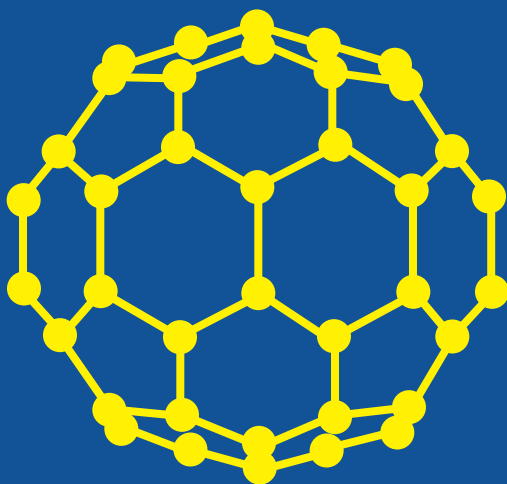


ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

IV



Министерство образования и науки Российской Федерации
Тольяттинский государственный университет

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Учебное пособие

Том IV

Под редакцией профессора,
доктора физико-математических наук Д.Л. Мерсона

Тольятти
ТГУ
2011

УДК 669.017+620.22
ББК 30.3
П278

Рецензенты:

член-корреспондент РАН, профессор *М.И. Карпов*;
доктор физико-математических наук, профессор *А.А. Викарчук*.

Авторы:

А.М. Глезер, И.Е. Пермякова (глава 1)
Е.А. Лесюк, В.П. Алехин (глава 2)
А.В. Макаров (глава 3)
Е.М. Гринберг (глава 4)
А.Е. Романов, А.Л. Колесникова, Э. Айфантис (глава 5)
А.В. Покоев (глава 6)
М.С. Блантер (глава 7)

П278 Перспективные материалы. Т. IV : учебное пособие / под ред. Д.Л. Мерсона. — Тольятти : ТГУ, 2011. — 435 с. : пер.

Учебное пособие составлено по материалам лекций, прочитанных ведущими учеными-материаловедами России, ближнего и дальнего зарубежья на IV Международной школе «Физическое материаловедение», состоявшейся 14–18 сентября 2009 года в г. Тольятти.

Изложены современные представления о структуре и механических свойствах перспективных материалов и различных способах наноструктурирования материала в поверхностном слое. Рассмотрены вопросы влияния бора и роли дислокаций в процессах структурообразования, практического применения методов рентгенографии и механической спектроскопии.

Для студентов, аспирантов и специалистов, работающих в области материаловедения, физики прочности и пластичности и в смежных областях знаний.

УДК 669.017+620.22
ББК 30.3

Рекомендовано к изданию Советом РАН по физике конденсированных сред.

ISBN 978-5-8259-0605-8

© ГОУ ВПО «Тольяттинский
государственный университет», 2011

ПРЕДИСЛОВИЕ

В 2006, 2007 и 2009 годах вышли в свет I–III тома учебного пособия «Перспективные материалы», изданные по материалам лекций, прочитанных ведущими учеными-материаловедами России, ближнего и дальнего зарубежья на соответствующих Международных школах «Физическое материаловедение». Эти книги призваны донести до читателя наиболее актуальную информацию, отражающую современные представления в различных областях знаний.

В сентябре 2009 года под эгидой Министерства образования и науки РФ и Научного совета РАН по физике конденсированных сред в городе Тольятти состоялась IV Международная школа «Физическое материаловедение», посвященная различным проблемам перспективных материалов, итогом которой стал выпуск настоящего издания – IV тома учебного пособия «Перспективные материалы». Авторы пособия являются признанными учеными в своих областях знаний и представляют наиболее известные научные школы Москвы, Санкт-Петербурга, Екатеринбургa, Тулы и Самары.

IV том состоит из 7 глав, в которых рассмотрены актуальные проблемы материаловедения: получению и формированию структуры наноматериалов посвящена глава А.М. Глезера и Н.Е. Пермяковой; в главе В.П. Алехина и Е.А. Лесюк рассмотрены вопросы, связанные с формированием особой структуры в поверхностном слое под действием ультразвуковой обработки, а в главе А.В. Макарова – под действием фрикционной обработки; представления о влиянии бора на структурообразование и свойства низколегированных конструкционных сталей изложены в главе Е.М. Гринберга; дисклинационные модели структуры и пластической деформации твердых тел рассматриваются в главе А.Е. Романова, А.Л. Колесниковой и Э. Айфантиса; возможностям рентгенографического метода для исследования диффузионных процессов в твердых телах с различным структурным состоянием посвящена глава А.В. Покоева; уникальные возможности метода механической спектроскопии для оценки дефектной структуры материалов продемонстрированы в главе М.С. Блантера.

В настоящем издании материалы лекций публикуются в основном в авторской редакции.

Авторы выражают глубокую признательность Е.В. Черняевой, взявшей на себя нелегкий труд по техническому редактированию материалов большого авторского коллектива, и рецензентам учебного пособия – члену-корреспонденту РАН, профессору М.И. Карпову и доктору физико-математических наук, профессору А.А. Викарчуку.

Авторы выражают благодарность Совету РАН по физике конденсированных сред, рекомендовавшему книгу к изданию, и руководству Тольяттинского государственного университета за помощь в издании настоящего учебного пособия.

Д.Л. Мерсон

Глава 1. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЗАКАЛКИ ИЗ РАСПЛАВА

Глезер А. М., Пермякова И. Е.

*Институт металловедения и физики металлов
ГНЦ РФ «ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина», Москва, Россия*



Глезер Александр Маркович – выпускник МИСИС, д.ф.-м.н., проф., директор ИМФМ им. Г.В. Курдюмова ГНЦ РФ «ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина». Автор более 350 печатных работ. Область научных интересов: физика аморфного и нанокристаллического состояний, структура и свойства функциональных материалов, фазовые превращения, физика прочности и пластичности.



Пермякова Инга Евгеньевна – выпускница ТамбГУ им. Г.Р. Державина, к.ф.-м.н., науч. сотр. ИМФМ им. Г.В. Курдюмова ГНЦ РФ «ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина». Автор более 80 печатных работ. Область научных интересов: аморфные сплавы и наноструктурные материалы, физика процессов деформации и разрушения, структурные превращения при переходе из аморфного в кристаллическое состояние и их влияние на физико-механические свойства материалов

Ключевые слова: Структура, аморфное состояние, термическое и деформационное воздействие, закалка из расплава, нанокристалл, наноструктурный материал, кристаллизация, граница зерна, размерный эффект, фазовое превращение, мегапластическая (интенсивная) деформация, прочность, аномалии физико-механических свойств.

Основные термины и определения

Нанокристалл (Nanocrystal) – кристаллическое состояние материала в виде отдельных или поликристаллических образований, размеры которых не превышают, как правило, 100 нм хотя бы в одном измерении.

Наноструктурный материал (Nanostructured material) – разновидность продукции nanoиндустрии в виде материалов, содержащих структурные элементы с нанометровыми размерами (менее 100 нм), наличие которых обеспечивает существенное улучшение или появление качественно новых механических, химических, физических, биологических и других свойств, определяемых проявлением наномасштабных факторов».

Аморфное состояние (Amorphous state) – твердое некристаллическое состояние вещества, характеризующееся изотропией свойств, отсутствием точки плавления и наличием ближнего топологического и композиционного порядка в пределах нескольких (как правило, 1–3) координационных сфер.

Закалка из расплава (Melt quenching) – термическая обработка материалов, которая заключается в нагреве металлов, сплавов и других материалов выше температуры плавления и последующем быстром охлаждении со скоростью до 10^6 – 10^7 град/сек. с целью получения метастабильных при низких температурах аморфных и наноструктурных состояний.

Кристаллизация аморфного состояния (Crystallization of amorphous state) – процесс перехода метастабильного аморфного состояния в метастабильное или равновесное кристаллическое состояние в результате термических, деформационных или каких-либо иных внешних воздействий.

Мегапластическая (интенсивная) деформация (Severe plastic deformation) – процесс развитого пластичного течения, который протекает при температурах ниже $0,3 T_{пл}$ ($T_{пл}$ – температура плавления) и при наличии в схеме напряженного состояния значительной компоненты всестороннего или одноосного сжатия, предотвращающей разрушение, и сопровождающийся циклическими процессами динамической рекристаллизации и/или аморфизации структуры.

Введение

Принципиально новые возможности получения перспективных материалов с уникальным сочетанием свойств включает в себе метод закалки из жидкого состояния (из расплава). Закалка из твердого состояния, когда нагрев материала перед быстрым охлаждением осуществляется ниже температуры солидус, является классическим методом термической обработки сталей и сплавов, претерпевающих фазовые превращения в твердом состоянии. Ее история насчитывает многие века. Понятие «закалка из расплава» появилось существенно позже. Оно обозначает технологическую операцию, связанную с быстрым охлаждением расплавленного материала. Основным методом охлаждения при этом является быстрый отвод тепла через твердую подложку, который может реализовать эффективную скорость снижения температуры до 10^{10} град/сек. При определении эффективной скорости снижения температуры, как правило, исходят из необходимости достигнуть при закалке из расплава определенную критическую скорость охлаждения для получения того или иного структурного состояния материала. Она зависит от типа сплава и от характера метастабильности выбранного состояния.

Систематические исследования и технологические разработки методики закалки из расплава были начаты в 1959 г. советскими учеными во главе с И.С. Мирошниченко. Ими была создана установка для закалки из расплава путем двустороннего охлаждения расплава со скоростью 10^6 град/сек. Позднее П. Дувез создал «пушку», которая выстреливала жидкой каплей на охлаждаемую подложку (так называемый «сплэттинг»). Сначала были получены кристаллические материалы, структура и фазовый состав которых существенно отличался от равновесных. Кроме того, удалось существенно расширить температурно-концентрационную область твердых растворов, зафиксировать образование новых промежуточных фаз и необычные морфологические особенности. Наконец, стало возможным получить аморфное (некристаллическое) состояние металлических сплавов, где процессы кристаллизации при закалке из расплава полностью подавляются.

Несмотря на очевидную научную значимость этих результатов, они были встречены без особого энтузиазма, поскольку малопригодные для серьезных физических исследований "пяточки" – первые образцы быстрозакаленных материалов – казались скорее экзотикой, нежели предметом глубокого изучения структуры и физико-механических свойств кристаллических и аморфных сплавов. Только в конце 60-х годов, когда группа японских ученых под руководством Ц. Масумото применила для получения аморфных сплавов метод спиннингования, разразился "аморфный бум". Закалка расплава на быстровращающемся диске или другие близкие по сути методы закалки из расплава позволили получать воспроизводимые и пригодные к широкомасштабным исследованиям аморфные и кристаллические материалы, обладающие, как оказалось, уникальным сочетанием физико-химических и механических свойств.

1.1. Закалка из расплава

В настоящее время наиболее широко применяется несколько методов закалки из расплава, позволяющих в различных своих модификациях получать наноструктурные материалы в виде лент толщиной (до 100 мкм) и шириной (до 300 мм) [1]:

- 1) закалка цилиндрической струи расплава на быстровращающемся диске;
- 2) закалка плоской струи на быстровращающемся диске;
- 3) закалка струи во вращающиеся валки;
- 4) экстракция расплава.

Наиболее распространенным из них является метод спиннингования [2], при котором расплав подается под давлением на быстро вращающийся диск-холодильник (рис. 1.1). Результатом этого является лента толщиной от 20 до 100 мкм, имеющая структуру, которая зависит от состава сплава и скорости охлаждения. Несмотря на кажущуюся простоту, процесс спиннингования достаточно сложен, а эффективная скорость закалки определяется значительным числом технологических параметров (см. рис. 1.1).

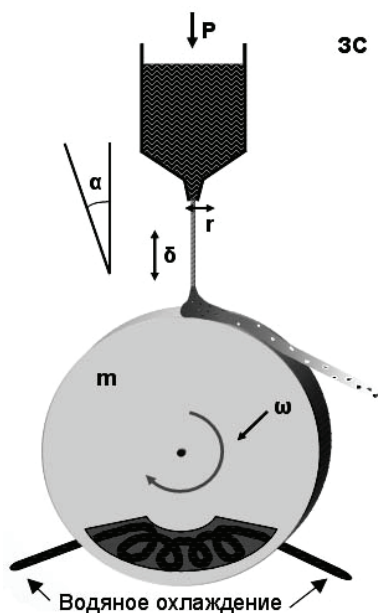


Рис. 1.1. Схема установки для спиннингования расплава. Технологические параметры воздействия на структуру и свойства нанокристаллов этим методом: P – избыточное давление, r – ширина отверстия сопла, δ – величина воздушного зазора, ω – скорость вращения закалочного диска, m – материал закалочного диска, α – угол, под которым расположено сопло, T – температура охлаждающей жидкости. ЗС – закалочная среда (инертный газ, вакуум, воздух)

Расплав, прежде чем начать кристаллизоваться, должен переохладиться ниже равновесной температуры кристаллизации, поскольку существует энергетический барьер для образования зародыша кристаллической фазы. Степень переохлаждения расплава зависит от нескольких факторов, включающих первоначальную вязкость расплава, скорость ее возрастания по мере снижения температуры, температурную зависимость разности свободных энергий переохлажденного расплава и кристаллической фазы, энергию межфазной границы «расплав–кристалл», объемную плотность центров гетерогенного зародышеобразования кристаллов и, наконец, реальную скорость охлаждения расплава. Скорость роста кристаллов в металлических расплавах очень высока, поэтому подавление процессов кристаллизации возможно только в случае высокоэффективного отвода тепла в окружающую среду. Кроме того, при увеличении скорости охлаждения сокращается температурный интервал кристаллизации [3].

По мере возрастания скорости охлаждения происходит существенное изменение формирующейся кристаллической структуры. Сначала происходит заметное измельчение поликристаллической структуры, а затем, в зависимости от состава сплава, увеличивается растворимость компонентов в твердом растворе, и могут формироваться метастабильные кристаллические фазы. Наконец, если скорость охлаждения очень высока, из-за недостатка времени кристаллизация полностью подавляется, а сдвигающая вязкость системы при охлаждении непрерывно и плавно растет. В окончательном виде атомная структура, присущая жидкому состоянию, удаляется от термодинамического равновесия, и при так называемой температуре стеклования T_g оказывается гомогенно замороженной [4]. Формирующееся при этом аморфное состояние является одним из ключевых при проведении закалочных экспериментов.

В соответствии с кинетическим подходом к процессу аморфизации любой металлический сплав, содержащий, как минимум, более нескольких процентов второго компонента, может быть аморфизирован при достижении определенной высокой скорости охлаждения [5]. Таким образом, склонность к аморфизации сплава заданного химического состава характеризуется критической скоростью охлаждения $V_{кр}$, что, применительно к методу спиннингования, соответствует критической толщине закаливаемой ленты $t_{кр}$ [2]. Для предельной скорости охлаждения 10^6 град/сек, которую можно достичь при спиннинговании, значение $t_{кр}$ для большинства аморфизируемых систем составляет, как правило, до 70–80 мкм [6].

Следует отметить, что за последние годы был обнаружен ряд легко аморфизирующихся многокомпонентных металлических систем (главным образом, на основе Pd–Cu, Ti–Zr, Zr–Cu, Mg–Cu), для которых значения $V_{кр}$ оказались столь низкими, что их удается получить в виде массивных прутков и слитков [7]. Однако подавляющее большинство аморфных и наноструктурных сплавов, имеющих практическое применение, удается получить только в виде ленты толщиной несколько десятков микрон.

