного TiNi элемента по оси симметрии втулки 2 усложнилась его сборка. Поэтому был разработан клапан (рисунок 1), в котором TiNi элемент расположен перпендикулярно направлению перемещения штока 13 и установлен неподвижно в пазах перепускной втулки.

Работа термозапорного клапана описана в работе [4,5].

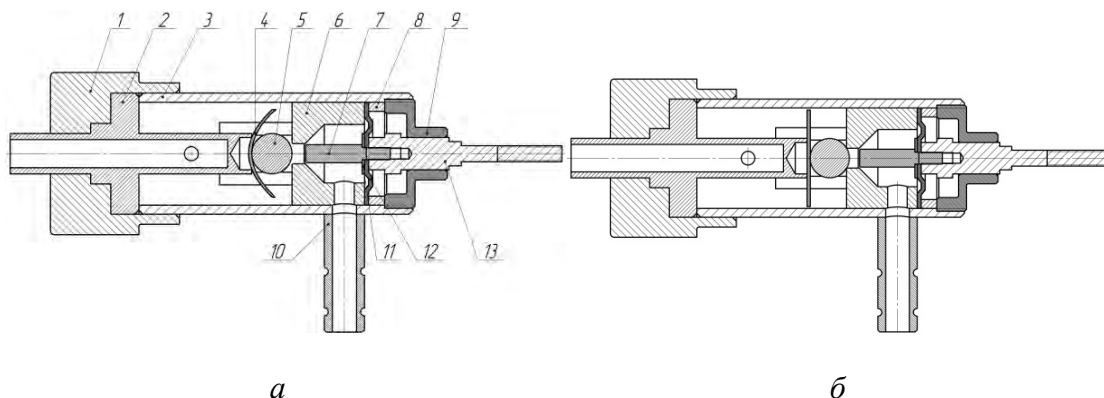


Рис. 1. Термозапорный клапан. *а* – положение «открыто»; *б* – положение «закрыто». 1 – винтовая крышка; 2 – втулка; 3 – корпус; 4 – TiNi элемент; 5 – шарик; 6 – перепускная втулка; 7 – винт; 8 – кольцо; 9 – крышка; 10 – ниппель; 11 – кольцо; 12 – ниппель, 13 – шток

Сплавы на основе никелида титана привлекают большой интерес с точки зрения их практического применения из-за превосходных функциональных и механических свойств. Структурные изменения и фазовые превращения являются ключевым фактором, влияющим на применение сплавов, поскольку они чувствительны ко всем видам термомеханической обработки, включая термомеханическую тренировку при наведении ЭПФ.

На функциональные свойства сплавов с памятью формы влияет множество факторов (рисунок 2) [6].



Рис. 2. Факторы влияющие на функциональные свойства СПФ

При эксплуатации изделий из сплавов с памятью формы особо жёсткие требования предъявляются к температурному интервалу восстановления формы, величине обратимой и остаточной деформации, максимальной полностью обратимой деформации. Функциональные свойства СПФ определяются в первую очередь составом сплава и структурой. Эффективно управлять структурным состоянием СПФ позволяет термомеханическая обработка. При варьировании величины накопленной деформации и температуры последеформационного отжига можно получить полный спектр структурных состояний материала.

Поскольку на механические и функциональные свойства никелида титана существенно влияет термообработка, то предварительно были проведены исследования по выбору режимов задания формы исполнительному элементу, состава Ti-50,4ат.%Ni и термической обработки. Образцы исполнительного элемента подвергали термической обработке при различных температурах 400 , 450 , 480, 500 , 550, 600°C с временем выдержки 30 минут и последующей закалке в воду. После отжигов проводили дифференциально термический анализ (калориметр «Mettler Toledo 822е»), который позволил определить температуру срабатывания исполнительного элемента термозапорного клапана (рис. 3).

Оценивая полученные данные с помощью ДСК кривых видно, что исполнительный элемент запорного клапана, срабатывает при температурах близких к 40 ÷ 50 °C, при термической обработке в диапазоне от 450 до 500 °C.

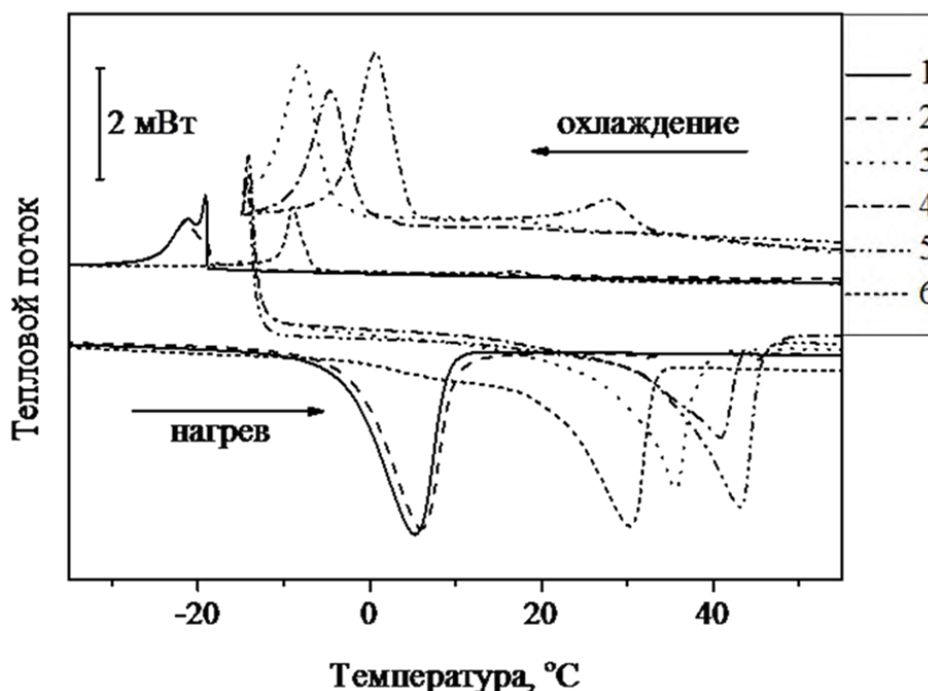


Рис. 3. Зависимость теплового потока от температуры образца никелида титана после термообработки при 600°C (1), 550°C (2), 500°C (3), 480°C (4), 450°C (5) и 400°C (6) в течении 30 минут с последующей закалкой.

Для окончательного выбора термообработки исполнительного элемента, образцы испытывали на трехточечный изгиб на разрывной машине ИП 5158-5. Образцы были отожжены при температурах 400 , 450 , 500 , 550 °C. Время термообработки было выбрано 1, 2, 3 часа с последующей закалкой в воду.

Из анализа полученных данных выбран наиболее оптимальный режим задания формы: нагрев до 500 °С, выдержка 1 час и последующая закалка в воду (рисунок 4, кривая 3). При данной температуре в образце развивается минимальное напряжение, которое соответствует фазовому пределу текучести, т.е. осуществляется переход от упругой деформации к пластической. Таким образом образец отожженный при температуре 500 °С в течении 1 часа более пластичен и является лучшим вариантом для применения в конструкции разработанного запорного клапана.

При испытании TiNi элемента на помещенного в корпус клапана, в образцах наблюдалась остаточная деформация, сохраняющаяся после разгрузки элементов. Поэтому были проведены испытания по восстановлению формы. Для исследования функционально- механических свойств было сконструировано специальное измерительное устройство, позволяющее дистанционно производить установку и извлечение образцов в условиях «горячей» камеры, а также осуществлять изменение их температуры с непрерывным измерением длины образца. Длину образца измеряли индуктивным датчиком.

Зависимости изменения прогиба образца от температуры нагрева представлены на рисунке 5.

Результаты исследований приведены в таблице 1.

Эксперименты показали, что образцы в процессе нагревания начинают восстанавливать форму при температуре $\approx 45-50$ °С, совпадающей с началом стадии обратного мартенситного превращения при нагреве (рисунок 6). Восстановление формы заканчивается при температуре $\approx 65-70$ °С, соответствующей температуре окончания превращения. Образец восстанавливает деформацию, прогибаясь до 1,2 мм, что соответствует 4% деформации. Коэффициент деформации, определяли как отношение величины предварительной остаточной деформации к деформации, возвращаемой при нагревании. Таким образом, образцы полностью восстанавливают свою изначальную форму.