Целью всех методов получения аморфных и нанокристаллических сплавов путем закалки из расплава является, по существу, попытка донести с максимально возможной скоростью некоторое

количество расплава до надежного контакта с холодной и быстроотводящей тепло поверхностью (диск-холодильником на рис. 1.1), чтобы получить эффективное и однородное распределение расплава на этой поверхности и обеспечить надежный тепловой контакт. Чем выше значение $V_{кр}$ для данного сплава, тем меньше должна быть толщина закаливаемого сечения твердого тела и меньше длина теплопереноса. Достигаемая на практике скорость охлаждения, очевидно, является функцией коэффициента теплопередачи. Для метода спиннингования коэффициент теплопередачи составляет $\approx 10^5$ Вт/м² К [2].

Кроме того, важным при закалке является продолжительность контакта τ с теплопроводящей поверхностью. Значение τ для получения аморфного или нанокристаллического состояния должно быть таковым, чтобы материал мог быть закален до температуры, близкой к T_g , и даже до еще более низкой температуры, без нарушения контакта. Снижение τ приводит либо к тому, что материал будет кристаллизоваться непосредственно из расплава, либо, перейдя в аморфное состояние, будет кристаллизоваться затем во время относительно медленного охлаждения вследствие плохого контакта с диском-холодильником [8].

Закалка расплава на вращающемся диске-холодильнике – быстропротекающий процесс, зависящий от многих физических и технологических параметров, большинство из которых указано на рис. 1.1). Изменяя или корректируя эти параметры, можно получать оптимальные условия закалки из расплава и целенаправленно влиять на структурное состояние закаленных материалов заданного химического состава. Вместе с тем, создание оптимальной технологии для каждого данного сплава на данной установке становится серьезной исследовательской задачей. Имеющиеся эмпирические зависимости, опытные результаты, полученные на других установках, могут указать только направление поиска оптимальных условий закалки на конкретной исследовательской установке вследствие сложности и многофакторности эксперимента, невозможности полностью воспроизвести все параметры, влияющие на процесс закалки из расплава.

1.2. Общая классификация наноструктурных состояний

В 1989 году Х. Гляйтер ввел в научный обиход новый термин – «*нанокристалл*», а соответствующий класс материалов получил название *нанокристаллических* (наноструктурных) [9–11]. Под наноструктурными материалами на первых порах понимались материалы, состоящие из нанобластей (структурных составляющих с размерами нанометрового диапазона), разделенных границами (двумерными областями с иной структурой) [9]. Часто в качестве условного верхнего предела нанометрового диапазона размеров структуры принимают размер 100 нм. К наноструктурным относятся однофазные и многофазные нанокристаллические (нанофазные) материалы (НМ), представляющие собой поликристаллические твердые тела с размером зерна порядка десяти нанометров (не более 100 нм).

Структурные характеристики основных типов НМ показаны на схеме (рис. 1.2), предложенной Х. Гляйтером.

Форма	Состав и распределение			
	Однофазный	Многофазный		
		Статистическое		Матричное
Идентичные границы	Неидентичные границы			
Пластинчатая				
Столбчатая				
Равноосная				

Рис. 1.2. Структурная классификация наноматериалов

Как видно, имеется четыре разновидности по химическому составу и распределению (однофазные, статистические многофазные композиции с идентичными и неидентичными поверхностями раздела и матричные композиции) и три категории форм структуры (слоистая, столбчатая и содержащая равноосные включения). На самом деле, разнообразие структурных типов может быть и более широким за счет смешанных вариантов, наличия пористости, полимерных матриц и др. Наиболее распространенными являются однофазные и многофазные матричные и статистические объекты, столбчатые и многослойные структуры. Причем последние (так называемые сверхрешетки) особенно характерны для пленок. В НМ проявления особенностей граничных состояний настолько же значительны, как и объемные эффекты, так как число зернограничных атомов в таких системах соизмеримо с числом объемных [12–15]. Доля объема, занимаемого межзеренными и/или межфазными границами в НМ, может достигать 50 %.

Рассмотрим более детально соотношение между относительной долей кристаллической матрицы и относительной долей границ зерен, которая, очевидно, в нанокристаллах очень велика. Общее межзеренное пространство (МЗП) занимает объемную долю, равную [13]:

$$v_{\text{МЗП}} = 1 - \left[(L - s) / L \right]^3, \quad (1.1)$$

где L и s – размер зерна и толщина границы зерна, соответственно. Если условно разделить межзеренное пространство на две составляющие, принадлежащие собственно границам зерен (ГЗ) и тройным стыкам (ТС), то соответствующие объемные доли будут составлять:

$$v_{\text{ГЗ}} = \left[3s(L - s)^2 \right] / L^3 \quad (1.2)$$

и

$$v_{\text{ТС}} = (v_{\text{МЗП}} - v_{\text{ГЗ}}) \quad (1.3)$$

На рис. 1.3 показаны зависимости рассчитанных с помощью выражений (1.1), (1.2) и (1.3) значений $v_{\text{МЗП}}$, $v_{\text{ГЗ}}$ и $v_{\text{ТС}}$ в зависимости от размера зерна L при различных фиксированных значениях толщины границ s . Видно, что объемная доля межзеренного пространства существенно возрастает по мере снижения размера

зерна (рис. 1.3, *а*). Так, например при $s = 1$ нм и при $L < 15$ нм она составляет более 0,5. Иными словами, доля межзеренного пространства выше, чем доля самих зерен.

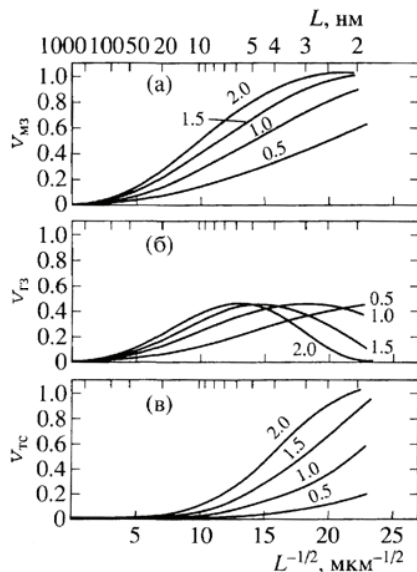


Рис. 1.3. Расчетные значения объемных долей различных структурных составляющих v_{M3} (*а*), $v_{ГЗ}$ (*б*) и $v_{ТС}$ (*в*) в зависимости от значения $L^{1/2}$, где L – размер нанокристаллов при различных значениях толщины межкристаллитных границ s (0,5; 1,0; 1,5 и 2,0 нм) [13]

Если проанализировать графики, представленные на рис.1.3, *б* и 1.3, *в*, то можно отметить, что, по мере снижения размера зерна, происходит плавное возрастание доли границ зерен до максимального значения 0,45, а затем, при последующем снижении L – плавное снижение. Таким образом, широко распространенное мнение о том, что чем меньше размер зерен нанокристаллов, тем выше доля «зернограничной фазы», является неправильным. При очень малых значениях L происходит не возрастание, а снижение доли объема, занятой границами зерен, но при этом начинает резко возрастать доля объема, занятая другими дефектами – тройными стыками (рис. 1.3, *в*). Следовательно, в нанометровом диапазоне размеров зерен (менее 15–20 нм) опре-

деляющую роль в различных процессах (в том числе, в процессах деформации и разрушения) должны играть не столько границы зерен, сколько тройные (и, возможно, более высоких порядков) стыки границ зерен – преобладающие элементы структуры в этом размерном диапазоне нанокристаллов.

Понятие наноматериала можно определить и по физическому признаку: как материал, размер зерен (структурных составляющих) соизмерим с характерным корреляционным масштабом некоторого физического процесса, и/или характеристический размер структурного элемента, при котором происходит смена механизма рассматриваемого физического процесса. Одним из представителей наноструктурных материалов являются наноструктурные псевдосплавы [10].

Интерес к наноматериалам за последние годы существенно возрос в связи с их необычными физико-химическими свойствами. Однако чрезмерная популярность наноматериалов часто приводит к терминологической путанице. В структурном отношении их часто отождествляют с нанокристаллическими, наноструктурированными, нанофазными, аморфными и т.п. материалами, что по существу не совсем корректно. Начало подобной коллизии было, по-видимому, положено самим Х. Гляйтером, который первым ввел термин «нанокристалл» и сразу же отождествил его с термином «наноструктурный (наноструктурированный) материал» [9]. Но всегда ли наноструктурный материал является нанокристаллическим? Попытаемся устранить накопившиеся противоречия и дать единую структурную классификацию всех типов наноматериалов.

Наиболее точное определение понятия «наноматериал» дано, с нашей точки зрения, экспертами «РОСНАНО» [16]: «Наноматериал – это разновидность продукции nanoиндустрии в виде материалов, содержащих структурные элементы с нанометровыми размерами, наличие которых обеспечивает существенное улучшение или появление качественно новых механических, химических, физических, биологических и других свойств, определяемых проявлением наномасштабных факторов». Как следует из вышесказанного, наноматериал не всегда является нанокристаллическим, то есть состоящим, в основном, из кристаллитов, имеющих наномасштабную протяженность хотя бы в одном из

мерении. Нанометровыми структурными элементами, кардинально изменяющими свойства, могут оказаться не только кристаллы, но и фрагменты, поры, кластеры, атомные сегрегации, дислокационные ансамбли, продукты фазовых превращений, дендриты, квазикристаллы и т.д.

Вытекающая из вышесказанного общая классификация наноматериалов представлена на рис. 1.4.



Рис. 1.4. Общая классификация наноматериалов

Нанокристаллы, как мы видим, являются лишь одним из многочисленных типов наноматериалов. Другие наноматериалы мы условно объединили в группу *наноструктурированных материалов*. Хотя, строго говоря, нанокристаллы также являются наноструктурными материалами. Рассмотрим более подробно основные из них.

Нанофрагментированные материалы (рис. 1.5). Это материалы, содержащие дислокационные фрагменты или субзерна, размер которых не превышает 100 нм. К таковым можно отнести, прежде всего, металлы и сплавы, прошедшие мегапластическую (интенсивную) деформацию [17].

Нанопористые материалы (рис. 1.6). Это материалы, содержащие высокую объемную плотность нанопор размером менее 100 нм, расположенных в теле обычных зерен или, как в нашем случае (сплав Fe–Al, закаленный из расплава [18]), по их границам.

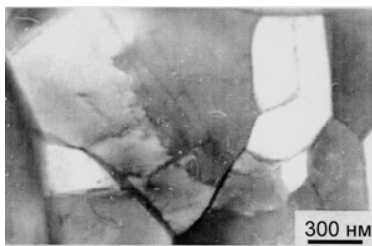


Рис. 1.5. Структура нанофрагментированного материала. Сплав Fe–Si, полученный закалкой из жидкого состояния; просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

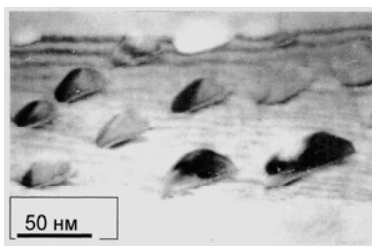


Рис. 1.6. Структура нанопористого материала. Нанопоры расположены на границе зерна поликристаллического сплава Fe–Al, полученного закалкой из жидкого состояния; ПЭМ

Нанодендритные материалы (рис. 1.7). Это материалы, содержащие продукты дендритной кристаллизации в виде наноразмерных дендритов или, как в нашем случае, в виде вырожденных дендритов (дендритных ячеек), возникающих при быстрой кристаллизации расплава Fe–Si [19].

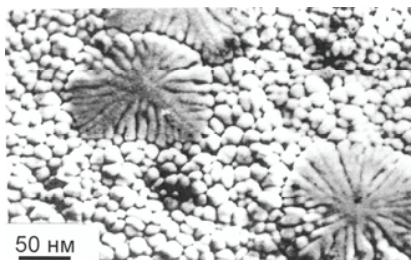


Рис. 1.7 Структура нанодендритного материала. Видны наноразмерные дендритные ячейки, расположенные внутри зерен сплава Fe–Si, полученного закалкой из жидкого состояния; сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).

Нанодислокационные материалы (рис. 1.8). Это материалы, содержащие высокую объемную плотность наномасштабных дислокационных ансамблей или конфигураций определенного типа. В нашем случае кристаллы содержат очень высокую (10^{11} мм^{-3}) объемную плотность дислокационных петель вакансионного происхождения [19].



Рис. 1.8. Структура нанодислокационного материала. В сплаве Fe–Cr–Al, закаленном из жидкого состояния, наблюдается высокая объемная плотность призматических дислокационных петель вакансионного происхождения; ПЭМ

Нанофазные материалы (рис. 1.9). Это материалы, содержащие наноразмерные продукты фазовых превращений. На приведенных снимках показаны наномасштабные структуры, возникшие в результате перлитного (*a*), бейнитного (*б*) и мартенситного (*в*) превращений в сталях. В этом случае иногда используется не совсем корректное выражение «наносталь» [20].

Наносегрегационные материалы. Это материалы, в которых существуют зернограничные или иного рода сегрегации определенных компонентов, имеющие наномасштабную протяженность хотя бы в одном измерении. На приведенной нами схеме показаны примеры образования зернограничных сегрегаций, существенно понижающих или повышающих когезивную прочность границ зерен.

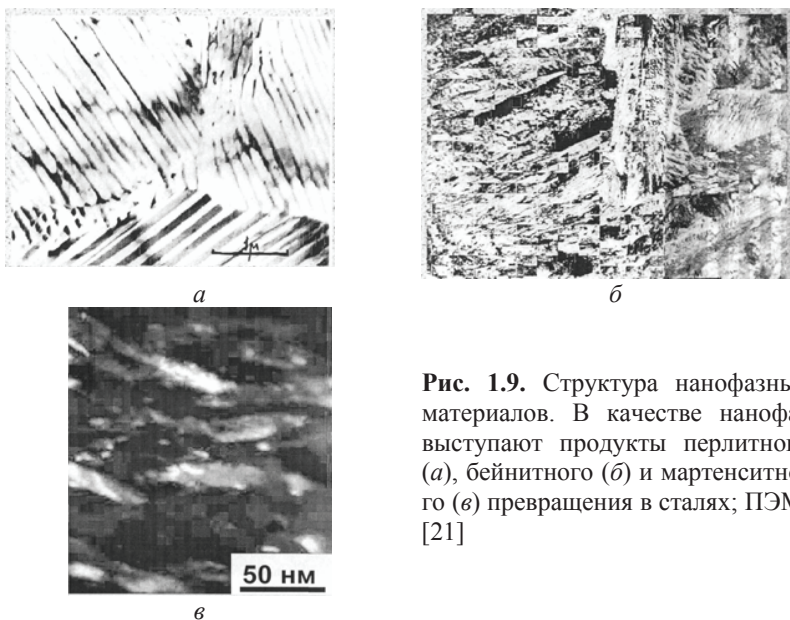


Рис. 1.9. Структура нанофазных материалов. В качестве нанофаз выступают продукты перлитного (а), бейнитного (б) и мартенситного (в) превращения в сталях; ПЭМ. [21]

Нанокластерные (аморфные) материалы (рис. 1.10). В соответствии с современными представлениями, многокомпонентные аморфные металлические стекла имеют нанокластерное строение [22]. В еще большей степени кластерирование аморфных сплавов выражено после протекания процессов локального пластического течения [23]. В этой связи аморфное состояние сплавов, полученное закалкой из расплава, следует рассматривать как наноструктурированное.

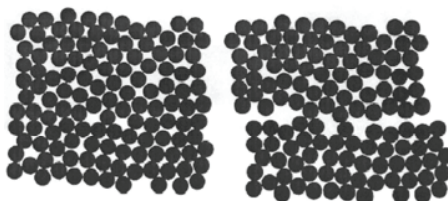


Рис. 1.10. Схематическое изображение нанокластерной структуры в аморфных сплавах после закалки из расплава (слева) и после дополнительной пластической деформации (справа) [23]

В заключение рассмотрим нанокристаллические материалы как составную часть наноматериалов.

Нанокристаллические материалы (рис. 1.11). Это материалы, состоящие, главным образом, из наноразмерных (хотя бы в одном измерении) кристаллов. В случае, представленном на рис. 1.11, объемный нанокристаллический сплав получен с помощью контролируемого отжига аморфного состояния, созданного, в свою очередь, закалкой из расплава [24]. Частный случай этого типа наноматериалов – *наноквазикристаллические материалы*, представляющие собой поликвазикристаллы с наноразмерным зерном [25].

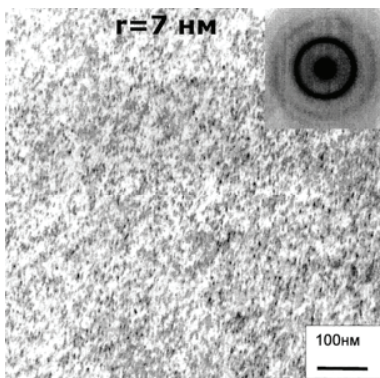


Рис. 1.11. Структура нанокристаллического материала после контролируемого отжига аморфного сплава Ni–Fe–Co–Si–B; ПЭМ

Отметим три важных обстоятельства:

- Приведенный выше перечень возможных типов наноструктурных материалов, по-видимому, не является полным и может рассматриваться как основа для последующих корректировок и добавлений.
- Важным условием отнесения любого материала к наноструктурному является не только существование в его структуре наномасштабных структурных элементов, но и их существенное влияние на свойства материала.
- Специфика проявления размерного эффекта (характер зависимости любой физико-химической характеристики от эффективного размера структурного элемента) кардинально зависит от

природы структурного элемента (кристалл, дислокационный фрагмент, пора, сегрегация и т.п.). Для наноматериалов различного типа размерный эффект определенной физико-химической или механической характеристики чаще всего проявляется совершенно по-иному.

Материалы с размерами зерен (фаз), превышающими нанометровый диапазон, но значительно меньшими размеров зерен обычных крупнозернистых (~ 100 мкм) материалов, также выделяются в отдельную группу, в которую входят микрокристаллические (1–10 мкм) и субмикрокристаллические (сверхмелкозернистые) (100 нм – 1 мкм) материалы [26] иногда, правда, также относимыми к наноструктурным [20]. Они представляют мезоскопический (промежуточный) масштабный уровень структурных состояний. Эту группу материалов можно, по аналогии с наноматериалами, назвать «*микроматериалами*» [27]. Микроматериалы выделяются не только по масштабному, но и по физическому признаку. У микрокристаллических материалов параметры метастабильных структурных состояний существенно зависят от способа приготовления образца и его предыстории [15]. Снижение размера структурных составляющих материала до уровня 1–10 мкм приводит, как правило, к качественному изменению ряда свойств, чувствительных к состоянию границ. В них наблюдаются аномалии известных зависимостей свойств, например, – аномалия соотношения Холла–Петча, связывающая уровень деформирующих напряжений с размером зерна поликристаллического ансамбля [28]. Кроме того, лишь при размере зерен меньше 10 мкм наблюдается проявление структурной сверхпластичности [29]. Границы зерен микроструктурных керамических и закаленных из жидкости металлических материалов, как и соответствующих наноструктурных, могут иметь аморфную структуру или представлять иные фазы [12, 30]. Анализ формы мессбауэровских спектров субмикрокристаллического (0,22 мкм) железа позволил, в частности, сделать предположение о наличии в структуре так называемой «зернограничной» фазы [31].

Макроскопический масштабный уровень структурных состояний представляют материалы с размером зерен (фрагментов структуры), намного превышающим микрометровый диапазон. Таким образом, закономерно выделяются три масштабных уров-

ня структурных состояний твердых тел. Материалы, у которых хотя бы один из размеров кристаллитов или структурных составляющих не превышает 100 нм, относят к наноструктурным материалам [9–11]. Более последовательным представляется выделение материалов с существенно различающимися размерами структурных составляющих в отдельную группу – «наномикроструктурных» материалов. К ним могут быть отнесены низкомерные структуры, такие как нановолокна, «напряженные сверхрешетки» и другие. По аналогии с нанокристаллическими материалами было введено понятие наноструктурных стекол [10]. Наноаморфные металлические материалы (металлические наностекла) представляют собой один из классов наноструктурных материалов. Наноаморфные твердые тела получают, например, компактированием аморфных наночастиц [32]. Структура и состав поверхностных слоев наночастиц отличаются от соответствующих объемных параметров. В результате образуется объемный аморфный материал, состоящий из нанообластей с одной аморфной структурой, а границы между этими областями имеют иную аморфную структуру и/или атомную плотность. Наноаморфные материалы могут быть также получены при спинодальном распаде аморфной структуры на две аморфные структурные составляющие с нанометровыми размерами или же путем пластической деформации аморфных сплавов [17].

В последнее время много внимания уделяется получению и исследованию свойств аморфных и кристаллических металлических нановолокон, имеющих поперечный размер порядка десяти нанометров [32]. Длина волокон может составлять порядка микрона и более. С помощью прессования нановолокон аморфных сплавов можно получить «наномикроаморфные» материалы – металлические стекла с двумя характерными масштабами структурной неоднородности – микрометровым и нанометровым [33]. Таким образом, материалы с разными масштабными уровнями структур можно выделить в самостоятельные группы: наномикроскопические, наномакроскопические и микромакроскопические.

В 1984 году были открыты квазикристаллы – твердые тела с квазипериодическим трансляционным порядком и дальним ориентационным порядком [34]. В последние годы проводятся ин-

тенсивные исследования структуры и свойств квазикристаллических материалов. Были, в частности, синтезированы наноквазикристаллические материалы – поликвазикристаллические материалы с размером зерен (кристаллитов) порядка 10 нм [35]. Отметим, что квазикристаллическое состояние является как бы промежуточным между кристаллическим и аморфным.

В последнее время возрос интерес к границам зерен с квазикристаллической структурой и возможности существования таких границ [36]. Структура квазипериодических границ зерен характеризуется иррациональными отношениями чисел различных структурных элементов, составляющих границу [37]. Параметры разориентировки границ могут быть как рациональными, так и иррациональными. Если все параметры разориентировки, задающие связь между кристаллографическими базисами соседних зерен являются рациональными, то есть базисные векторы двух базисов связаны линейными соотношениями с рациональными коэффициентами, то такие границы являются периодическими, и отношение чисел различных структурных элементов является рациональным. В противном случае граница – квазипериодическая. Было предложено выделить нанокристаллические материалы с квазикристаллическими границами в отдельную группу материалов [38]. Нельзя исключить также возможности существования границ с аморфной структурой.

Для материалов с ультрадисперсной структурой, у которых объемные доли внутризеренного и связанного с границами (поверхностью) материала соизмеримы между собой, необходимо учитывать граничные и поверхностные структуры и рассматривать обобщенные структурно-масштабные состояния. [39]. Макроскопическая, кристаллическая и зернограничная структуры для обычных материалов практически не зависят друг от друга и могут характеризоваться и изучаться отдельно. Для наноструктурных материалов такое разделение структур теряет смысл: структурное состояние характеризуется комплексом объемной, граничной и поверхностной структур. С уменьшением размера зерен наноматериалов объемная, граничная и поверхностная структуры должны становиться все более взаимосвязанными и зависящими от размера зерна. Так, в нанокристаллическом Se экспериментально обнаружено, что с уменьшением размера зерна изменяют-

ся параметры и степень тетрагональности кристаллической решетки [24].

Учет поверхностных структурных состояний важен для низкоразмерных систем, у которых объемная доля атомов, примыкающих к свободной поверхности, сравнима с объемной долей атомов внутри объема образца – наночастиц, нанонитей и нанопленок. Кристаллические, квазикристаллические или аморфные материалы, содержащие нанопоры среднего расстояния между которыми порядка десяти нанометров, также можно отнести к наноструктурным (нанопористым) материалам [11], и для них учет внутренних поверхностных состояний является также принципиальным.

Сочетание объемных и граничных структурных состояний дает основание говорить о возможности существования таких наноструктурных материалов, как нанокристаллических с аморфными, квазикристаллическими и кристаллическими границами; наноквазикристаллических с квазикристаллическими и аморфными границами и, наконец, наноаморфных материалов.

Граничные структурные состояния должны иметь не менее разупорядоченную атомную структуру, чем объемный материал. Например, квазикристаллические зерна могут иметь границы с квазикристаллической или аморфной структурой. В противном случае такой материал следует рассматривать как композиционный. Например, если при компактировании аморфного порошка произойдет поверхностная кристаллизация наночастиц, то будет получен композиционный наноаморфный материал с нанокристаллическими границами.

В соответствии с определением наноструктурных материалов, приведенным выше, к ним не относятся материалы, структурные составляющие которых имеют наноскопические размеры, но расстояние между которыми превышает 100 нм. Например, традиционные дисперсно-упрочненные сплавы, содержащие нанокристаллические включения иных фаз, но объемная доля которых мала (не более 10%), не относятся, по-видимому, к наноструктурным материалам. Если аморфные сплавы содержат нанокристаллические включения, но их объемная доля намного меньше единицы, то такие материалы следует называть аморфно-нанокристаллическими или аморфными сплавами с нанокристалли-

ческими включениями. Но если объемная доля нановключений велика, и среднее расстояние между ними порядка 10 нм, то правильно называть их наноаморфнокристаллическими материалами [40], и они также должны являться представителями наноструктурных материалов (например, сплавы типа Finemet [13]).

Гетерофазность обобщенного структурного состояния заключается в наличии в материале: различных объемных структурных состояний, различных граничных (поверхностных) или одновременно различных объемных и граничных (поверхностных) состояний. Важным представителем гетерофазных наноструктурных материалов являются наноаморфнокристаллические и наноаморфноквазикристаллические сплавы на циркониевой (алюминиевой) основе [41], получаемые, закалкой из расплава.

Важный этап классификации – учет различных распределений и морфологий структурных или фазовых составляющих [10], а именно, пластинчатых, столбчатых и равноосных форм элементов объемных многофазных структур с разными типами граничных структур. Аналогичное рассмотрение различных морфологий и распределений возможно и для структурных составляющих граничных и поверхностных гетерофазных структур – полосчатых, линейчатых и равноосных двумерных структурных составляющих.

1.3. Классификация нанокристаллов, формирующихся при закалке из расплава

Процесс перехода из жидкого (аморфного) состояния в нанокристаллическое можно рассматривать как переход типа «порядок – беспорядок» [42]. В принципе, его можно осуществить либо в процессе охлаждения из расплава с определенной скоростью, близкой к критической, либо при тепловом или деформационном воздействии на твердофазное аморфное состояние, полученное, в свою очередь, закалкой из расплава. При этом процесс кристаллизации проходит в условиях постоянного подвода тепла (при постоянной или при непрерывно возрастающей температуре) с учетом дополнительной тепловой энергии, выделяющейся в процессе кристаллизации. В результате этого в системе в большинстве случаев возникает на определенном этапе термиче-

ской или деформационной обработки структура, состоящая из двух явно выраженных структурных составляющих: аморфной и нанокристаллической [43]. Характер структуры в этом случае в определенной степени зависит от скорости закалки из расплава и последующего нагрева, а также температуры и атмосферы отжига или же от параметров деформационного воздействия.

Совершенно иной морфологический тип структуры можно реализовать при осуществлении ранних стадий кристаллизации в условиях резкого охлаждения расплава, при котором происходит эффективный теплоотвод от кристаллизующейся системы. Подобные аморфно-кристаллические образования изучены еще крайне мало, но механические свойства, реализуемые при этом, можно отнести к разряду уникальных [44].

В принципе, при закалке из расплава в зависимости от значения $V_{кр}$ и параметров теплоотвода возможна реализация четырех различных сценариев и соответственно получение четырех различных по структуре и свойствам типов нанокристаллов [19] (рис. 1.12):

1. Кристаллизация жидкой фазы полностью реализуется в процессе закалки из расплава, и мы имеем дело с однофазной или многофазной нано- или субмикрорекристаллической структурой (*I тип нанокристаллов*).

2. В процессе закалки из расплава возникает аморфное состояние, которое в процессе последующего охлаждения ниже точки T_g успевает частично или полностью кристаллизироваться. Возможен и другой вариант: кристаллизация осуществляется непосредственно из расплава одновременно с переходом других областей расплава в аморфное состояние. В результате формируется аморфно-нанокристаллическая структура (*II тип нанокристаллов*).

3. Закалка из расплава приводит к образованию аморфного состояния. В этом случае нанокристаллы можно получить в результате последующего теплового воздействия по соответствующим режимам (*III тип нанокристаллов*).

4. Закалка из расплава приводит к образованию аморфного состояния. В этом случае нанокристаллы можно получить в результате последующего деформационного воздействия в услови-

ях мегапластической (интенсивной) деформации (*IV тип нанокристаллов*).


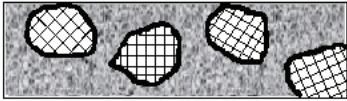


Типы НК	Описание	Метод получения	Структура
I	Полная кристаллизация при ЗЖС	ЗЖС	
II	Частичная кристаллизация при ЗЖС	ЗЖС	
III	Кристаллизация при отжиге аморфного состояния, полученного ЗЖС	ЗЖС+ТО	
IV	Нанокристаллизация при деформации аморфного состояния, полученного ЗЖС	ЗЖС+МПД	

Рис. 1.12. Общая классификация нанокристаллов (НК) при закалке из жидкого состояния (ЗЖС); ТО – термическая обработка, МПД – мегапластическая деформация (интенсивная)

Как мы видим, нанокристаллы I и II типов образуются в один этап – закалка из расплава, а нанокристаллы III и IV типов формируются в два этапа – закалка из расплава + термическая обработка или пластическая деформация, которые приводят к кристаллизации аморфного состояния. Предлагаемая выше классификация нанокристаллов, закаленных из расплава, которая была впервые предложена в работе [19], позволяет физически более обоснованно подойти к описанию структурных особенностей, присущих таким материалам. Важно подчеркнуть, что нанокристаллическое состояние, полученное путем закалки из расплава,

всегда формируется по принципу «снизу вверх» (нанокристаллы растут из расплава или из аморфной матрицы), что роднит закалку из расплава с наиболее прогрессивными современными нанотехнологиями, построенными по тому же принципу [45].