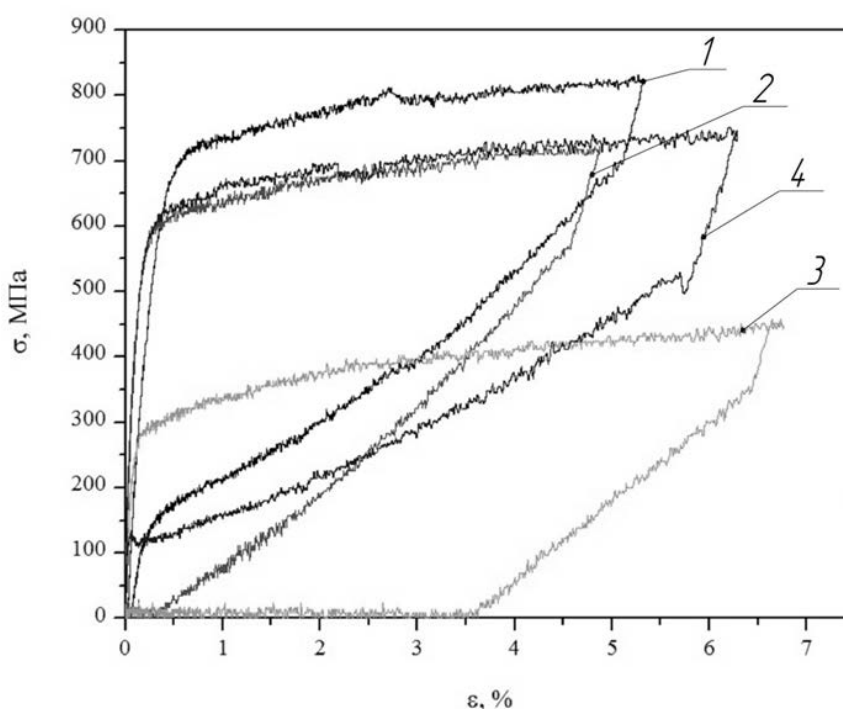


Рис. 4. Деформационные кривые при изгибе TiNi элемента. Температура отжига: 1 – 400 °С; 2 – 450 °С; 3 – 500 °С; 4 – 550 °С. Время термообработки 1 час.

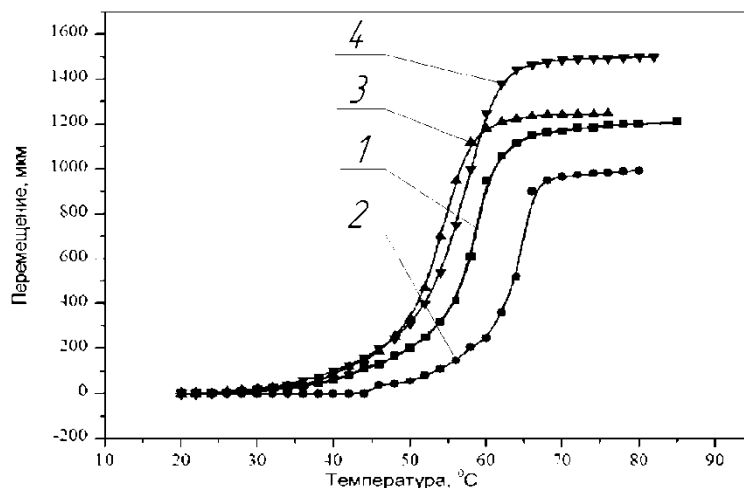


Рис. 5. Зависимость прогиба TiNi плющенко от температуры. Температура отжига: 1 – 400 °C; 2 – 450 °C; 3 – 500 °C; 4 – 550 °C.

Таблица 1. Зависимость прогиба TiNi элемента от температуры

Температура отжига, °C	Прогиб, мм	$A_{нач.}$ °C	$A_{к.}$ °C	ε % при нагреве	$\varepsilon_{ост}$ %	Коэффициент возврата деформации, %
400	1,2	50	70	4	0,1	2,5
450	1	45	70	3,3	0,5	15,1
500	1,2	50	65	4	3,5	87,5
550	1,4	50	70	4,67	0,2	4,3

Выводы по результатам работы:

- разработана конструкция и изготовлен термозапорный клапан с исполнительным элементом из TiNi сплава;
- изучены режимы задания формы TiNi элементу за счет термической обработки;
- конструкция прошла натурные испытания и может быть рекомендована к практическому использованию.

Список литературы

1. Тихонов, А. С., Герасимов, А. П., Прохорова, И. И. (1981) Применение эффекта памяти формы в современном машиностроении, Москва, 81 с.
2. Лихачев, В. А. (1998) Материалы с эффектом памяти формы: справ. изд.: в 4т., Санкт-Петербург: НИИХ СПбГУ, Т.2., 374 с.
3. Фаткулина, Л.П. (1990), Сплавы с памятью формы на основе никелида титана, Технология легких сплавов, 1990, № 4, С. 48.
4. Рубаник, В.В., Рубаник, мл., В.В., Непомнящая, В.В. (2014) Запорный клапан с исполнительным элементом из никелида титана, Вестник Брестского государственного технического университета. Машиностроение, 2014, №4, С. 31-33.
5. Рубаник, В.В.мл., Непомнящая, В.В. (2015), [Термозапорный клапан с исполнительным элементом из никелида титана], Перспективные материалы и технологии, Труды Международного симпозиума, Витебск, 2015, С. 203-204.
6. Brailovski, Ed. V., Prokoshkin, S., Terriault, V., Trochu, F. (2003) Shape memory alloys: fundamentals, modeling and applications, Montreal; ETSPubl, 851 p.

НЕКОТОРЫЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЯЖЕЛЫХ СПЛАВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЙ КОНСОЛИДАЦИИ

Юрлова М.С., Григорьев Е.Г.

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия,
yurmary@mephist.ru

В работе изучено влияние режимов спарк-плазменного спекания на микроструктуру и механические свойства сплавов ВНЖК-90 и ВНЖК-93. Установлено, что при спарк-плазменном спекании достижение теоретической плотности компактов из тяжелых сплавов возможно при твердофазном спекании. Исследовано влияние способа получения порошков на их кинетику спекания и конечную микроструктуру сплава. Показано, что для исследуемых сплавов максимальный уровень механических свойств при спарк-плазменном наблюдается при температуре спекания 1300 °С. Установлено, что изменение скорости нагрева не вносит вклад в изменение плотности образцов. В то же время на механические свойства скорость спекания оказывает существенное влияние.

1. Введение

Тяжелые вольфрамовые сплавы (ТВС) находят широкое применение в различных областях и обладают рядом ценных свойств, главным из которых является способность сохранять высокое значение твердости при повышенных температурах. Наибольшее распространение получили сплавы ВНЖ (W–Ni–Fe), ВНЖК (W–Ni–Fe–Co), ВМ (W–Cu), содержание вольфрама в которых колеблется от 90 до 98 весовых процентов. Никель, железо и медь служат в качестве связующей матрицы, которая удерживает хрупкие зерна вольфрама вместе, тем самым делая сплавы пластичными и легко поддающимися механической обработке.

Тяжелые сплавы на основе вольфрама используются в качестве радиационной защиты от облучения, находя широкое применение в атомной промышленности, в ракетной технике, в качестве компонентов боеприпасов. ТВС получают методами порошковой металлургии, в частности, методом электроимпульсного плазменного спекания. Однако свойства сплавов, полученных этим способом, сильно отличаются в зависимости от выбора режима спекания.

Целью данной работы являлось изучение закономерностей влияния режимов спарк-плазменного спекания на микроструктуру и механические свойства сплавов ВНЖК-90 и ВНЖК-93.

2. Экспериментальные результаты

2.1. Характеристика спекаемых порошков

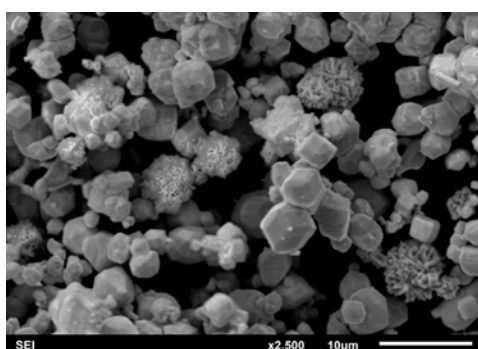
В качестве исходных материалов для получения плотных компактов использовали два вида порошков ВНЖК, данные о которых приведены в таблице 1.

Спарк-плазменное спекание вольфрамовых порошков проводилось на установке LABOX™ Модель 625 (SinterLand, Japan).

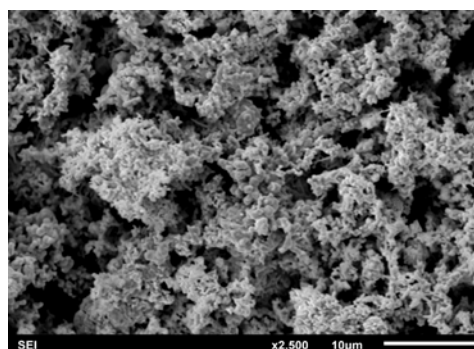
Микроструктура порошков, полученная на растровом электронном микроскопе, приведена на рисунке 1. Видно, что порошки сплава ВНЖК-90 состоят из механической смеси отдельных частиц. ВНЖК-93 представляет собой губчатую структуру и выделить отдельные частицы разного состава невозможно. Губчатая структура объясняет низкую насыпную плотность этого порошка.