1.4. Первый тип нанокристаллов

1.4.1. Структура

Основными структурными особенностями быстроохлаждённых кристаллических материалов, к которым приводит закалка из жидкого состояния, являются следующие [46–48]: снижение концентрационных неоднородностей; формирование очень мелкого зерна (более дисперсной структуры); возникновение сильно развитой субзёрненной структуры; значительное увеличение предела растворимости; образование пересыщенных твёрдых растворов и новых метастабильных фаз; неравновесное состояние межфазных и межзёрненных границ; возможность образования высокой концентрации закалочных вакансий и дефектов, образовавшихся при их коалесценции.

Размер зерна материалов, полученных сверхбыстрым охлаждением расплава, изменяется от десятков нанометров до десятков микрон, а размер субзёрненной структуры, соответственно, имеет более мелкий масштаб. В продуктах закалки из расплава выявляется четыре структурных зоны. Зона замораживания – микродисперсная структура, образующаяся в результате множественного зарождения кристаллов, и прилегающая к закалочной поверхности. Зона столбчатой структуры – система сильно вытянутых зёрен, занимающая, как правило, основную часть сечения образца. Непосредственно у закалочной поверхности она направлена по нормали к ней, а затем отклоняется в сторону движения ленты или волокна. В средней части сечения образца, как правило, формируется дендритная или дендритно-ячеистая структура. Четвертая зона, которая может возникнуть при кристаллизации, – область равноосных случайно ориентированных нанозёрен.

К другим важным особенностям структуры зёрен следует отнести:

- 1) существование сильно развитой субзёрненной структуры различной степени совершенства;
- 2) наблюдение неравновесной структуры границ зёрен, о чем свидетельствует сильно развитая поверхность границ зёрен, содержащая высокую плотность дислокаций, и часто меняющаяся ориентация их плоскости;
- 3) высокая термическая стабильность границ зёрен;
- 4) избирательный высокотемпературный рост зёрен, сопровождающийся усилением кристаллографической текстуры, которая в закаленном состоянии выражена весьма слабо (квазивторичная рекристаллизация).

Закалка из расплава включает в себя стадию быстрой кристаллизации. При этом эффективная скорость охлаждения складывается из произведения температурного градиента на фронте кристаллизации и линейной скорости перемещения фронта кристаллизации (межфазной границы расплав–кристалл). В зависимости от соотношения температурного градиента и скорости перемещения фронта возможно формирование по мере увеличения эффективной скорости закалки либо дендритного, либо дендритно-ячеистого, либо плоского фронта кристаллизации [49] (рис. 1.13).

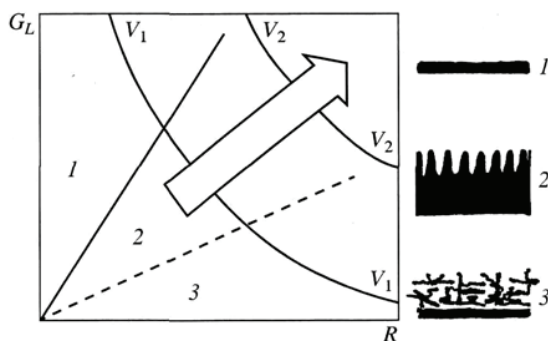


Рис. 1.13 Диаграмма возможных механизмов кристаллизации в зависимости от температурного градиента на фронте кристаллизации G_L и линейной скорости перемещения фронта кристаллизации R ; 1 – плоский фронт кристаллизации, 2 – дендритно-ячеистый фронт кристаллизации, 3 – дендритный фронт кристаллизации. Справа показана схема соответствующих структур

Как показали эксперименты [50], практически всегда затвердевание расплава при спиннинговании осуществляется движением дендритно-ячеистого фронта кристаллизации, что обусловлено существованием зоны концентрационного переохлаждения расплава. Как следствие, внутри зёрен образуются дендритные ячейки, размер которых примерно на порядок меньше размера зерна (рис. 1.7). Границы зёрен и границы ячеек образуют две разномасштабные подсистемы, не всегда совпадающие одна с другой. Причиной подобного несовпадения, является, по-видимому, то обстоятельство, что границы зёрен способны к консервативной перестройке под действием закалочных напряжений, а границы ячеек – нет. При термических воздействиях происходит диффузионное растворение дендритных ячеек и полное выравнивание химического состава.

В быстро закаленных материалах часто отмечается (например, [51]) два вида дендритных ячеек (рис. 1.7). В первом случае ячейки имеют форму, близкую к правильным шестиугольникам, и связаны с продвижением фронта кристаллизации от контактной поверхности. Когда толщина ленты достаточно велика (более 20–25 мкм), фронт кристаллизации формируется также в отдельных локальных областях на контактной поверхности, и дендритные ячейки имеют характерную веерообразную форму с вершинами на свободной поверхности.

Формирующиеся в процессе быстрой закалки дефекты условно можно разделить на две группы [52]: дефекты, обусловленные избыточными вакансиями, и дефекты, связанные с релаксацией возникающих в процессе закалки напряжений. Наиболее характерной чертой структуры многих быстро закаленных сплавов является высокая плотность дислокационных призматических петель малых размеров, образованных в результате коалесценции вакансий (рис. 1.8). Средний размер петель в зависимости от сплава и условий закалки колеблется в интервале 20–40 нм. Объемная плотность петель порядка 10^{11} – 10^{12} мм⁻³. Расчет концентрации вакансий в решетке при температуре плавления на основании данных о среднем размере и плотности петель дает величину $(1-2) \cdot 10^{-4}$, что находится в хорошем соответствии с теоретическими расчетами для ОЦК металлов.

Важными являются особенности образующихся при закалке дислокационных петель. Во-первых, призматические петли с большей вероятностью образуются на границах зерен и дендритных ячеек. Кроме того, по мере отжига их концентрация сначала несколько возрастает. Это свидетельствует, по-видимому, о том, что значительная часть неравновесных вакансий после закалки из расплава сохраняется в решетке. Помимо дислокационных петель избыточные закалочные вакансии образуют нано- и субмикроскопические поры размером до 0,1 мкм, а в случае материалов с низкой энергией дефектов упаковки – тетраэдры дефектов упаковки. В упорядоченных сплавах внутри петель образуются диски антифазных границ (АФГ). Следует также отметить, что в ряде сплавов дислокационные призматические петли закалочного происхождения вообще не образуются. Это, как правило, сплавы, претерпевающие фазовые превращения (упорядочение, распад), или сплавы, в которых легко могут образовываться комплексы «вакансия–атом» твердого раствора. В этих случаях вакансии удерживаются в твердом растворе или сегрегируют на межфазных границах.

Релаксация возникающих при закалке напряжений приводит к образованию высокой плотности дислокаций. Широкий диапазон температур, при которых происходит зарождение и развитие дислокаций, обуславливает широкий спектр возникающих дислокационных структур: от дислокационных скоплений до субграниц (рис. 1.5). Границы субзерен и дендритных ячеек часто совпадают из-за того, что именно на границах ячеек, в основном, происходит образование дефектов при закалке.

При отжиге сплавов, закаленных из расплава, был обнаружен эффект аномального уменьшения размера зерна [53], причина которого состоит в образовании сетки малоугловых границ, металлографически сходных с первичными границами зерен. При изучении быстрозакаленных сплавов Fe–Cr–Al были выявлены четыре характерных типа структуры [53]. По мере увеличения скорости охлаждения наблюдали: 1) разветвленные дендриты; 2) ячейки с малоугловыми границами; 3) зерна, содержащие параллельные полосы вакансионных дислокационных петель вдоль направлений $\langle 100 \rangle$; 4) однородные зерна без характерных особенностей.

Расширение области существования ГЦК γ -фазы в бинарных $\text{Fe}_{100-x}\text{C}_x$ ($x = 0-17$) и псевдобинарных $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{92}\text{C}_8$ сплавах ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Pt}; x < 0,4$) наблюдали в образцах, полученных спиннингованием в атмосфере аргона. Показано, что параметр решетки аустенита нелинейно изменяется с увеличением содержания углерода в сплаве. Увеличение параметра решетки связывают с увеличением количества растворенного в аустените углерода, а уменьшение – с выделением цементита [54].

1.4.2. Фазовые превращения

Закалка из расплава может оказывать сильное влияние на условия реализации и характер протекания структурных фазовых превращений различного типа. Интересен характер протекания упорядочения и возможность его подавления при скоростной закалке из расплава. В [55] изучались быстрозакалённые сплавы Fe–Al, в которых атомное упорядочение может происходить как фазовый переход первого или второго рода. В зависимости от состава в исследованных сплавах образуются сверхструктуры B2 и DO₃. Проведенные эксперименты показали, что путем закалки из расплава подавить атомное упорядочение, протекающее как фазовый переход второго рода, практически невозможно. Можно лишь частично уменьшить степень дальнего порядка. Процесс упорядочения по механизму фазового перехода первого рода можно либо полностью подавить, либо изменить характер его протекания. Так, в сплаве Fe–22 ат.%Al закалка из расплава приводит к подавлению равновесного перехода первого рода $\text{A2} \rightarrow \text{DO}_3 + \text{A2}$ и вызывает фазовый переход $\text{A2} \rightarrow \text{B2} + \text{A2}$, который характерен для сплава с более высоким содержанием алюминия [19, 55].

Наблюдается ряд интересных особенностей строения АФГ в сверхструктурах, закалённых из расплава:

1. Возникновение или исчезновение эффектов локальной деформации кристаллической решетки в приграничных областях. Можно утверждать вполне определенно, что наблюдаемые эффекты непосредственно связаны с реализацией очень высоких скоростей охлаждения и с сегрегацией избыточных вакансий на термических АФГ.

2. «Двухфазный» характер коалесценции АФГ при отжиге. В процессе коалесценции доменов в пределах одного зерна существует как бы две «фазы»: участки исходной структуры с малым размером доменов и участки структуры с укрупненными доменами. «Фаза» с укрупненными доменами растет за счет другой «фазы» по мере увеличения длительности отжига от границ зёрен.
3. Вытянутая форма АФГ. В сплавах с не очень высокой точкой Курнакова структура АФГ часто имеет не равноосную, а вытянутую форму. Столь странная морфология доменов быстро устраняется при отжиге, как только заметными становятся эффекты коалесценции.

В некоторых случаях (сплавы Fe–Co, Fe–Cr–Al) после быстрой закалки наблюдаются эффекты ближнего упорядочения, которые отсутствуют в обычном состоянии [19]. При этом, как правило, в структуре почти полностью отсутствуют дислокационные призматические петли закалочного происхождения. Можно предполагать, что определяющую роль в формировании вышеупомянутого ближнего порядка играют избыточные вакансии, выступая в качестве дополнительного компонента.

Как правило, закалка из расплава подавляет выделение избыточных фаз и способствует стабилизации пересыщенного твердого раствора. Однако в работе [53] сообщается об обратном эффекте – стимулировании закалкой выделения новой фазы в сплаве Fe–23%Cr–10%Al. Непосредственно после закалки из расплава в этом сплаве наблюдалось значительное количество фазы Cr₂Al, образующей каркас из пластинчатых выделений по границам дендритных ячеек [53]. У хрома и алюминия коэффициент распределения в железе больше единицы, поэтому происходит обогащение этими элементами границ ячеек. Кроме того, процессу выделения фазы по границам ячеек также способствует большая плотность призматических петель на этих границах. В сплавах Al–Fe, закаленных из жидкости также происходит выделение нанокристаллов избыточной фазы по границам дендритных ячеек [19, 55].

Спиннингование сплавов Fe–17ат.%Mo и Fe–17ат.%W использовали для получения модулированных структур, типичных для спинодальной области диаграмм состояния [56]. В этих спла-

вах, полученных традиционными методами, спинодальный распад не наблюдается, так как сплавы с предельной концентрацией твердых растворов находятся вне области спинодального распада. Значительное увеличение пересыщения твёрдых растворов при закалке из жидкого состояния позволило попасть внутрь спинодальной области. Старение сплавов с модулированной структурой приводит к выделению стабильных фаз: η -фазы в сплаве Fe–Mo и λ -фазы в сплаве Fe–W.

Особенности кинетики и морфологии бездиффузионных (мартенситных) превращений для первого типа нанокристаллов наиболее систематично и подробно изучены в сплавах классической бинарной системы Fe–Ni [57–59]. Как и в быстро закаленном железе, мартенсит в сплавах Fe–(0–20)%Ni имел вид пакетов, состоящих из реек с малоугловыми границами. Но, в отличие от быстрозакаленного железа или закалённых в твердом состоянии сплавов Fe–Ni, многие рейки содержали группы тонких параллельных внутренних двойников шириной 1 нм, параллельных $\{112\}$ и подобных двойникам, наблюдаемым обычно в речном мартенсите легированных сталей. Малый размер зёрен аустенита, образующихся при кристаллизации в условиях скоростного охлаждения, вызвал значительное понижение температуры M_n начала мартенситного превращения, достигающее 250 К для сплава Fe–16%Ni. В сплавах, содержащих (16–20)%Ni, понижение M_n было значительно меньше. Сплавы с (20–40)%Ni после закалки из жидкого состояния имели при комнатной температуре структуру остаточного аустенита с размером зерна 1–5 мкм. Исследования, выполненные на закаленном из жидкого состояния сплаве Fe–31%Ni, показывают, что формирование нанокристаллической структуры высокотемпературной γ -фазы приводит к подавлению образования при последующем охлаждении изотермического и поверхностного мартенсита, а температура начала атермического превращения заметно снижается [60]. Существенная неоднородность концентрации никеля по толщине ленты приводит к различным условиям протекания превращения по сечению ленты.

В сплавах Fe–Mo–C при низком содержании углерода наблюдается как речный мартенсит, так и двойнокованный [46]. Доля остаточного аустенита возрастает с повышением содержания C и Mo. Таким образом, и значение M_n , и морфология мар-

тенсита зависят от скорости охлаждения и состава. Было показано, что структура мартенсита в тонких пленках сплавов на основе железа и в массивном материале различна [46]. В [60, 61] изучены структурные особенности и мартенситные превращения в сплавах систем квазибинарных разрезов TiNi–TiCu и TiNi–TiFe с памятью формы, полученных методом спиннингования. Наиболее радикальные микроструктурные изменения как в аустените, так и при последующем мартенситном превращении происходят в сплавах с содержанием $Cu \geq 25\%$. При скорости закалки 10^5 град/сек в микронных зернах обнаруживаются нанозерна. При такой скорости закалки в сплавах с $28 \leq Cu \leq 34$ ат.% образуется преимущественно нанозёрная структура с размером зерна ~ 30 нм аустенитной фазы и, как следствие, наноструктурная мартенситная фаза. Построены диаграммы мартенситных превращений быстроокалённых сплавов, установлены последовательности и критические температуры прямых и обратных мартенситных превращений в них.

1.4.3. Механические свойства

Все обсуждаемые в данном разделе сплавы на основе железа, как правило, являются хрупкими после обычной термической обработки. Закалка из расплава существенно повышает их пластичность. В некоторых случаях наблюдается даже вязкохрупкий переход [62]. Характерно, что наряду с повышением пластичности при закалке из расплава существенно возрастает и прочность быстроокалённых сплавов.

Тот факт, что закалка из расплава одновременно повышает и прочность, и пластичность металлических материалов вовсе не является парадоксальным, как ошибочно считают некоторые исследователи [63, 64]. В соответствии с хорошо известным соотношением Холла–Петча [13] рост деформирующих напряжений, безусловно, связан со снижением при закалке из расплава размера зерна и с появлением развитой внутризёрной субструктуры, свободной от дальнедействующих полей напряжений. Рост пластичности также обусловлен этими же структурными причинами, которые могут быть дополнены рядом других (подавление атомного упорядочения, гомогенизация состава на микроуровне и

т.п.). Если принять за критерий склонности к пластическому течению широко распространенный параметр – температуру вязко-хрупкого перехода, то из модифицированного классического уравнения Стро–Трефилова следует [65]:

$$T_{xp} = A - Bd^{-1/2}, \quad (1.4)$$

где T_{xp} – температура вязко-хрупкого перехода, d – размер зерна, A и B – физические константы, не зависящие от размера зерна.

Следовательно, температура вязко-хрупкого перехода должна линейно снижаться со снижением параметра $d^{1/2}$.

1.4.4. Магнитные свойства

Закалка из расплава существенно влияет на магнитные свойства материалов. Если вынести за скобки аморфное состояние, которое приводит к кардинальному изменению магнитных свойств, формирование нанокристаллической структуры с новыми метастабильными фазами и необычной кристаллографической текстурой заметно сказывается на магнитно-мягких и магнитно-твердых структурно-чувствительных свойствах. В качестве примера следует привести магнитно-твердые сплавы Nd–Fe–В. Закалка из расплава кардинальным образом повышает практически важные магнитные характеристики этих уникальных сплавов [66, 67]. Но и для магнитно-мягких сплавов на основе железа, никеля и кобальта отмечается очевидный прогресс, особенно для свойств, измеряемых при высоких частотах [68]. Ниже мы детально рассмотрим влияние закалки из расплава на структуру и свойства важных в практическом отношении магнитных материалов.

1.5. Второй тип нанокристаллов

Процесс перехода из аморфного или жидкого состояния в кристаллическое можно рассматривать как переход типа порядок-беспорядок. В принципе, это можно осуществить либо при нагреве аморфного состояния, либо в процессе охлаждения из расплава со скоростью, близкой к критической. В первом случае

процесс кристаллизации проходит в условиях постоянного подвода тепла (либо при постоянной, либо при непрерывно возрастающей температуре) и при дополнительном воздействии тепла, выделяющегося в процессе кристаллизации. В результате этого в системе в большинстве случаев возникает на определенном этапе термической обработки структура, состоящая из двух явно выраженных структурных составляющих: аморфной и кристаллической [69]. Характер структуры в этом случае в определенной степени зависит от скорости нагрева и последующего охлаждения, температуры и среды отжига.

Совершенно иной морфологический тип структуры можно реализовать при осуществлении ранних стадий кристаллизации в условиях резкого охлаждения расплава, при котором происходит эффективный теплоотвод от кристаллизующейся системы. Подобные аморфно-кристаллические образования изучены еще крайне мало, но механические свойства, реализуемые при этом, можно отнести к разряду уникальных.

Наконец, существует еще один способ формирования аморфно-кристаллических структур, когда в "лужу" расплавленного металла, образующуюся на закалочном диске-холодильнике, вдувают с помощью специальной форсунки дисперсные кристаллические частицы тугоплавкого соединения (как правило, карбида тугоплавкого металла). В результате этого аморфизирующий расплав, а затем и затвердевшая аморфная матрица, содержит равномерно распределенные в объеме частицы кристаллической фазы.

Специфика аморфно-кристаллического состояния и реализующихся механических свойств при закалке из расплава со скоростью, близкой к критической, когда в процессе резкого снижения температуры расплава успевают образоваться лишь кристаллы субмикроскопического размера, изучена к настоящему времени крайне мало. Обратимся к результатам, полученным в работах [44, 70] на сплавах Fe–Cr–B.

На рис. 1.14 показано изменение микротвердости HV по мере снижения эффективной скорости охлаждения при закалке из расплава в области критической скорости охлаждения $v_{кр}$ для сплава $Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$.

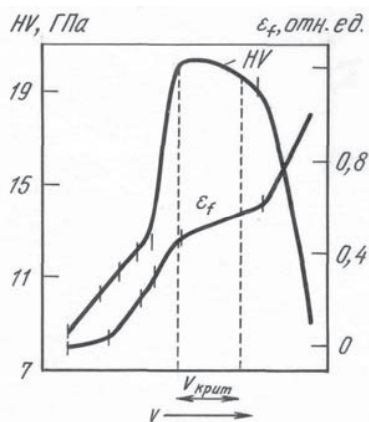


Рис. 1.14 Зависимости микротвердости HV и пластичности при испытании на изгиб ε_f от эффективной скорости закалки из расплава для сплава Fe–Cr–B

При скоростях охлаждения, близких к $v_{кр}$, наблюдается резкий максимум, соответствующий переходу сплава в кристаллическое состояние. При $v > v_{кр}$ сплав находится в аморфном состоянии, которому присущи характерные диффузные кольца на микроэлектроннограммах, а при $v < v_{кр}$ — в кристаллическом, образованном несколькими фазами. Характерно, что значения HV во всех состояниях, полученных закалкой из расплава, существенно превосходят значения, соответствующие этому сплаву, но полученному по «обычной» технологии выплавки и термической обработки (8 ГПа). В области кривой $HV(v)$, относящейся к аморфному состоянию, наблюдается нарастание электронно-микроскопических эффектов, связанных с наличием областей повышенной корреляции в расположении атомов. Это, по существу, и определяет плавное возрастание HV по мере снижения v и приближения его к $v_{кр}$.

В области максимума на кривой $HV(v)$ (21–22 ГПа), соответствующего переходу из аморфного состояния в кристаллическое, наряду с незначительной объемной долей аморфной фазы существует ультрадисперсная кристаллическая фаза (рис. 1.15 а). Попытки идентифицировать микроэлектроннограмму, аналогичную приведенной на рис. 1.15 а, привели авторов работы [44] к пред-

положению, что в структуре существуют, в основном, субмикрорекристаллиты с ОЦК или близкой к ней решеткой с параметром, близким к 0,285 нм (в случае ОЦК решетки) и заметным разбросом параметра решетки, достигающим нескольких процентов.

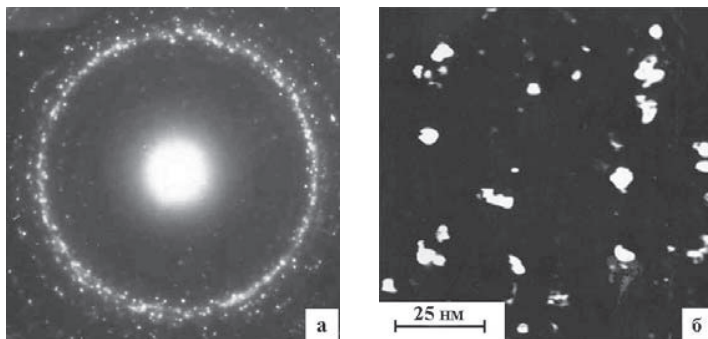


Рис. 1.15 Микроэлектронграмма (*a*) и темнопольное изображение (*б*) в одном из рефлексов первого кольца, соответствующие сплаву Fe–Cr–В после закалки из расплава со скоростью $v \approx v_{кр}$

Наличие разброса в параметре решетки вызывает появление «облака» точечных рефлексов на микроэлектронграммах (рис. 1.15 *a*) при очевидной вариации длины вектора действующих отражений для каждой из систем рефлексов азимутально разориентированных частиц. Средний размер отдельных кристаллов составляет 8–10 нм (минимальный размер 1–2 нм). Морфология субмикрорекристаллов хорошо видна на темнопольных изображениях при действии одного или нескольких точечных рефлексов (рис. 1.15 *б*). Часто наблюдавшееся на микроэлектронграммах размытие рефлексов и снижение интенсивности первичного дифракционного контраста в периферийных участках темнопольных изображений отдельных кристаллов позволяют предположить, что параметр кристаллической решетки способен в данном случае изменяться не только от одного микрокристаллита к другому, но и от центральной части каждого из кристаллитов к периферийной. Более того, вероятно, что на самых ранних стадиях формирования ультрадисперсной структуры ($v \approx v_{кр}$) приграничные участки являются частично аморфными. Об этом, в частно-

сти, свидетельствует тот факт, что в переходном аморфно-кристаллическом состоянии не наблюдается характерный полосчатый контраст от границ зерен, которых, по всей видимости, просто нет.

На основании вышесказанного можно предположить следующую структурную модель аномально прочного аморфно-кристаллического состояния, полученного с помощью закалки из расплава. Микрокристаллы, образующие однородный конгломерат, характеризуются плавно меняющейся степенью кристаллического порядка: в центральной части каждого кристаллита, образовавшейся при высокой температуре, имеется идеальная кристаллическая структура, которая по мере приближения к периферии (т.е. по существу по мере резкого снижения температуры затвердевания), постепенно переходит в аморфную структуру (рис. 1.16).

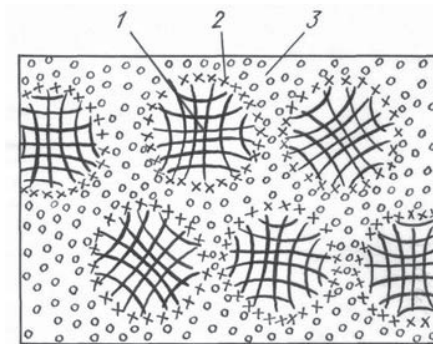


Рис. 1.16 Структурная модель переходного аморфно-кристаллического состояния, реализующегося при охлаждении из расплава со скоростью $v \approx v_{кр}$: 1 – область микрокристаллита с переменным параметром кристаллической решетки; 2 – область перехода от кристаллического состояния к аморфному; 3 – тонкие прослойки аморфной фазы

Наблюдающиеся прослойки аморфной фазы обогащены атомами металлоида (бора) и не имеют четких межфазных границ с кристаллической фазой. Эту же структуру можно себе представить как микрокристаллическую, в которой границы зерен между отдельными кристаллами «размыты» настолько, что являются достаточно протяженными областями аморфной фазы.

Обратим внимание на одно очень важное обстоятельство, присущее рассматриваемому нами аморфно-кристаллическому состоянию: концентрация бора в микрокристаллитах превышает равновесную для α -железа. Об этом свидетельствуют зависимости величин коэрцитивной силы H_c и индукции насыщения B_s сплава $Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$ в закаленном состоянии от эффективной скорости закалки (рис. 1.17).

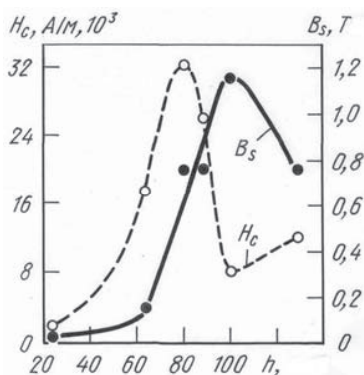


Рис. 1.17 Зависимость коэрцитивной силы H_c и индукции насыщения B_s от эффективной скорости закалки из расплава (толщины ленты h)

Дело в том, что в аморфном состоянии сплав является парамагнитным: индукция насыщения при высоких значениях v близка к нулю. Появление кристаллической фазы по мере снижения v приводит к росту как индукции насыщения, так и коэрцитивной силы. Пик H_c совпадает, как показали эксперименты, с пиком HV , т.е. соответствует интересующему нас аморфно-кристаллическому состоянию. Видно, что максимум H_c соответствует такому значению B_s которое не достигло еще максимального значения, равного индукции насыщения α -Fe-Cr. Это можно объяснить только тем, что в аморфно-кристаллическом состоянии в кристаллитах содержится большое количество бора. Последующее снижение приводит к тому, что в структуре формируются кристаллиты α -Fe-Cr, не содержащие бора (индукция насыщения достигает максимума), но твердость и коэрцитивная сила, соот-

ветствующая такой структуре, уже не оптимальны.

Испытания на статический изгиб позволили установить [44], что пластичность сплава в переходном состоянии ниже, чем в аморфном состоянии, но в то же время она далека от нулевой (рис. 1.14). Таким образом, можно констатировать, что исследуемое состояние сплавов Fe–Cr–B, закаленных из расплава, обладает не только уникально высокой прочностью, но и достаточной пластичностью. Исследования особенностей структуры пластически деформированных ультрадисперсных сплавов показали, что процесс пластического течения имеет черты, присущие деформации аморфных сплавов. Так, например, было проведено изучение картин полос сдвига, выполненное методом просвечивающей сканирующей электронной микроскопии (рис. 1.18).

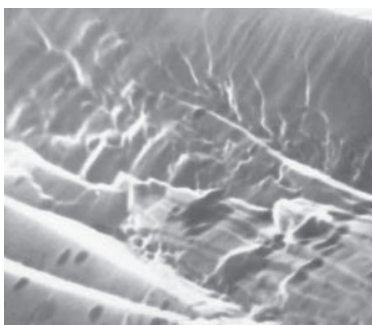


Рис. 1.18 Картина линий скольжения в изогнутом ленточном образце сплава Fe₇₀Cr₁₅B₁₅, полученном закалкой из расплава со скоростью $v \approx v_{кр}$. Растровая электронная микроскопия во вторичных электронах, $\times 10000$

При этом выявлены системы сильно локализованных полос (высота ступенек скольжения достигает 0,3–0,4 мкм), реализующих степень деформации в несколько сотен процентов, что типично для аморфных материалов. Поскольку электронно-микроскопически в полосах сдвига авторам работы [70] не удалось обнаружить признаков существования дислокаций, они предположили, что процесс пластической деформации в ультрадисперсном состоянии локализован в аморфных межкристаллитных прослойках и напоминает в определенной степени процесс проскальзывания по границам зерен.

Безусловный интерес вызывает вопрос о том, насколько термически стабильно ультрадисперсное состояние, полученное закалкой из расплава. На это в какой-то степени отвечают зависи-

мости HV от температуры отжига в течение 1 ч для сплава $Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$, закаленного из расплава с различными скоростями (рис. 1.19).

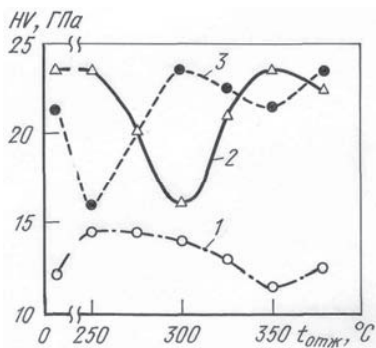


Рис. 1.19 Зависимость микротвердости HV от температуры отжига $t_{отж}$ в течение 1 ч сплава $Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$, полученного закалкой из расплава со скоростью $v > v_{кр}$ (1), $v \approx v_{кр}$ (2) и $v < v_{кр}$ (3)

Кривая 1 относится к сплаву, закаленному со скоростью $v > v_{кр}$ и находящемуся, следовательно, в аморфном состоянии. Для него характерно некоторое возрастание HV , обусловленное низкотемпературным релаксационным упрочнением, которое присуще практически всем аморфным сплавам типа металл-металлоид. Кривая 2 соответствует переходному аморфно-кристаллическому состоянию, полученному при закалке из расплава со скоростью $v \approx v_{кр}$. В этом случае при температуре отжига немного выше $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит резкое снижение HV с последующим восстановлением, но уже в абсолютно хрупком состоянии.