Таблица 1. Данные об исходных порошках сплавов ВНЖК-90 и ВНЖК-93

Порошок		ВНЖК-90	ВНЖК-93
Способ получения порошка		Механическое смешение металлических порошков W, Ni, Fe, Co.	Совместное восстановление оксидов W, Ni, Fe, Co.
Средний размер зерна по Фишеру D_f , мкм		4,5	1,6
Насыпная плотность, г/см ³		3,92	1,7
Состав, масс. %	W	остальное	остальное
	Ni	7,6	5,6
	Fe	1,7	1,4
	Co	0,97	0,73
	O ₂	-	0,25



a



б

Рис. 1. Микроструктура порошков, полученная на растровом электронном микроскопе. *a* – ВНЖК-90, *б* – ВНЖК-93

2.2. Спарк-плазменное спекание сплавов ВНЖК

а) Изменение температуры спекания. Исследовалось влияние температуры спекания на микроструктуру и механические свойства. Первая серия образцов изготавливалась следующим образом. Спекаемые пробы нагревались линейно до различных температур от 900 до 1400 °С при скорости нагрева 100°С/мин и выдержке при максимальной температуре в течение 20 мин. Прикладываемое к порошку внешнее давление было постоянным и составляло 40 МПа. Параметры образцов приведены в таблице 2.

Как видно из таблицы, у сплава ВНЖК-90 при температуре 850-900 °С проявляется заметное увеличение плотности. У сплава ВНЖК-93 оно имеет место только при 1100°С.

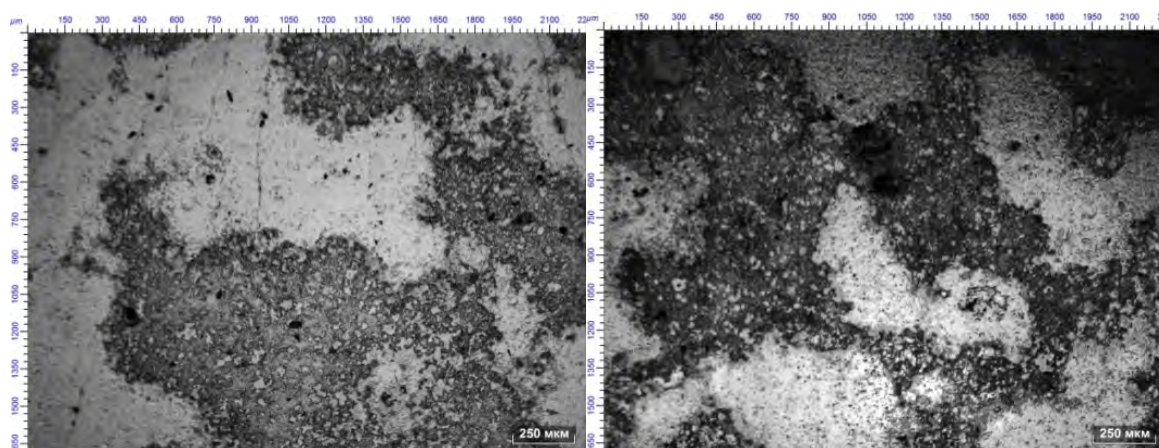
Среди образцов 1-1 – 6-1 выделяется образец 6-1 (ВНЖК-90 нагретый до 1400°С), обладающий максимальной плотностью - 18,8 г/см³. Данная величина больше теоретической для данной смеси порошков (18,16 г/см³). Данное явление объясняется тем, что при температуре спекания 1400 °С связка (Fe, Ni, Co) размягчается и в процессе прессования происходит ее выдавливание из образца.

С увеличением температуры спекания при одной и той же скорости нагрева происходит значительный рост зерен вольфрама и при 1300°С наблюдается «разделение» внутри прессовки на зоны с крупными вольфрамовыми зернами (светлые области на рисунке) и смесью связующего с вольфрамом (темные зоны). Это явление объясняет общее увеличение плотности сплавов при увеличении температуры. Мик-

роструктуры сплавов, спеченных при 1300 °С со скоростью 100 °С/мин показаны на рисунке 2.

Таблица 2. Режимы спекания и значения плотности для образцов, полученных методом СПС (первая серия)

№ п/п	Сплав	Режим спекания (Температура, °С – Скорость нагрева, °С/мин)	Плотность, г/см ³	Относительная плотность, % ТП
1-1	ВНЖК-90	900-100	15,2	84
2-1		1000-100	17,2	95
3-1		1100-100	15,3	84
4-1		1200-100	17,4	96
5-1		1300-100	16,9	93
6-1		1400-75	18,8	100
8-1	ВНЖК-93	900-100	13,3	73
9-1		1000-100	13,0	72
10-1		1100-100	17,3	95
11-1		1200-100	17,2	95
12-1		1300-100	17,0	94



a

б

Рис. 2. Микроструктура образцов, полученных методом СПС; $T_{\text{спек}} = 1300^{\circ}\text{C}$; скорость нагрева $100^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. *a* – ВНЖК-90, *б* – ВНЖК-93

Для сплава ВНЖК-93 при температурах выше 1100 °С увеличения плотности не наблюдается. Это связано со структурой исходных порошков. В отличие от сплава ВНЖК-90, в котором структура была представлена отдельными частицами и, как следствие, усадка протекала в течение более длительного времени, порошок ВНЖК-90 имел губчатую структуру, поэтому стадия активной усадки протекала при более низких температурах.

Проведены прочностные испытания. Их результаты представлены на рисунке 3 в виде графического изображения зависимости предела прочности от температуры спекания.

Как и следовало ожидать, зависимости прочности согласуются с данными по плотности образцов. Для сплава ВНЖК-90 наблюдается увеличение механических свойств, которое вызвано общим увеличением плотности образцов вследствие стадии активной усадки. Точка на графике, соответствующая температуре спекания

1400 °С выделяется из этого ряда. Сплав, соответствующий ей, обладает резко отличающимся от других низким значением прочности. Это явление связано с выдавливанием связки в процессе спекания, о чем было сказано ранее. Выдавливание связки привело к тому, что в образце остались преимущественно зерна вольфрама, который, как известно, отличается хрупкостью, поэтому резкое снижение прочности при высоких температурах закономерно.

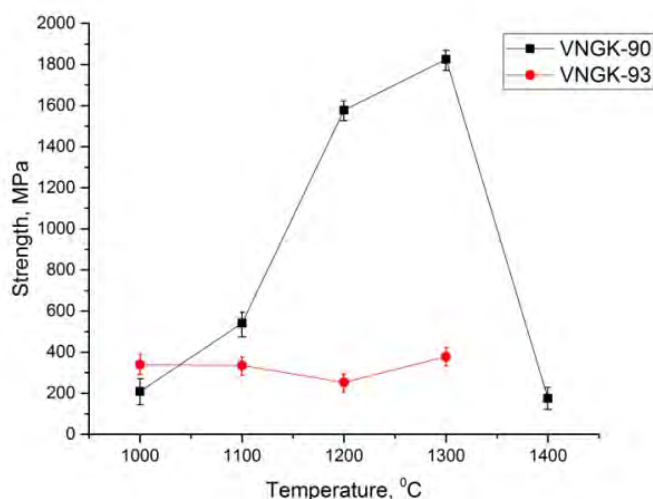


Рис. 3. Зависимости предела прочности от температуры спекания сплавов

Для сплава ВНЖК-93 существенного изменения механических свойств не наблюдается. Это явление также согласуется с данными по плотности, так как усадка при температурах свыше 1100 °С не происходит и значения механических свойств находятся в одном диапазоне.

б) Изменение скорости нагрева. При изготовлении второй серии образцов фиксировалась температура спекания (1300 °С), в то время как сам процесс проводился при различных скоростях нагрева: 10, 15, и 20 °С/мин. Время выдержки и приложенное напряжение, оставались неизменными и составляли 20 мин и 40 МПа соответственно. Параметры образцов второй серии приведены в таблице 3.

Таблица 3. Режимы спекания и значения плотности образцов, полученных методом СПС

№ п/п	Сплав	Режим спекания (Температура, °С - Скорость нагрева, °С/мин)	Плотность, г/см ³	Относительная плотность, % ТП
1-2	ВНЖК-90	1300-10	16,9	93
2-2		1300-15	16,8	93
3-2		1300-20	16,6	91
4-2	ВНЖК-93	1300-10	17,0	93
5-2		1300-15	16,7	92
6-2		1300-20	16,9	93

Как видно из таблицы 3, максимальные значения плотности и в сплаве ВНЖК-90, и в сплаве ВНЖК-93 достигаются при минимальной скорости нагрева 10 °С/мин. Зависимость плотности сплавов от скорости спекания представлена на рисунке 4.