Как показали структурные исследования, подобная зависимость связана с одновременным протеканием двух процессов: снижением концентрации бора в матрице и интенсивным борообразованием. Выделение боридов происходит главным образом в аморфных прослойках по границам кристаллов и блокирует распространение по ним пластического сдвига. Кривая 3 соответствует кристаллическому состоянию, полученному при закалке из расплава со скоростью $v < v_{кр}$. Оно является наименее стабильным, хотя процессы, происходящие в нем при отпуске, как бы сдвинуты на фазу относительно тех, которые протекают в аморфно-кристаллическом состоянии. Некоторый парадокс, еще

требующий своего объяснения, заключается в том, что чем неравновесней исходная структура, тем в большей степени она стабильна относительно термических воздействий: наиболее стабильно аморфное состояние, а наименее термически стабильно – кристаллическое.

Подводя краткий итог, следует отметить, что существует несколько причин аномально высокой прочности и твердости аморфно-кристаллического состояния, полученного закалкой из расплава и имеющего структуру, схематично показанную на рис. 1.16. Во-первых, сплавы в этом состоянии характеризуются очень малым размером микрокристаллитов, пересыщенных атомами бора. Во-вторых, аморфная прослойка по границам кристаллитов полностью исключает дислокационный механизм передачи деформации от одного кристаллита к другому. И, наконец, в-третьих, высокая концентрация бора в аморфной прослойке создает дополнительные условия для реализации высоких напряжений начала пластического течения.

Следует, кроме того, отметить, что описанное в работах [44, 70] структурное состояние сплавов Fe–Cr–B, закаленных из расплава с критической скоростью, по-видимому, может быть реализовано и на других аморфизирующихся системах. Действительно, недавно удалось наблюдать это же состояние, сопровождавшееся очень высокой прочностью ($\sigma_p = 6$ ГПа) в сплаве Co₄B.

Из весьма сжатого описания эффектов, связанных с одновременным присутствием в структуре аморфных и кристаллических фаз, вытекает одно важное следствие: аморфно-кристаллический композит может при оптимальном сочетании объемной доли, структуры и морфологии его составляющих обладать более высокими механическими свойствами по сравнению с кристаллическими и даже аморфными материалами. Проблема заключается лишь в том, чтобы добиться оптимального сочетания прочности и пластичности при использовании достаточно легко воспроизводимой технологии получения материала и его последующей термической обработки. Безусловно, полезным и весьма перспективным следует признать получение полностью микрокристаллических материалов через аморфное состояние. В этом случае может возникать макроскопически однородная ультрадисперсная структура, обладающая при определенных условиях

не только очень высокой прочностью, но и высокой пластичностью, а в некоторых случаях проявляющая эффекты сверхпластичности. Безусловно, это направление структурного металловедения еще только начинает развиваться и открывает большие возможности для получения сплавов с высокими механическими свойствами.

1.6. Третий тип нанокристаллов

1.6.1. Общие закономерности

Этот метод получения нанокристаллических структур с использованием закалки из расплава является самым распространенным и, как следствие, процессы кристаллизации, протекающие в результате термических воздействий на аморфное состояние, изучены наиболее детально. Нанокристаллы формируются в два этапа: сначала с помощью закалки из расплава получают аморфное состояние, а затем с помощью отжига по специальным режимам стимулируют процессы кристаллизации, ведущие к образованию нанокристаллов. При нагреве аморфного состояния процесс кристаллизации проходит как фазовый переход первого рода в условиях постоянного подвода тепла (либо при постоянной, либо при непрерывно возрастающей температуре) и при дополнительном воздействии тепла, выделяющегося в процессе самой кристаллизации. В результате этого на определенном этапе термической обработки возникают структуры, состоящие из двух явно выраженных структурных составляющих: аморфной и кристаллической. На более поздних этапах термической обработки могут формироваться однофазные или многофазные нанокристаллические состояния материала. Характер структуры в заметной степени зависит от скорости нагрева и последующего охлаждения, от температуры и среды отжига.

Нужно заранее моделировать ситуации, связанные с частичным переходом под воздействием температуры сильно неравновесного аморфного состояния в термодинамически более устойчивое. При этом формирующиеся аморфно-нанокристаллические и нанокристаллические состояния могут демонстрировать качественно новый уровень физико-механических свойств. Так, на-

пример аморфное состояние характеризуется низкими значениями упругих модулей [71], и частичная кристаллизация, очевидно, существенно повышает значение этой характеристики и создает предпосылки для более эффективного применения аморфных сплавов в тех случаях, когда к материалу предъявляются требования не только высокой прочности и вязкости, но и достаточно высоких значений модулей упругости. Очевидно, многое определяется условиями закалки из расплава и последующего отжига, при которых формируется нанокристаллическая фаза, поскольку это определяет морфологию, фазовый состав и количество структурных составляющих в аморфно-нанокристаллическом и нанокристаллическом состояниях.

1.6.2. Критерий перехода от аморфного состояния к нанокристаллическому

Существует, безусловно, чисто методологический аспект анализа субмикроскопической структуры аморфного состояния. Он связан, прежде всего, с существующей в научной литературе путаницей в понятиях «нанокристалл» и «кластер» (точнее, «нанокластер»). Нанокластеры, как мы писали выше, являются неотъемлемыми структурными элементами жидкоподобной модели структуры металлических стекол. Их размер может быть соизмерим с размером нанокристаллов, привлекаемых для описания структуры металлических стекол в рамках квазикристаллической модели. Но существует принципиальное различие: нанокристаллы всегда характеризуются трансляционными элементами симметрии. Нанокластеры, как правило, их не имеют и генетически определяют некристаллическую симметрию аморфного состояния. Возникает и другой методологический вопрос: до каких пор можно снижать размер нанокристаллов при описании с их помощью структуры атомного ансамбля?

По нашему мнению, имеется четкий критерий, определяющий нижний предел протяженности нанокристалла (верхний предел, как известно, равен 100 нм [12]). По мере снижения размера кристалла, характеризующегося строгим набором элементов симметрии, наступает такой момент, когда снижение размера кристалла будет приводить к потере некоторых элементов сим-

метрии. Этот критический размер кристалла, при котором он еще сохраняет все присущие данному типу кристалла элементы симметрии, и следует считать нижним пределом размера нанокристалла. Например, если кристалл имеет широко распространенную в природе ОЦК или ГЦК решетку, то несложно показать, что критический размер в рамках нашего подхода равен трем координационным сферам. Например, для α -Fe критический размер нанокристалла составляет около 0,5 нм, для Ni – около 0,6 нм и т.д. В том, что предлагаемый критерий корректен, можно убедиться с помощью рис. 1.20, на котором приведено высокоразрешающее электронно-микроскопическое изображение нанокристалл размером 1,5 нм, которое получено Д.В. Штанским [72].

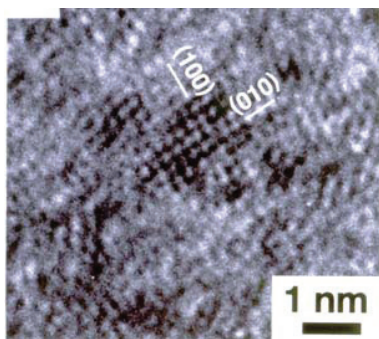


Рис. 1.20. Нанокристалл размером 1,5 нм в пленке Ti–Al–B–N

В рамках нанокристаллической модели строения металлических стекол нанокристаллы являются структурными элементами, заполняющими весь объем твердого тела (аморфное состояние, по существу, идентично нанокристаллическому) или заполняющими только его часть наряду с жидкоподобным состоянием. Последнее структурное состояние является как бы двухфазным и представляет, с нашей точки зрения, особый интерес.

Выше мы постоянно акцентировали внимание читателя на различиях между аморфным и нанокристаллическим состояниями твердого тела. Однако между ними существуют и важные сходства. Остановимся ниже на двух наиболее, с нашей точки зрения, существенных обстоятельствах, сближающих аморфные и нанокристаллические материалы.

Отсутствие у аморфных металлических материалов дальнего порядка в расположении атомов, казалось бы, исключает существование анизотропии каких-либо физических свойств. Отметим, что на отсутствие анизотропии свойств аморфных сплавов ошибочно указывает последнее издание «Физической энциклопедии»

[73]. На самом же деле, в микрообъемах аморфных ферромагнетиков наблюдаются магнитная анизотропия и связанное с ней упорядоченное расположение векторов спонтанной намагниченности, которые надежно установлены экспериментально [74]. Первоначально дальний магнитный порядок в атомно-неупорядоченной среде приписывался существованию в структуре неких нанокристаллических областей. Это было связано с тем, что ферромагнетизм не мыслился без кристаллической решетки. Однако в 60-х годах прошлого столетия А.И. Губанов теоретически обосновал возможность существования аморфных ферромагнетиков [75], что в дальнейшем нашло неопровержимое экспериментальное подтверждение. Полная физическая картина макроскопической анизотропии магнитных свойств пока не установлена. Эксперименты показывают, что основной вклад в магнитную анизотропию аморфных ферромагнетиков вносят магнитно-упругая анизотропия и анизотропия упорядоченных по ориентации атомных пар (так называемое «направленное упорядочение»). Поскольку наиболее интенсивно в настоящее время разрабатываются новые способы практического использования аморфных и аморфно-нанокристаллических сплавов, связанные с их уникальными магнитными свойствами, природа ферромагнетизма неупорядоченных и низкоразмерных систем остается очень актуальной.

Способность к перемагничиванию ферромагнетиков (и, следовательно, высокая магнитная проницаемость) в значительной степени определяется структурным торможением движущейся доменной границы (стенки Блоха). В аморфных сплавах это торможение весьма незначительно и определяется главным образом вышеупомянутыми эффектами локальной магнитной анизотропии. Поскольку размер ферромагнитных нанокристаллов существенно меньше толщины стенки Блоха, равной 100–200 нм, торможение движущейся стенки Блоха также невелико, и наблюдается существенное возрастание магнитной проницаемости ферромагнитных материалов по мере снижения в них размера зерна в нанометрическом диапазоне [76].

Таким образом, аморфные и нанокристаллические ферромагнетики, в принципе, являются высокопроницаемыми материалами. Введение в аморфную матрицу нанокристаллов, спо-

собных снизить эффект локальной магнитной анизотропии и константы магнитострикции двухфазной системы, приводит к дополнительному повышению магнитной проницаемости и без того высокопроницаемых аморфных ферромагнетиков. На этом принципе основано создание в последние годы нового поколения магнитно-мягких аморфно-нанокристаллических сплавов на основе железа – Файнмет, Наноперм и Термоперм [77], уникальные магнитные свойства которых превосходят таковые для аморфных ферромагнетиков.

Еще одна общая черта аморфных и нанокристаллических сплавов – единый механизм пластической деформации, реализующийся при приложении внешней нагрузки. Как известно, процесс пластической деформации кристаллов осуществляется путем зарождения, взаимодействия и аннигиляции дислокаций. При малом размере кристалла наличие сил изображения, связанных с упругими полями напряжений у дислокаций, приводит к тому, что введение дислокаций в кристалл становится энергетически невыгодным. В результате этого процесс пластического течения нанокристаллов имеет недислокационную природу [78]. Отметим, что именно поэтому нанокристаллы демонстрируют аномальное падение деформирующего напряжения по мере снижения размера зерна в нанокристаллическом диапазоне [13]. Аналогичная ситуация реализуется в металлических стеклах: отсутствие трансляционной симметрии исключает существование обычных дислокаций, и пластическая деформация также имеет недислокационную природу. Опуская детали, можно констатировать, что пластическое течение нанокристаллических и аморфных твердых тел имеет общую природу и, как следствие этого, общую картину механического поведения.

1.6.3. Термодинамика кристаллизации

Обычная кристаллизация аморфных сплавов рассматривается как твердофазное превращение, подчиняющееся классической термодинамике кристаллизации переохлажденной жидкости (рис. 1.21).

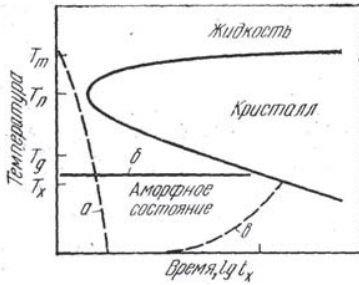


Рис. 1.21. Схематическое изображение диаграммы «температура – время – превращение» для процесса образования кристаллов в переохлажденном расплаве; *a* – закалка с образованием аморфного состояния, *б* – изотермический отжиг аморфного состояния, *в* – медленный нагрев аморфного состояния, ведущий к кристаллизации при температуре T_x

Изменения энтальпии ΔH , энтропии ΔS , свободной энергии ΔG при кристаллизации АМС [24] равны:

$$\Delta H^{c-a}(T) = -\Delta H_m + \int_T^{T_m} (C_p^a - C_p^c) dT,$$

$$\Delta S^{c-a}(T) = -\Delta H_m / T_m + \int_T^{T_m} [(C_p^a - C_p^c) / T] dT, \quad (1.5)$$

$$\Delta G^{c-a} = \Delta H^{c-a}(T) - T \Delta S^{c-a}(T),$$

где ΔH_m – разность энтальпий аморфного и кристаллического состояний при температуре плавления T_m , C_p^a и C_p^c – удельные (или молярные) теплоемкости аморфной и кристаллической фаз соответственно. Аналогичные (1.5) термодинамические параметры $\Delta H^{n-a}(T)$, $\Delta S^{n-a}(T)$, ΔG^{n-a} могут быть определены [24, 79] для превращения из аморфного в нанокристаллическое состояние:

$$\Delta H^{n-a}(T) = -\Delta H_m(T_K) + \int_T^{T_m} (C_p^n - C_p^a) dT,$$

$$\Delta S^{n-a}(T) = -\Delta S_0^{n-a} + \int_T^{T_m} [(C_p^n - C_p^a) / T] dT, \quad (1.6)$$

$$\Delta G^{n-a} = \Delta H^{n-a}(T) - T \Delta S^{n-a}(T).$$

Здесь $\Delta H_m(T_k)$ – разность энтальпий аморфного и нанокристаллического состояний при температуре кристаллизации T_k . Величина разности энтальпий может быть измерена калориметрически. ΔS^{n-a}_0 – разность энтропий нанокристаллического и аморфного состояний при 0 К, которая может быть оценена по концентрациям свободного объема в двух состояниях [80]. C_p^n – теплоемкость нанокристаллического состояния.

Процессы кристаллизации и нанокристаллизации имеют существенные термодинамические различия. Для процесса кристаллизации изменение энтропии отрицательно $\Delta S < 0$. При этом, с повышением температуры величина ΔS уменьшается, а ΔG – увеличивается. Для нанокристаллизации $\Delta S > 0$, то есть энтропия увеличивается. С повышением температуры ΔS и ΔH увеличиваются, а ΔG при данном размере зерна – уменьшается.

1.6.4. Механизмы кристаллизации

Существуют четыре механизма кристаллизации [79]:

1. Полиморфная кристаллизация, при которой продукты превращения имеют тот же состав, что и аморфная матрица. Данная кристаллизация может иметь место только в районе чистых элементов или соединений на равновесных диаграммах состояний и осуществляется путем одиночных «прыжков» атомов через фронт кристаллизации, т.е. по бездиффузионному механизму. Форма кристаллов определяется анизотропией скорости роста в различных кристаллографических направлениях. Поскольку аморфные сплавы, как правило, соответствуют эвтектическим составам, для которых характерно заметное различие состава кристаллических фаз и аморфной матрицы этот тип кристаллизации встречается сравнительно редко и наблюдается при образовании метастабильных кристаллических фаз, которые далее переходят в равновесные с заметным перераспределением по концентрациям.