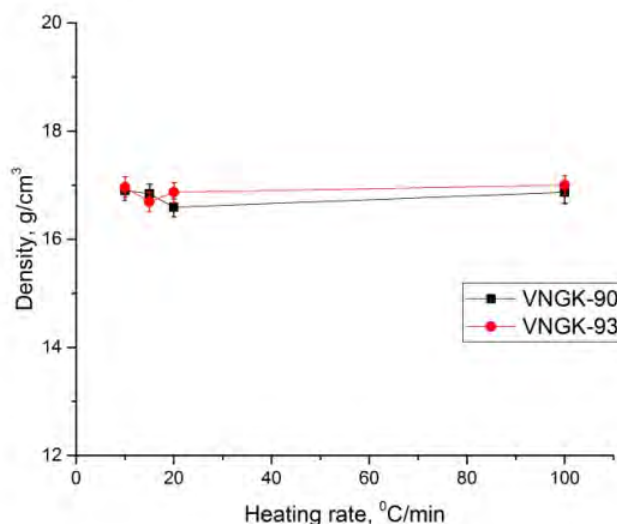


Рис. 4. Зависимости плотности от скорости нагрева порошков

Проанализировав полученные зависимости, можно сделать вывод о том, что на плотность сплавов скорость спекания влияния не оказывает.

На рисунке 5 представлены зависимости микротвердости для сплавов ВНЖК при различных скоростях нагрева и $T_{\text{спек}} = 1300^\circ\text{C}$.

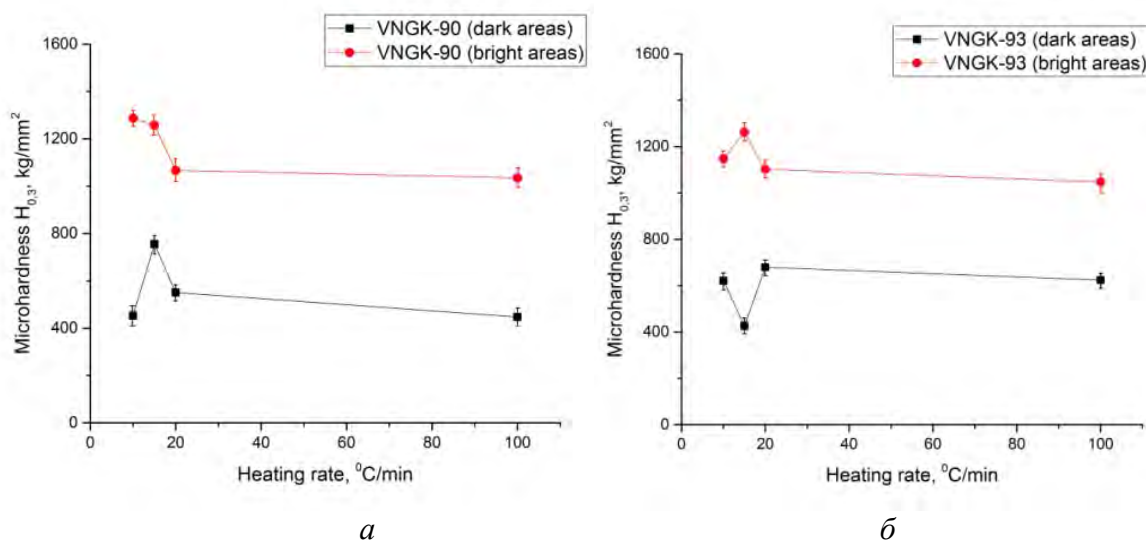


Рис. 5. Зависимости микротвердости от скорости нагрева порошка.

a – ВНЖК-90, *б* – ВНЖК-93

Как показано на графиках, светлые области, соответствующие скоплениям зерен вольфрама, обладают существенно более высокими значениями микротвердости, однако при увеличении скорости нагрева до $100^\circ\text{C}/\text{мин}$ наблюдается их уменьшение. Данное явление можно объяснить тем, что при низких скоростях нагрева образуются зерна вольфрама гораздо большего размера, чем при высоких.

Для темных областей, которые соответствуют областям Ni-Fe-Co связи, тенденции к уменьшению или увеличению показателей микротвердости не наблюдается, так как вклад в изменение значений вносит только рост зерен вольфрама.

На рисунке 6 приведены зависимости прочности сплавов ВНЖК-90 и ВНЖК-93 от скорости нагрева.

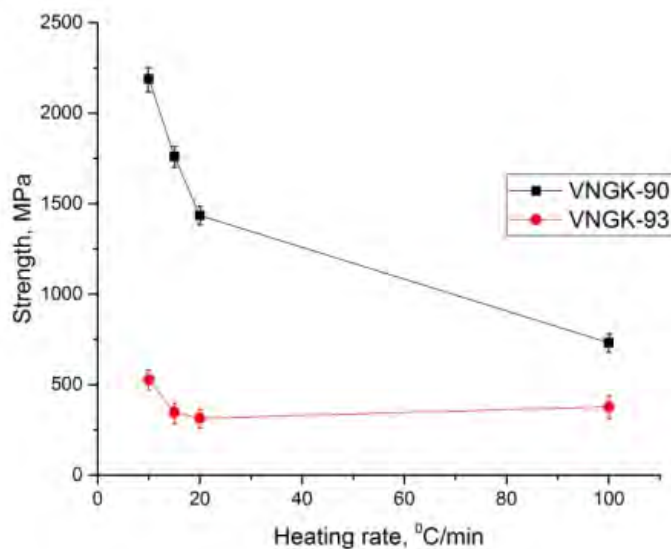


Рис. 6. Зависимости микротвердости от скорости нагрева порошка

Следует отметить, что полученные зависимости коррелируют с данными по микротвердости сплавов. Как и следовало ожидать, при уменьшении скорости нагрева возрастают прочностные характеристики, так как укрупняется зерно вольфрама. Также наблюдается четкое различие в значениях предела прочности: для сплава ВНЖК-90 (порошки получены механическим смешением компонентов) значения предела прочности значительно выше, чем для сплава ВНЖК-93 (порошки получены совместным восстановлением оксидов). Таким образом, на

механические характеристики сплавов существенное влияние оказывает способ получения исходных порошков.

3. Выводы

В работе изучено влияние режимов спарк-плазменного спекания на микроструктуру и механические свойства сплавов ВНЖК-90 и ВНЖК-93. Установлено, что при спарк-плазменном спекании достижение теоретической плотности компактов из тяжелых сплавов возможно при твердофазном спекании, в отличие от свободного спекания, при котором максимальная плотность достигается в условиях расплавления связующего. Исследовано влияние способа получения порошков на их кинетику спекания и конечную микроструктуру сплава. Показано, что в случае изготовления совместным восстановлением смеси оксидов, достижение теоретической плотности компактов наблюдается при температурах на 200 °С ниже, чем при использовании механической смеси порошков. Показано, что для исследуемых сплавов максимальный уровень механических свойств при спарк-плазменном спекании наблюдается при температуре спекания 1300 °С. Установлено, что изменение скорости нагрева не вносит вклад в изменение плотности образцов. В то же время на механические свойства скорость спекания оказывает существенное влияние, что связано с более равномерным распределением элементов сплавов при более длительном нагреве. Показано, что прочность сплавов зависит от морфологии исходных порошков. Сплавы, изготовленные из смеси порошков обладают большими значениями прочности, чем сплавы, порошки которых получены совместным восстановлением оксидов.

Список литературы

1. Chuvildeev V, Nokhrin A, Baranov G 2010 Vestnik Nizhegorodski University 2-1 47-60.
2. Povarova K, Alymov M, Gavrilin O, Drozdov A, Kachnov A, Korenovskii N, Bannykh I 2008 Russian Metallurgy (Metally) 6 52-55
3. Grigoryev E, Kalin B 2008 Electropulse technology for creating materials from powders (Moscow: NRNU MEPhI) 152 pp (in Russian)
4. Boldin M 2012 Physical basis of the technology of spark-plasma sintering (Nizhny Novgorod: NGTU) 59 pp (in Russian)
5. Bose A, Sims D, German R 1988 Metallurgical Transactions March 3 487-494

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛОРЕКТАЛЬНОГО СТЕНТА

¹Легкоступов С.А., ^{1,2}Рубаник В.В., ^{1,2}Рубаник В.В.мл.

*ГНУ «Институт технической акустики НАН Беларуси»,
УО «Витебский государственный технологический университет»
г.Витебск, Беларусь*

Повсеместное использование саморасширяющихся стентов из сплава с эффектом памяти формы (ЭПФ) обусловлено их малотравматичностью, эффективностью ликвидации острой непроходимости полых органов.

Для лечения злокачественных новообразований толстого кишечника и прямой кишки в совместной лаборатории «Перспективные материалы и технологии» ИТА НАН Беларуси и ВГТУ в сотрудничестве со специалистами Витебского областного клинического специализированного центра разработана технология изготовления колоректального стента из монокристаллического никелида титана [1] на основе конструкции предложенной в [2].

Колоректальный стент – специальная, изготовленная в форме цилиндрического каркаса упругая металлическая или пластиковая конструкция (рис. 1), которая помещается в просвет полых органов и обеспечивает расширение участка, суженного патологическим процессом. Стент обеспечивает проходимость физиологических жидкостей, расширяя просвет полого органа (пищевода, кишечника, желчевыводящих путей). Эффект стентирования сильнее и продолжительнее, чем при баллонной дилатации, при этом снижается риск повторного стеноза или перфорации [3].

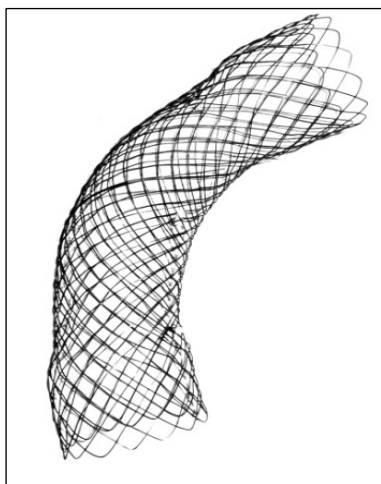


Рис. 1. Внешний вид колоректального TiNi стента

В качестве материала для изготовления стентов использовали проволоку медицинского никелида титана Ti–55,77 вес.% Ni, изготовленную в ЗАО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ» (г. Москва) марки ТН1 диаметром 0,35 мм. Проволоку TiNi предварительно отжигали на проход при 650°C с охлаждением на воздухе. Интервал температура обратного фазового перехода, измеренный методом дифференциальной сканирующей калориметрии, составил от 18 до 21°C.

Плетение осуществляли путем навивки проволоки на специальную оснастку с последующей термической обработкой в среде инертного газа, таким образом задавая устойчивую форму стенту при температуре выше $\approx 360^{\circ}\text{C}$, т.е. температуре человеческого тела [4]. Поверхность такого стента образована жесткими, но гибкими и упругими элементами – нитями. Нити образуют многозаходные винтовые спирали. Причем одна группа нитей с общим направлением намотки переплетена с другой группой нитей, имеющей противоположное направление намотки (рис. 2). Концы нитей двух групп по торцам сетки соединены между собой. Диаметр стента составляет 30 мм – рабочая часть и 36 мм – окончания стента, длина стента 135 мм, размер ячейки 4 мм.

При приложении небольших осевых усилий нити двух групп скользят друг по другу. Угол наклона их изменяется, но общая форма сетчатого протеза благодаря

плетениям разных групп нитей между собой и соединениями разных групп нитей в целом сохраняется при уменьшении диаметра протеза. Такая конструкция плетеного стента позволяет при относительном малом изменении его длины в сложенном состоянии получить относительно большое уменьшение его [2]

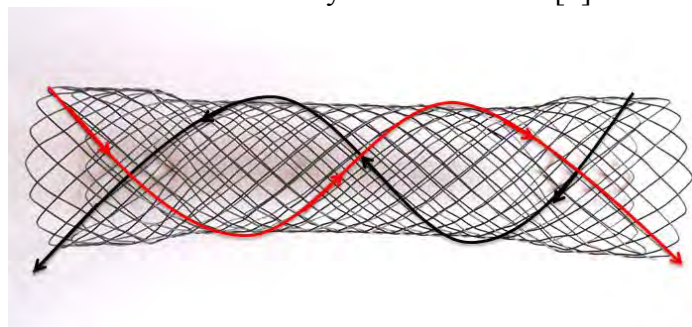


Рис. 2. Переплетение нитиноловых нитей в стенте

Поскольку термообработка играет важную роль в технологии изготовления стента, были проведены исследования по влиянию различных режимов термообработки проволоки TiNi на её механические и функциональные свойства при комнатной (20°C) температуре и при температуре человеческого тела ($36-38^{\circ}\text{C}$). Испытания проводили на разрывной машине ИП-5158. Деформационные кривые проволоки стента после различных режимов термообработки представлены на рисунках 3 и 4.

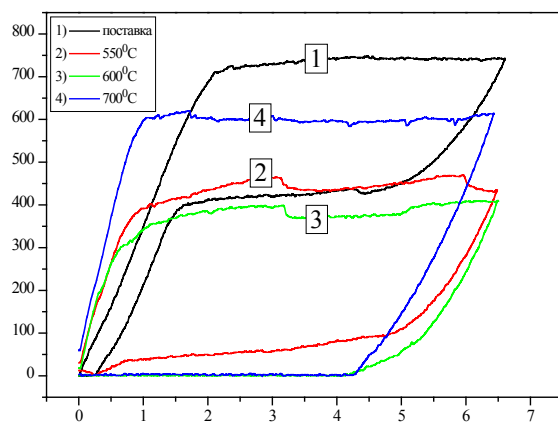
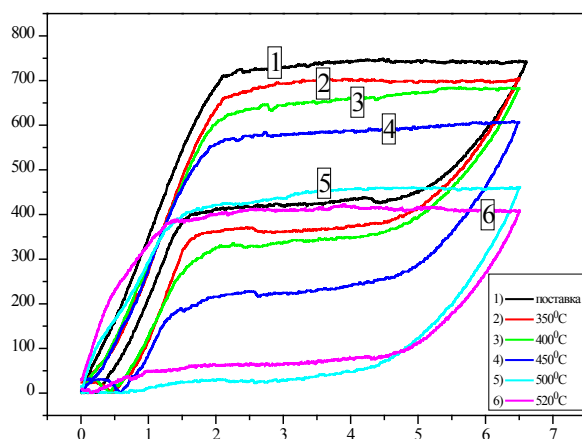


Рис.3. Деформационная кривая проволоки стента при 20°C после термообработки при температурах $350-700^{\circ}\text{C}$

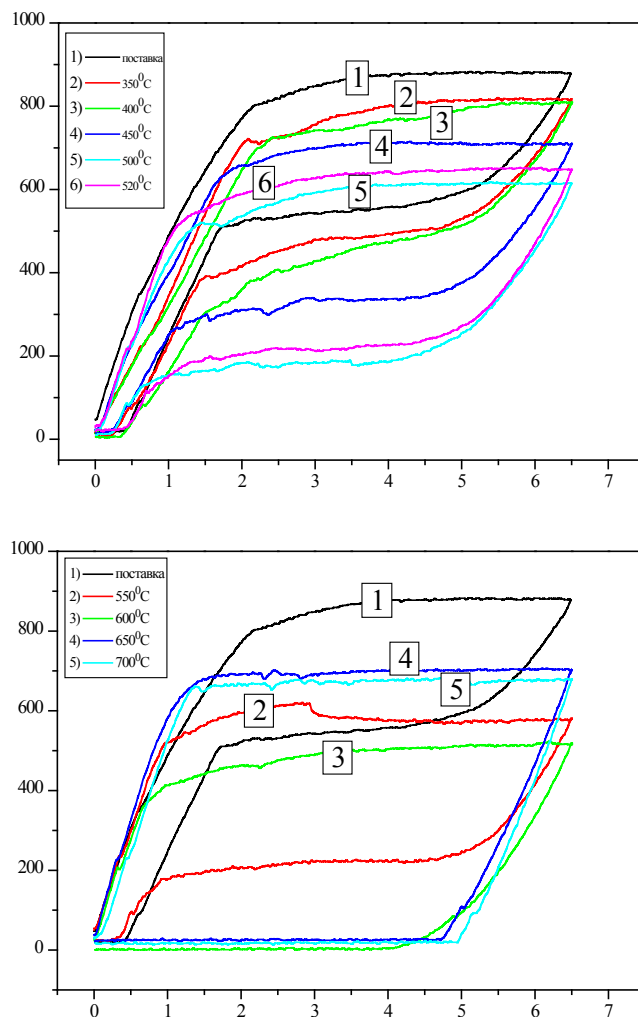


Рис. 4. Деформационная кривая проволоки стента при 38°C после термообработки при температурах 350–700°C

После термообработки стента осуществляли контроль качества поверхности стента и его функциональных свойств. Установлено, что отжиг при 350°C позволяет сохранить достаточно высокие значения фазового предела текучести как при комнатной температуре ($\sigma_m = 700 \pm 20$ МПа), так и при температуре 38°C ($\sigma_m = 780 \pm 30$ МПа). При этом наблюдается полное закрепление формы стента и хорошие псевдоупругие свойства ($\epsilon_{упр} = 5 \div 6$ %).