2. Эвтектическая кристаллизация, при которой аморфная матрица кристаллизуется с одновременным образованием двух фаз, находящихся в тесной структурной взаимосвязи. В этом случае имеет место перераспределение компонентов на фронте

кристаллизации, но в ряде случаев такое перераспределение не является достаточно полным. Хотя превращение происходит в твердом теле, формирующиеся колонии принято называть эвтектиками, а не эвтектоидами, поскольку аморфная матрица является собой переохлажденную жидкость. На рис. 1.22 в качестве примера показаны гомогенно распределенные в аморфной матрице эвтектические колонии α -железа и борида Fe_3B в закаленном из расплава сплаве Fe-Cr-B . Структурные составляющие эвтектики представляют собой очень тонкие (не более 10 нм по толщине) чередующиеся пластинки, находящиеся в строгом ориентационном соотношении. Поскольку растворимость бора в α -железе крайне мала, колебания в концентрации бора между структурными составляющими эвтектики превышают 30 % (ат.).

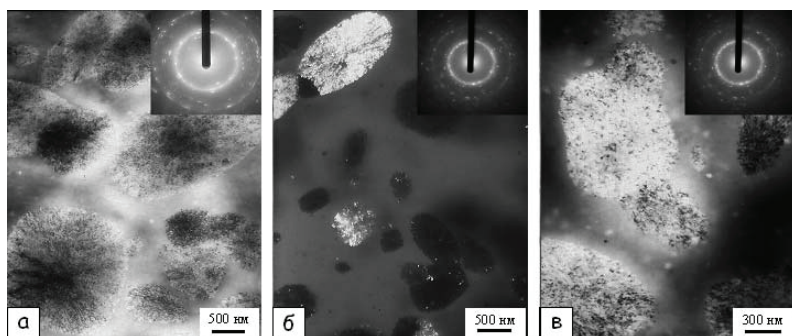


Рис. 1.22. Эвтектические колонии $\text{Fe}(\text{Cr})-(\text{Fe},\text{Cr})_3\text{B}$, расположенные в аморфной матрице сплава $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{15}\text{B}_{15}$; просвечивающая электронная микроскопия, *а* – светлое поле, *б*, *в* – темное поле

3. Первичная кристаллизация, при которой вначале образуются кристаллы, имеющие состав, отличающийся от состава аморфной матрицы (рис. 1.23). Скорость роста этих кристаллов контролируется диффузией одного или нескольких компонентов в исходной структуре. После обогащения аморфной матрицы этими компонентами в ней происходит полиморфная или эвтектическая кристаллизация с образованием других или тех же самых кристаллических фаз. Этот механизм кристаллизации характерен для сплавов доэвтектического или заэвтектического состава.

ва, а также для сплавов, состав которых несколько отличается от состава полиморфно кристаллизующего сплава. Первичные кристаллы растут, как правило, в форме дендритов (рис. 1.24), причем формирование характерных дендритных осей существенно зависит от скорости нагрева и температуры отжига аморфного сплава. Измерение изотермических скоростей роста первичных кристаллов используется для оценки скоростей диффузии атомов металлоида в аморфных сплавах.



Рис. 1.23. Концентрационный профиль, возникающий при наличии первичного кристалла

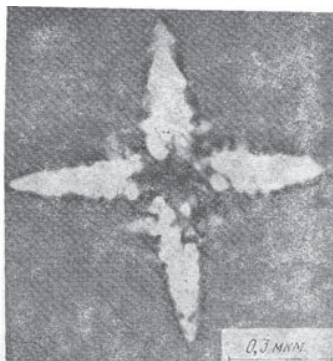


Рис. 1.24. Дендритный рост первичных кристаллов α-Fe в аморфном сплаве Fe-B

4. Кристаллизация предварительно расслоившейся аморфной матрицы, которая происходит как бы в два этапа. Если аморфная матрица склонна к расслоению уже до кристаллизации, то сформировавшиеся аморфные «фазы» кристаллизуются независимо и даже при разных температурах. Процессы расслоения в рамках аморфного состояния еще недостаточно ясны, поэтому понятия об аморфной «фазе» и, соответственно, о специфике ее поведения к перехода в кристаллическое состояние в настоящее время довольно расплывчаты.

Так или иначе, вне зависимости от конкретного механизма кристаллизации мы имеем возможность при оптимальных условиях обработки формировать аморфно-кристаллическую смесь и анализировать ее механическое поведение в зависимости от объ-

емной доли, типа и морфологии кристаллических фаз, располагающихся в аморфной матрице.

Важным является вывод о том, что первой фазой, образующейся в аморфной матрице при нагреве, является именно та фаза, которая образуется первой при медленном охлаждении расплава. Это по существу означает, что в аморфной матрице содержится большое число зародышей кристаллической фазы, унаследованных из жидкости. Вполне возможно, что такой зародыш – это по существу кластер, тем или иным способом вписанный в структуру аморфного сплава или даже внутренне присущий элемент этой структуры.

1.6.5. Кинетика кристаллизации

Кинетика кристаллизации аморфных сплавов является результатом действия термодинамических факторов и кинетических параметров [81]. Кинетика данного процесса зависит от множества параметров, а именно от способа кристаллизации, числа «вмороженных» центров кристаллизации, энергии активации диффузии, от движущей силы – разности свободных энергий аморфной и возможной кристаллической фаз. Более того, на характер кристаллизации влияет качество поверхности, действие внешних факторов (облучение, давление, деформация).

Для строгого описания кристаллизации необходимо знать кинетическое уравнение каждого элементарного процесса, происходящего при этом: зарождение кристаллов новой фазы, диффузия, рост зародышей, их коагуляция и др. Математическое описание различных стадий кристаллизации во времени и при изменении температуры с учетом вклада каждого из этих элементарных процессов затруднено.

При изучении фазовых превращений в аморфных сплавах пользуются уравнением Киссенджера или Джонсона–Мейла–Аврами [82–84]. В первом случае при постоянной скорости нагрева скорость кристаллизации описывается уравнением первого порядка:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial \tau}\right)_T = k(1-x), \quad (1.7)$$

где x – доля материала, закристаллизованного за время τ при температуре T , k – константа скорости. Ее можно определить как $k = A \exp\left[-\frac{\Delta E}{RT}\right]$, где E – энергия активации, R – газовая постоянная. Если температура изменяется во времени, скорость реакции описывается уравнением вида

$$\frac{dx}{d\tau} = \left(\frac{\partial x}{\partial \tau}\right)_T + \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_\tau \frac{dT}{d\tau}. \quad (1.8)$$

Поскольку при фиксированном времени постоянно и число зародышей, и положение компонентов в системе, то $\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_\tau = 0$ и, комбинируя (1.7) и (1.8), получим уравнение, которое применимо для любых температур:

$$\frac{dx}{d\tau} = A(1-x) \exp\left[-\frac{\Delta E}{RT}\right]. \quad (1.9)$$

Дифференцируя (1.9) по времени, имеем

$$\frac{d}{d\tau} \left(\frac{dx}{d\tau}\right) = \left[\left(\frac{\Delta E}{RT^2}\right) \left(\frac{dT}{d\tau}\right) - A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \right] \left(\frac{dx}{d\tau}\right). \quad (1.10)$$

В самом начале процесса кристаллизации скорость процесса близка к нулю, в точке максимума экзотермического пика на кривых ДТА скорость максимальна и, следовательно, при этих температурах $\frac{dx}{d\tau} = 0$ и

$$A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT_m}\right) = \frac{\Delta E}{RT_m^2} \left(\frac{dT}{d\tau}\right), \quad (1.11)$$

где T_m – температура, соответствующая либо максимуму пика, либо началу превращения. Обозначая скорость нагрева $\frac{dT}{d\tau} = \beta$, получим

$$-\left(\frac{\Delta E}{R}\right)\left(\frac{1}{T_m}\right) = \ln\left(\frac{\beta}{T_m}\right) + const. \quad (1.12)$$

По углу наклона прямой в координатах $\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) - \frac{1}{T_m}$ можно оп-

ределить энергию активации процесса кристаллизации ΔE и предэкспоненциальный множитель A .

В случае изотермической выдержки доля закристаллизовавшегося материала может быть представлена классическим уравнением Джонсона–Мейла–Аврами:

$$x(\tau) = 1 - \exp[-b\tau^n], \quad (1.13)$$

где $x(\tau)$ – объемная доля кристаллической фазы, образовавшейся за время τ , b – константа скорости, n – показатель степени, по величине которого можно судить о механизме процесса. Согласно Кристиану, каждой стадии кристаллизации соответствует определенное значение n [85]. Это интерпретировано следующим образом. При кристаллизации аморфных сплавов n может изменяться от 1,5 до 4. Если $n = 1 + 0,5$, то рост зерен контролируется диффузией, зародышеобразования нет; при $n = 2,5 + 0,5$ идет зародышеобразование с постоянно увеличивающейся скоростью зародышеобразования; значение $n = 3,5-4$ свидетельствует, что скорость кристаллизации контролируется скоростью роста кристаллов при постоянной скорости образования центров кристаллизации, либо соответствует эвтектическому распаду [86].

Зависимость константы скорости b от температуры описывается уравнением Аррениуса:

$$b = b_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right), \quad (1.14)$$

где b_0 – предэкспоненциальный множитель, ΔE – энергия активации, R – газовая постоянная.

Значение температуры кристаллизации T_{crys} не является строго определенным – превращение может осуществляться, хотя и медленно, в процессе изотермической выдержки при температуре на несколько градусов (для чистых аморфных металлов) или десятков градусов (для аморфных сплавов) ниже значения,

принятого за T_{cryst} . Под температурой кристаллизации T_{cryst} обычно подразумевается температура, при которой превращение происходит с заметной скоростью (10^{-3} – 10^{-1} объема образца в минуту).

Энергия активации E_a и скрытая теплота превращения Q играют основную роль в кинетике кристаллизации аморфных пленок. Закономерность однозначна: чем чище образец, тем меньше значения T_{cryst} , E_a и больше значения Q [87, 88]. Стабильность аморфных сплавов оказывается тем больше, чем меньше термодинамический стимул и выше кинетический барьер их распада (меньше теплота и выше энергия активации кристаллизации). Энергия активации процесса кристаллизации, как показали эксперименты, изменяется в очень широких пределах: от 40 до 400 кДж/моль [69].

Известно, что аморфные металлы и сплавы обычно кристаллизуются при нагреве до определенной температуры T_k . Значение T_k составляет 13–23 К для аморфных пленок чистых металлов толщиной $D > 20$ нм и может достигать несколько сотен градусов для аморфных сплавов. Для большинства стекол T_k находится в интервале (0,4–0,65) $T_{пл}$ при обычных скоростях нагрева, используемых при ДСК-исследованиях, равных 10–100 К/с (здесь $T_{пл}$ – равновесная температура плавления кристаллического сплава). Абсолютные значения интервала к настоящему времени составляют 400–1500 К (для аморфных сплавов на основе тугоплавких металлов).

Кристаллизация аморфных металлов и сплавов при нагреве осуществляется путем образования кристаллических зародышей в аморфной матрице и последующего их роста. Длительная дискуссия развернулась по поводу кинетики зарождения кристаллических фаз. Ведутся споры об относительной роли истинного зарождения в аморфной матрице и атермического роста предвыделений или вмороженных зародышей. Дополнительные трудности интерпретации связаны с измерениями скоростей зарождения. Объемная плотность центров кристаллизации в зависимости от времени может быть рассчитана непосредственно из микрофотографий. Скорость зарождения должна быть получена на основе измерения скорости роста и общей кинетики превращения. В первом случае, возможно совершить серьезную ошибку, если не сделать надежную оценку влияния малого сечения тонкой фоль-

ги. Кроме того, в обоих случаях результаты некорректны на ранних стадиях кристаллизации, когда количество и размеры кристаллов малы.

Во многих случаях зарождение происходит гомогенно и скорость зарождения приблизительно постоянна во времени при данной температуре. Однако гомогенное зародышеобразование – это лишь одна из возможностей, на которую очень часто налагаются гетерогенное зародышеобразование, атермическое зарождение и даже зародышеобразование, обусловленное «вмороженными» центрами кристаллизации [89]. Поверхности или межфазные границы могут катализировать зарождение центров, т.к. новая кристаллическая фаза заменяет часть поверхности, уменьшая полную поверхностную энергию. Однако гетерогенное зарождение на поверхности и межфазных границах в аморфных сплавах не имеет такого распространения, как при превращениях в кристаллических твердых телах. «Вмороженные» центры достаточно велики, чтобы быть центрами кристаллизации при типичных температурах отжига. Они не всегда обладают правильной структурой, и лишь после некоторой перестройки, требующей определенное время, становятся эффективными центрами кристаллизации. При высоких температурах эти центры растворяются во время отжига.

1.6.6. Размер продуктов кристаллизации

В последнее время одновременно с наступлением эры нанотехнологий и наноматериалов в литературе появился не совсем корректный термин «нанокристаллизация» [90]. Как правило, в него вкладывают смысл того, что продукты кристаллизации имеют наномасштабные размеры. Но ведь эту стадию кристаллизации проходят фактически все аморфные сплавы, если, конечно, критический размер зародыша кристаллической фазы не превышает 100 нм, что бывает крайне редко! По-видимому, под термином «нанокристаллизация» надо понимать явление, когда продукты распада аморфной матрицы имеют очень малые размеры в относительно широком температурно-временном интервале, и их коалесценция по каким-то причинам затруднена или полностью блокирована.

Превращение аморфного состояния материала в нанокристаллическое состояние при нагреве может рассматриваться как распад аморфной фазы на внутрикристаллитную и зернограничную составляющие. Тогда молярная избыточная энергия зернограничной фазы ΔE_G относительно совершенного кристаллического состояния может быть представлена в виде [24]:

$$\Delta E_G = \frac{\Delta H_{n-a}(T) - \Delta H_{c-a}(T)}{x}, \quad (1.15)$$

где $\Delta H_{n-a}(T)$ и $\Delta H_{c-a}(T)$ – изменения энтальпии нанокристаллизации и кристаллизации аморфной фазы, измеряемые методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Типы и морфологии продуктов нанокристаллизации определяются механизмом кристаллизации, тесно связанным с химическими составами и термодинамическими характеристиками образующихся кристаллических фаз [24]. На размер зерен нанокристаллической структуры, формирующейся при кристаллизации аморфного сплава, сильно влияют условия термообработки и химический состав металлического стекла. При изотермическом отжиге одним из наиболее важных факторов, определяющих размер зерна, является температура отжига. Время отжига обычно определяется временем завершения превращения аморфной фазы в нанокристаллическую. С увеличением температуры отжига средний размер зерен наноструктуры, как правило, возрастает, что было обнаружено для систем Ni–P [91], Fe–Co–Zr [92], Fe–Ni–P–B [93], Si [94] и др. Однако в некоторых сплавах наблюдается противоположная тенденция: размер нанокристаллов уменьшается с повышением температуры изотермического отжига, например, для систем Co–Zr [95] и Fe–B [96]. В системе Fe–Si–B [97] размер зерен уменьшается с увеличением температуры в диапазоне 450–500⁰С, достигает минимального значения около 25 нм примерно при 500⁰С и значительно возрастает при дальнейшем повышении температуры отжига. Для полиморфной нанокристаллизации металлического стекла NiZr₂ средний размер зерен образующейся наноструктуры был постоянен в широком интервале температур отжига [97].