Также были проведены дополнительные измерения при различных условиях деформации: поперечное и продольное сжатие, трехточечный изгиб при температурах 18°C и 25°C – интервал температур заправки стента в систему доставки; 36°C и 42°C – интервал температур, когда стент находится внутри человеческого тела.

Единых стандартов для испытаний стентов на сегодняшний день не существует, и каждый производитель испытывает изготавливаемую продукцию по собственной методике [6]. В основе большинства методик испытаний стентов лежит измерение их упруго-силовых характеристик при различных схемах деформирования и разных температурах. В нашем случае при исследовании поперечного и продольного сжатия стент подвергался сжатию от исходного состояния на 50%. Результаты испытаний и диаграммы упруго-силовых характеристик колоректального стента при дан-

ных деформациях представлены на рисунках 5 и 6. Погрешность измерений составляла $\pm 0,1\text{Н}$.

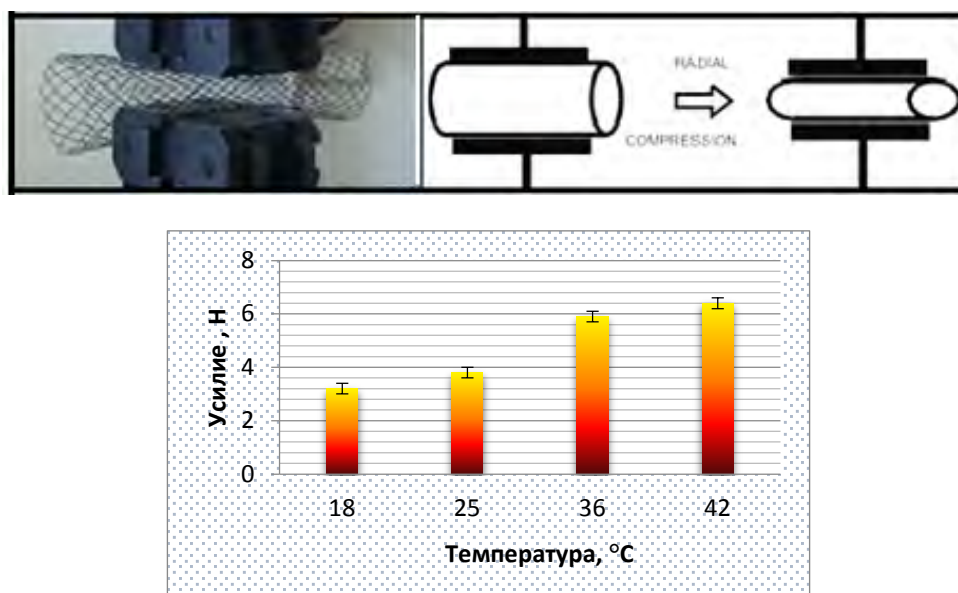


Рис. 5. Схема поперечного сжатия и диаграмма упруго-силовых характеристик стента

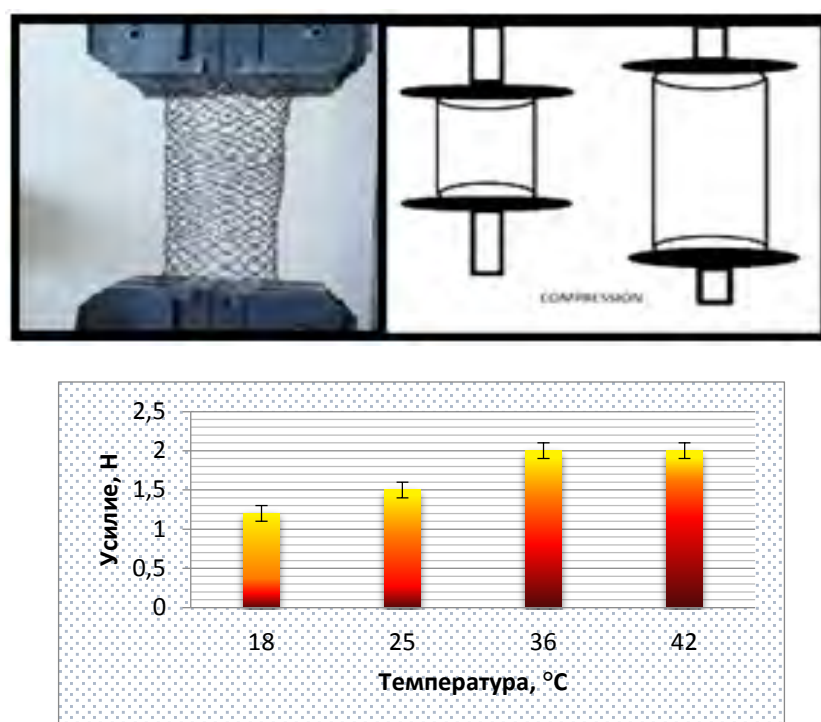


Рис. 6. Схема продольного сжатия и диаграмма упруго-силовых характеристик стента

При испытании на трехточечный изгиб стент помещался между тремя опорными элементами, после чего центральный опорный элемент смещали на 30мм, как это показано на рисунке 7, и в таком положении измеряли усилие развиваемое стентом. Полученные значения представлены на диаграмме (рис. 7). Погрешность измерений составляла $\pm 0,1\text{Н}$.

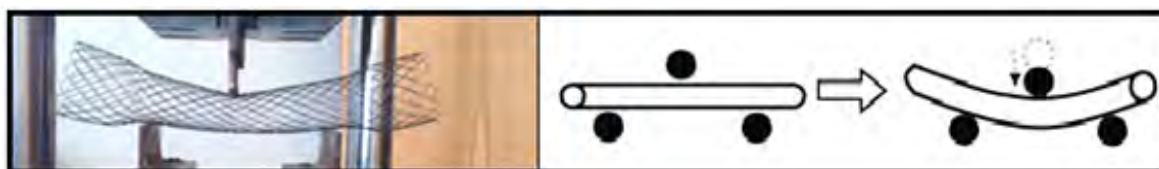


Рис. 7. Схема трехточечного изгиба и диаграмма упруго-силовых характеристик стента

В результате исследований упруго-силовых характеристик стента при различных схемах деформирования получены следующие максимальные значения усилий:

- при температурах заправки стента в систему доставки – 3,8Н,
- при температурах человеческого тела – 6,4Н.

Установлено, что отжиг при 350°C позволяет сохранить достаточно высокие значения фазового предела текучести как при комнатной температуре, так и при температуре человеческого тела.

Список литературы

1. Рубаник В.В., Рубаник В.В. мл., Легкоступов С.А., и др. Колоректальный TiNi стент; Международная конференция «Сплавы с эффектом памяти формы: свойства, технологии, перспективы». 2014г. Витебск. 143-145с.—
2. Стент: пат. 2089131 Росс. Федерация, А61F2/06, А61F2/01 / С.А.Пульнев, А.В. Карев, С.В. Щукин / Заявл. 28.12.93.
3. Рубаник В.В., Рубаник В.В.мл., Легкоступов С.А., Денисенко В.Л. Разработка внутри-сосудистых протезов (стентов) из сплава с эффектом памяти формы. – 118-120с. Минск 2014г. «Автоматизация и роботизация процессов и производств: материалы республиканского научно-практического семинара».
4. Рубаник В.В., Рубаник В.В.мл., Легкоступов С.А., Денисенко В.Л. Технология обработки никелида титана для получения колоректальных стентов – 96-97с. Минск 2015г. III Международная научно-практическая конференция «Инновационные технологии, автоматизация и мехатроника в машино- и приборостроении». Изд. БНТУ
5. Mechanical properties of nitinol stents and stent-grafts. Gore & Associates, Inc. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.goremedical.com/resources/dam/assets>. Дата доступа: 02.04.2015.

Именной указатель

Абдугаффарова К.К.	254	Крылова С.Е.	7
Автократова Е.В.	137, 160	Крымский С.В.	137, 160
Анашина А.А.	198	Куликова Т.В.	108
Астафурова Е.Г.	64, 97, 115	Куц О.А.	75
Багрец Д.А.	267	Легкоступов С.А.	289
Баранникова С.А.	59	Лесота А.В.	237
Барахтин Б.К.	171	Ли Ю.В.	59
Березнер А.Д.	272	Линдеров М.Л.	249
Быков В.А.	108	Липатникова Я.Д.	149
Вакаева А.Б.	155	Лучко С.Н.	243
Васильев Е.В.	231	Майер Г.Г.	64
Васильева Е.С.	195	Макаров А.В.	102, 178, 209, 243
Викарчук А.А.	92, 203, 254	Макаров В.Н.	28
Виноградов А.Ю.	220, 226, 249	Маркушев М.В.	137, 160
Высоцкая М.А.	171	Маслов В.Н.	195
Гервасьева И.В.	47	Мельников Е.В.	97
Гончаренко И.М.	35	Мерсон Д.Л.	143, 220, 226
Греков М.А.	155	Мерсон Е.Д.	123, 143, 220, 226
Григорьев Е.Г.	283	Милютин В.А.	47
Григорьев М.В.	81	Михайлов С.Б.	198
Громов В.Е.	18	Михайлова Н.А.	198
Грызунов А.М.	92	Михайловская А.В.	137, 160
Грызунова Н.Н.	87, 134	Мороз Е.С.	198
Гузилова Л.И.	195	Москвина В.А.	115
Гуткин М.Ю.	203	Мягких П.Н.	123
Данилов В.А.	143	Надежкин М.В.	53
Данилов В.И.	35	Непомнящая В.В.	278
Денисова А.Г.	87	Николаев В.И.	195
Денисова В.М.	258	Овечкина Т.А.	134
Дорогин Л.М.	203	Орлова Д.В.	35
Дорогов М.В.	254, 258	Осинцев К.А.	3
Дородейко В.Г.	267	Осипович К.С.	189
Заикина А.А.	70	Панфилов П.Е.	166
Зайцев Д.В.	166	Панченко Е.Ю.	189
Ибрагимов А.Р.	13	Панченко М.Ю.	75
Ильясов Р.Р.	160	Першина А.А.	108
Ионова Н.А.	53	Петров Е.В.	31
Каныгина О.Н.	28	Полуянов В.А.	226
Киреева И.В.	75	Пронина Ю.Г.	129
Клевцов Г.В.	123	Рамазанов К.Н.	115
Колесникова А.Л.	203	Романов А.Е.	184, 195, 203
Колодезный Е.С.	184	Романов Д.А.	18
Коновалов С.В.	3	Ромашков Е.В.	7
Корзникова Е.А.	215	Рубаник В.В.	237, 267, 278, 289
Котельников Н.Л.	81	Рубаник В.В.мл.	237, 267, 278, 289
Котов А.Д.	160	Самойлова Г.В.	178
Кошовкина В.С.	64	Седова О.С.	129
Красницкий С.А.	203	Серябрякова В.С.	203

Сивков А.А.	119
Сизова О.В.	70
Ситдииков О.Ш.	137, 160
Скорынина П.А.	102
Скрябина М.М.	258
Соболева Н.Н.	209
Соловьева Ю.В.	149
Старенченко В.А.	149
Сучков А.Н.	262
Токтогулов Ш.Ж.	166
Трифонов В.Г.	215
Трофимов В.С.	31
Федоров В.А.	272
Федотов И.В.	262

Филиппов В.В.	108
Филиппова М.С.	198
Халикова Г.Р.	215
Чумляков Ю.И.	75, 189
Шатрова К.Н.	119
Шафигуллин Л.Н.	13
Шашков И.В.	40
Швец К.С.	215
Шуняев К.Ю.	108
Эстемирова С.Х.	108
Юрлова М.С.	283
Ягодин Д.А.	108
Aish M.M.	24

Содержание

	Стр.
Осинцев К.А., Коновалов С.В. ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА МИКРОТВЁРДОСТЬ И ПОЛЗУЧЕСТЬ ПО- ЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МЕДИ	3
Ромашков Е.В., Крылова С.Е. РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ И СПОСОБОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ИН- СТРУМЕНТАЛЬНЫХ СТАЛЕЙ С МИКРОЛЕГИРУЮЩИМ КОМПЛЕКСОМ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ТЯЖЕЛОНАГРУЖЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ МАШИНО- СТРОЕНИЯ	7
Ибрагимов А.Р., Шафигуллин Л.Н. РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ КОМПЛЕКСНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ГАЗОТЕРМИ- ЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА ОСНОВЕ 4-ТОЧЕЧНОГО ИЗ- ГИБА	13
Романов Д.А., Громов В.Е. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ Cu–Cr, СФОРМИРОВАН- НОГО НА МЕДИ КОМБИНИРОВАННЫМ МЕТОДОМ	18
Aish M. M. DEFORMATION AND FRACTURE OF Gd NANOWIRES	24
Макаров В.Н., Каныгина О.Н. РАСЧЕТ МАТЕМАТИЧЕСКОГО КРИТЕРИЯ ПОДОБИЯ ДЛЯ БАЗОВЫХ ФЕР- РОМАГНЕТИКА И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА	28
Петров Е.В., Трофимов В.С. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО ПОТОКА ЧА- СТИЦ ВОЛЬФРАМА НА СТРУКТУРУ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ КОНСТРУК- ЦИОННОЙ СТАЛИ	31
Орлова Д.В., Гончаренко И.М., Данилов В.И. СВОЙСТВА ПОКРЫТИЯ TiN НА НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ И ХАРАКТЕР ЕГО РАЗРУШЕНИЯ ПРИ ОДНООСНОМ НАГРУЖЕНИИ	35
Шашков И.В. ОСОБЕННОСТИ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ НА НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЯХ ДЕФОРМАЦИИ В СПЛАВЕ AlMg	40
Милютин В.А., Гервасьева И.В. ВЛИЯНИЕ СИЛЬНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПРОЦЕССЫ РЕКРИСТАЛЛИ- ЗАЦИИ ДЕФОРМИРОВАННЫХ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА	47
Надежкин М.В., Ионова Н.А. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПЛАСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ В ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ	53
Ли Ю.В., Баранникова С.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛИЗАЦИИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ АЛЮ- МИНИЕВОГО СПЛАВА МЕТОДОМ ЦИФРОВЫХ СПЕКТ-ИЗОБРАЖЕНИЙ	59
Кошовкина В.С., Майер Г.Г., Астафурова Е.Г. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СТРУКТУРЫ И МИКРО- ТВЕРДОСТИ СТАЛИ 06МБФ В РАЗЛИЧНЫХ ИСХОДНЫХ СОСТОЯНИЯХ ПО- СЛЕ КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ	64

Заикина А.А., Сизова О.В. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЗЕРЕННОЙ СТРУКТУРЫ СВАРНОГО ШВА АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВОГО СПЛАВА, ФОРМИРУЮЩЕЙСЯ ПРИ СВАРКЕ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ	70
Панченко М.Ю., Куц О.А., Киреева И.В., Чумляков Ю.И. ТЕРМОУПРУГИЕ МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА Fe–Ni–Co–Al–Nb(V) ПРИ ДЛИТЕЛЬНЫХ ВРЕМЕНАХ СТАРЕНИЯ	75
Котельников Н.Л., Григорьев М.В. РЕЖУЩАЯ КЕРАМИКА НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ $Al_2O_3 - ZrO_2 - TiC$	81
Денисова А.Г., Грызунова Н.Н. МЕДЬ-ЦИНКОВОЕ ПОКРЫТИЕ С ВЫСОКОЙ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ, ПОЛУЧЕННОЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛА	87
Грызунов А.М., Викарчук А.А. ВЛИЯНИЕ АКТИВАЦИИ КАТОДА НА ЭВОЛЮЦИЮ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ, ФОРМИРУЮЩИХСЯ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕДИ	92
Мельников Е.В., Астафурова Е.Г. ВЛИЯНИЕ ХИМИКО-ДЕФОРМАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ, МЕХАНИЗМЫ ДЕФОРМАЦИИ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛЕЙ 08X18N9T И 01X17N13M3	97
Скорынина П. А., Макаров А. В. УПРОЧНЕНИЕ И ПОВЫШЕНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АУСТЕНИТНОЙ ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ СТАЛИ НАНОСТРУКТУРИРУЮЩЕЙ ФРИКЦИОННОЙ ОБРАБОТКОЙ	102
Куликова Т.В., Першина А.А., Быков В.А., Эстемирова С.Х., Филиппов В.В., Ягодин Д.А., Шуняев К.Ю. СТРУКТУРНЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ В БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ АМОРФИЗУЮЩИХСЯ СПЛАВАХ Cu50Zr50 И Cu46Zr46Al8	108
Москвина В.А., Астафурова Е.Г., Рамазанов К.Н.З ВЛИЯНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ХАРАКТЕР РАЗРУШЕНИЯ СТАЛИ X17N13M3, ПОДВЕРГНУТОЙ ИОННОМУ АЗОТИРОВАНИЮ	115
Шатрова К.Н., Сивков А.А. О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ОБЪЕМНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КУБИЧЕСКОГО КАРБИДА ВОЛЬФРАМА WC_{1-x} ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	119
Мягких П.Н., Мерсон Е.Д., Клевцов Г.В. ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАМЕЛКО-ЗЕРНИСТОЙ СТАЛИ 09Г2С	123
Седова О. С., Пронина Ю. Г. ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ГИДРОСТАТИЧЕСКИХ ДАВЛЕНИЙ НА ДОЛГОВЕЧНОСТЬ СФЕРИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ КОНСТРУКЦИЙ В УСЛОВИЯХ КОРРОЗИИ	129
Овечкина Т. А., Грызунова Н.Н. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ МЕДИ СФЕРИЧЕСКИХ МИКРОЧАСТИЦ С ПОЛОСТЬЮ ВНУТРИ	134
Крымский С.В., Автократова Е.В., Ситдилов О.Ш., Михайловская А.В., Маркушев М.В.	137

СТРУКТУРА АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Д16 ПОСЛЕ КРИОГЕННОЙ ПРОКАТКИ С БОЛЬШИМИ СТЕПЕНЯМИ	
Данилов В.А., Мерсон Е.Д., Мерсон Д.Л. ПРИМЕНЕНИЕ КОНФОКАЛЬНОЙ ЛАЗЕРНОЙ СКЕНИРУЮЩЕЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ИЗЛОМОВ	143
Липатникова Я.Д., Старенченко В.А., Соловьева Ю.В. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МАКРОСКОПИЧЕСКОЙ ЛОКАЛИЗАЦИИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВА СО СВЕРХСТРУКТУРОЙ L1 ₂	149
Вакаева А.Б., Греков М.А. ЦИЛИНДРИЧЕСКАЯ НАНОПОЛОСТЬ В УПРУГОМ МАТЕРИАЛЕ	155
Ильясов Р.Р., Крымский С.В., Михайловская А.В., Котов А.Д., Автократова Е.В., Ситдииков О.Ш., Маркушев М.В. ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ Т-ФАЗЫ НА СТРУКТУРУ И ТВЕРДОСТЬ КРИОПРОКАТАННОГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА	160
Токтогулов Ш.Ж., Зайцев Д.В., Панфилов П.Е. СОБЕННОСТИ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ С РАЗВИТОЙ ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СЖИМАЮЩИХ И РАСТЯГИВАЮЩИХ НАГРУЗОК	166
Высоцкая М.А., Барахтин Б.К. ОСОБЕННОСТИ В СТРУКТУРЕ СОЕДИНЕНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО СВАРКОЙ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ ЛИСТОВ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА	171
Самойлова Г.В., Макаров А.В. ВЛИЯНИЕ АЗОТИРОВАНИЯ В ПЛАЗМЕ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА НА УПРОЧНЕНИЕ И КАЧЕСТВО ПОВЕРХНОСТИ МЕТАСТАБИЛЬНОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ	178
Колодезный Е.С., Романов А.Е. ПРИЗМАТИЧЕСКИЕ ДИСЛОКАЦИОННЫЕ ПЕТЛИ РАЗЛИЧНОЙ ФОРМЫ В ШИРОКОЗОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСТРУКТУРАХ	184
Осипович К.С., Панченко Е.Ю., Чумляков Ю.И. ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ В СОСТАРЕННЫХ ПОД НАГРУЗКОЙ МОНОКРИСТАЛЛАХ Ti49.2Ni50.8, ОРИЕНТИРОВАННЫХ ВДОЛЬ <111> НАПРАВЛЕНИЯ	189
Гузилова Л.И., Маслов В.Н., Васильева Е.С., Николаев В.И., Романов А.Е. МИКРОТВЁРДОСТЬ И МОДУЛЬ УПРУГОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ β -Ga ₂ O ₃ , ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ СОБСТВЕННОГО РАСПЛАВА	195
Анашина А.А., Филиппова М.С., Михайлов С.Б., Михайлова Н.А., Мороз Е.С. ДИЛАТОМЕТРИЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРНО-ТЕМПЕРАТУРНОЙ СОВМЕСТИМОСТИ ДЕТАЛЕЙ ПАРОВОЙ ТУРБИНЫ	198
Красницкий С.А., Гуткин М.Ю., Колесникова А.Л., Дорогин Л.М., Серябрякова В.С., Викарчук А.А., Романов А.Е. РЕЛАКСАЦИЯ НАПРЯЖЕНИЙ В МАЛЫХ ИКОСАЭДРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦАХ ЗА СЧЕТ ЗАРОЖДЕНИЯ КРУГОВЫХ ПЕТЕЛЬ ПРИЗМАТИЧЕСКИХ ДИСЛОКАЦИЙ	203
Соболева Н.Н., Макаров А.В. РОЛЬ УПРОЧНЯЮЩИХ ФАЗ В СОПРОТИВЛЕНИИ АБРАЗИВНОМУ ИЗНАШИВАНИЮ NiCrBSi ПОКРЫТИЙ	209
Швец К.С., Халикова Г.Р., Корзникова Е.А., Трифонов В.Г. СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ И МИКРОТВЕРДОСТЬ АЛЮМИНИЕ-	215

ВОГО СПЛАВА АК21 ПОСЛЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И ПОСЛЕДУЮЩЕГО ОТЖИГА	
Мерсон Е.Д., Виноградов А.Ю., Мерсон Д.Л. ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ КВАЗИ-СКОЛА В НАВОДОРОЖЕННОЙ СТАЛИ С ПРИМЕНЕНИЕМ 3D КОН- ФОКАЛЬНОЙ ЛАЗЕРНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ МИКРОСКОПИИ И EBSD- АНАЛИЗА	220
Полуянов В.А., Мерсон Е.Д., Мерсон Д.Л., Виноградов А.Ю. ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ НАВОДОРОЖИВАНИЯ НА ПОВЕДЕНИЕ АКУСТИЧЕ- СКОЙ ЭМИССИИ ПРИ ОДНООСНОМ РАСТЯЖЕНИИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ	226
Васильев Е.В. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ Mg-Zn-Ca ПОСЛЕ РАВ- НОВЕЩАЮЩЕГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ	231
Лесота А.В., Рубаник В.В., Рубаник В.В. мл. КОНТРОЛЬ ДЕФОРМАЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ ПРОТЯЖЕННЫХ ТИТАНОВЫХ ИЗДЕ- ЛИЙ С ПОМОЩЬЮ ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКОЙ ЭДС	237
Лучко С.Н., Макаров А.В., ВЛИЯНИЕ БОЛЬШИХ ПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ НА СТРУКТУРНО- ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И МИКРОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКО- АЗОТИСТОЙ СТАЛИ	243
Линдеров М.Л., Виноградов А.Ю. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО- МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В МАГНИЕВЫХ СПЛАВАХ	249
Абдугаффарова К.К., Викарчук А.А. СОРБЕНТ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОДЫ ОТ МЕТАЛЛОВ	254
Скрябина М.М., Денисова В.М., Дорогов М.В. МЕТОД ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ТОРФА	258
Федотов И.В., Сучков А.Н. БЫСТРОЗАКАЛЕННЫЕ ПРИПОИ НА ОСНОВЕ ТИТАНА ДЛЯ ПАЙКИ ЭЛЕ- МЕНТОВ КОСМИЧЕСКОГО ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО ДВИГАТЕЛЯ	262
Багрец Д.А., Рубаник В.В., Рубаник В.В. мл., Дородейко В.Г. ЗАДАНИЕ ФОРМЫ ОРТОДОНТИЧЕСКИМ ДУГАМ ИЗ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ПРИ ИОННО-ПЛАЗМЕННОМ ОСАЖДЕНИИ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНОГО ТИТАНОВОГО ПОКРЫТИЯ	267
Федоров В.А., Березнер А.Д. О НЕПРИМЕНИМОСТИ КЛАССИЧЕСКОГО ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ПОД- ХОДА ПРИ АНАЛИЗЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В АМОРФНЫХ МЕ- ТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ	272
Непомнящая В.В., Рубаник В.В., Рубаник В.В. мл., ТЕРМОЗАПОРНЫЙ КЛАПАН	278
Юрлова М.С., Григорьев Е.Г. НЕКОТОРЫЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЯЖЕЛЫХ СПЛАВОВ, ПОЛУ- ЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЙ КОНСОЛИДАЦИИ	283
Легкоступов С.А., Рубаник В.В., Рубаник В.В. мл., ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛОРЕКТАЛЬНОГО СТЕНТА	289
Именной указатель	294
Содержание	296

Научное издание

«ФИЗИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ»

VII Международная школа с элементами научной школы для молодежи

(Тольятти, 31 января – 5 февраля 2016 года)

Сборник конкурсных докладов

В авторской редакции

Компьютерная верстка: *Е.В. Черняева*

Дизайн обложки: *Г.В. Карасева*

Подписано в печать 18.01.2016. Формат 60×84/16.

Печать оперативная. Усл. п. л. 17,44.

Тираж 130 экз. Заказ № 4-02-16.

Издательство Тольяттинского государственного университета
445667, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14