На рис. 1.25 приведены зависимости размера зерен нанокристаллической фазы от температуры термообработки для различных систем сплавов [24]. Видно, что минимальный размер зерен достигается в ходе термообработки при температуре, близкой к $0,5T_m$, где T_m – температура плавления сплава. Этот факт, по-видимому, обусловлен механизмом нанокристаллизации.

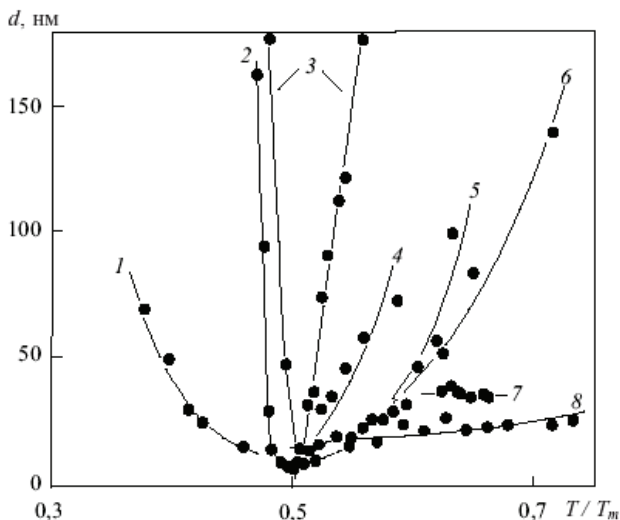


Рис. 1.25 Зависимость среднего размера нанокристаллов от температуры отжига, нормированной на соответствующую температуру плавления T_m , для процесса кристаллизации различных систем металлических стекол: Fe–B (1); Co–Zr (2); Fe–Si–B (3); Ni–P (4); Si (5); Fe–Co–Zr (6); Pd–Cu–Si (7); Fe–Ni–P–B (8)

К настоящему времени имеется небольшое число экспериментальных данных по влиянию легирующих элементов на размер зерен нанокристаллической фазы, образующихся при кристаллизации металлических стекол. Найдено, в частности, что добавки С и Si в аморфных сплавах на основе Fe увеличивают диффузионную подвижность металлоидов и, следовательно, увеличивают скорость роста продуктов первичной кристаллизации [98]. Эти добавки также могут уменьшить концентрацию зародышей и способствовать тем самым образованию структуры с

более крупным размером зерна [98]. Введение добавок Cu или Au в стекла на основе Fe приводит к увеличению скорости зарождения кристаллов α -Fe на несколько порядков. Добавление элементов, замедляющих диффузию, таких, как Nb, Zr или Mo, приводит к уменьшению скорости роста кристаллов и способствует повышению дисперсности структуры [99]. Микродобавки Cr, Co, Ni или Pd не оказывают существенного влияния на первичную кристаллизацию металлических стекол на основе Fe [100].

Установлено, что на размер зерен нанокристаллической фазы оказывает влияние содержание кислорода в металлическом стекле. Аморфные сплавы на основе Zr при получении методом спиннингования расплава сильно поглощают кислород. Наблюдалось образование метастабильных соединений, стабилизированных кислородом, в процессе первичной кристаллизации сплавов на основе Zr [99]. Предполагается, что наличие кислорода приводит к уменьшению межфазной энергии, а также к понижению примерно на порядок скорости роста кристаллов в аморфной матрице при содержании 1% кислорода и к формированию, следовательно, очень дисперсной структуры [99].

Средний размер нанокристаллов, полученных кристаллизацией аморфного состояния, а также характер их распределения по размерам могут сильно различаться в зависимости от условий отжига. Отжиг со сверхвысокой скоростью нагрева (импульсный отжиг) приводит к формированию очень дисперсных наноструктур по сравнению с обычным отжигом в печи. Для металлического стекла Fe–Cu–Si–B [101] импульсный отжиг приводит к формированию нанокристаллитов α -Fe(Si) со средним размером около 20 нм, в то время как при обычном отжиге образуются нанокристаллы размером 80 нм. В металлических стеклах на основе Fe–Nb и Fe–Zr кристаллизация под действием импульсного отжига приводит к образованию нанокристаллов размером 8–20 нм, что намного меньше, чем при обычном отжиге [102].

Влияние начальной структуры аморфного состояния на размер зерна нанокристаллической фазы был исследован на металлических стеклах Fe–B–Si [24]. Были приготовлены четыре образца, полученных методом спиннингования с различными скоростями закалки за счет варьирования скорости вращения закалочного диска-холодильника. Было обнаружено, что с уменьше-

нием линейной скорости вращения диск α (т.е. с уменьшением скорости закалки) с 41,5 до 17,0 м/с минимальный размер продуктов кристаллизации увеличился с 25 до 70 нм при той же морфологии и кристаллической структуре (твердый раствор Fe(Si) и борид Fe₃B). Увеличение скорости закалки приводит к повышению «степени аморфности», т.е. степени беспорядка, которая, по-видимому, способствует уменьшению размера продуктов кристаллизации.

Экспериментальные результаты свидетельствуют, что минимально возможный размер нанокристаллов составляет при полиморфной и эвтектической нанокристаллизации несколько нанометров, а при первичной кристаллизации он значительно больше (15–30 нм). Для конкретного варианта кристаллизации минимальный размер зерна не зависит от числа элементов в сплаве. Разные значения размеров нанокристаллов для разных вариантов кристаллизации свидетельствуют о том, что предельный размер определяется механизмом зарождения и структурой межфазной границы, а также структурой аморфной матрицы.

1.7. Четвертый тип нанокристаллов

1.7.1. Общие положения

Экстремальные воздействия оказывают существенное влияние на структуру и свойства твердых тел [103]. К их числу, безусловно, следует отнести воздействие очень больших мегапластических (интенсивных) деформаций (МПД). За последние годы интерес к этому способу воздействия на материалы существенно возрос, поскольку он дает возможность существенно повысить физико-механические свойства металлических материалов [104]. В значительной мере это связано с образованием наноструктурных состояний различного вида и, в частности, с процессами нанокристаллизации при обработке аморфных сплавов, закаленных из расплава.

Как известно, дополнительным каналом диссипации в интерметаллидах в других материалах с низкой подвижностью дислокаций может стать аморфизация. Наиболее типичный пример – никелид титана, для которого переход в аморфное состояние за-

фиксирован после кручения под давлением в камере Бриджмена [105] и после холодной прокатки [106]. В наибольшей степени переход в аморфное состояние при МПД выражен у тех сплавов, которые склонны к аморфизации при сверхскоростной закалке из расплава. По-видимому, кристалл, содержащий очень высокую концентрацию линейных и точечных дефектов оказывается термодинамически неустойчивым к переходу в аморфное состояние, особенно если разность между свободными энергиями кристаллического и аморфного состояний невелика.

Что же будет происходить, если деформировать в условиях МПД аморфное состояние, полученное, например, закалкой из расплава или каким либо иным способом? Исходя из вышесказанного, аморфное состояние должно оставаться аморфным. Однако, как выяснилось [107–109], при деформации с помощью КДКБ происходит нанокристаллизация: наблюдаются гомогенно или гетерогенно расположенные в аморфной матрице нанокристаллы размером около 10–20 нм.

1.7.2. Структура и механические свойства

Появление при комнатной температуре нанокристаллов размером до 20 нм, однородно распределенных по всему объему аморфной матрицы, трудно объяснимо в рамках классических представлений о термически активируемой природе процессов кристаллизации. В работе [110] была предпринята попытка детально проанализировать особенности структуры и свойств при воздействии МПД на ряд аморфных сплавов типа металл-металлоид. В основном, исследовался сплав $\text{Ni}_{44}\text{Fe}_{29}\text{Co}_{15}\text{Si}_2\text{B}_{10}$, полученный закалкой из расплава. Но, кроме того, в работе [110] изучались сплавы $\text{Fe}_{74}\text{Si}_{13}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ («Файнмет»), $\text{Fe}_{57,5}\text{Ni}_{25}\text{B}_{17,5}$, $\text{Fe}_{49,5}\text{Ni}_{33}\text{B}_{17,5}$ и $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{15}\text{B}_{15}$.

На рис. 1.26 представлены рентгенограммы аморфного сплава Ni–Fe–Co–Si–B в исходном состоянии (а), после $N = 4$ при 293 К и 77 К (б) и после $N = 8$ при тех же температурах деформации (в) (N – число полных оборотов в камере Бриджмена) Видно, что после МПД в сплаве начались процессы кристаллизации, выраженные гораздо более заметно после деформации при комнатной температуре.

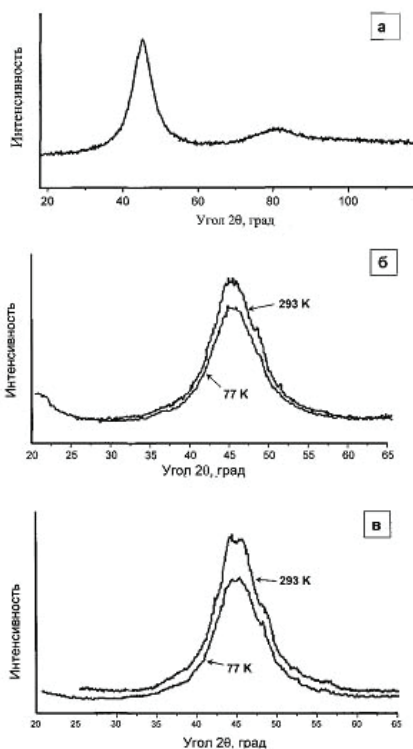


Рис. 1.26 Рентгенограммы аморфного сплава $\text{Ni}_{44}\text{Fe}_{29}\text{Co}_{15}\text{Si}_2\text{B}_{10}$ в исходном состоянии после закалки из расплава (а), после $N = 4$ при 293 К и 77 К (б) и после $N = 8$ при тех же температурах деформации (в)

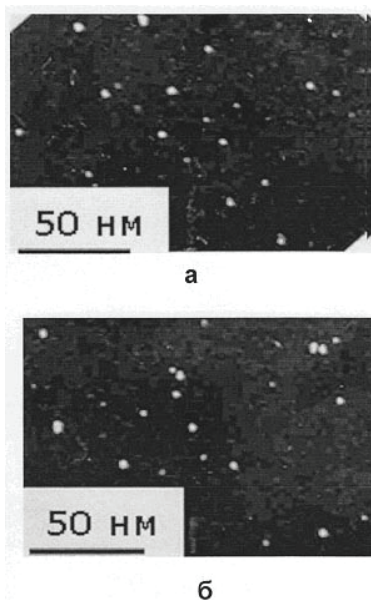


Рис. 1.27 Темнопольные изображения аморфного сплава $\text{Ni}_{44}\text{Fe}_{29}\text{Co}_{15}\text{Si}_2\text{B}_{10}$ после $N = 4$ при 293 К (а) и после $N = 8$ при 77 К (б)

Специальная компьютерная программа [111] позволила определить объемную долю и размер кристаллической фазы в случае рентгенограмм, показанных на рис. 1.26. Так, например, для $N = 4$ и $T = 293$ К доля кристаллической фазы α и средний размер кристаллитов d составляют 8% и 3 нм, соответственно. Интересно отметить, что значения этих же параметров практически полностью соответствуют тем, которые наблюдаются после $N = 8$, но

при $T = 77$ К ($\alpha = 6\%$ и $r = 2$ нм). Электронно-микроскопические наблюдения (рис. 1.27) качественно и количественно подтвердили эти результаты.

На рис. 1.28 показано изменение величины микротвердости HV аморфного и частично кристаллизованного сплава (предварительный отжиг аморфного состояния при температуре выше $T_{кр}$) в зависимости от величины деформации (N) в камере Бриджмена при различных температурах. Обращает на себя внимание заметное различие характера кривых в исходно аморфном и исходно частично кристаллическом состояниях. В первом случае наблюдается значительное снижение HV на начальных стадиях МПД ($N = 0,5$) и последующий монотонный рост, причем как эффект падения, так и эффект последующего роста в существенно большей степени выражен при $T = 293$ К ($-2,8$ и $+2,1$ ГПа при 293 К и $-0,8$ ГПа и $+1,1$ ГПа при 77 К). Что же касается исходно частично кристаллического сплава, то его значение HV оказалось на 0,75 ГПа выше, чем у исходно аморфного, но затем после МПД наблюдалось сначала заметное, а затем слабое снижение значения HV без каких-либо экстремальных проявлений до значения, практически совпадающего со значением HV для аморфного недеформированного состояния.

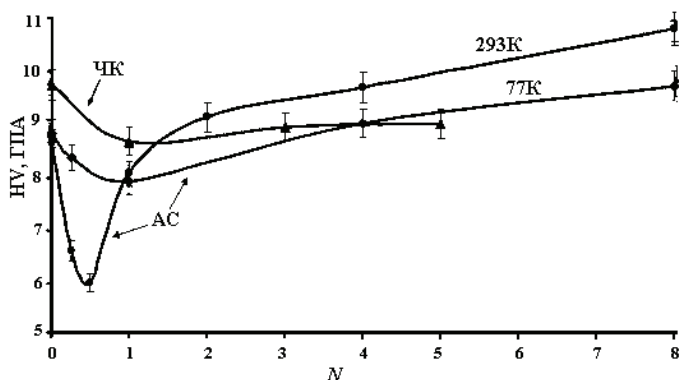


Рис. 1.28 Изменение микротвердости HV аморфного (АС) и частично кристаллизованного (ЧК) сплава $Ni_{44}Fe_{29}Co_{15}Si_2B_{10}$ в зависимости от значения N после МПД при температурах 293 и 77 К

В области резкого падения HV наблюдается негомогенная пластическая деформация с образованием грубых полос сдвига, что присуще всем аморфным сплавам при температурах существенно ниже точки перехода в кристаллическое состояние [112]. Локальные полосы сдвига удается наблюдать методом просвечивающей электронной микроскопии на продеформированных образцах за счет того, что на них наблюдаются эффекты кристаллизации (рис. 1.29). В противном случае контраст на электронномикроскопическом изображении может иметь только абсорбционную природу, и необходимо сначала приготовить образец для электронно-микроскопических исследований, а уже затем проводить его деформацию [112].



Рис. 1.29 Электронно-микроскопическое изображение кристаллизовавшейся локальной полосы сдвига в аморфном сплаве $\text{Ni}_{44}\text{Fe}_{29}\text{Co}_{15}\text{Si}_2\text{B}_{10}$ после МПД ($N = 0,5$; $T = 293$ К)

Проведенные теоретические оценки показывают, что локальное повышение температуры в полосах сдвига может достигать 500°C [113]. В этом случае локальная температура в зоне пластического сдвига может превысить температуру кристаллизации аморфного сплава (в нашем случае $T_{\text{кр}} = 410^\circ\text{C}$) и привести к образованию первичной ГЦК-фазы в полосах сдвига.

На более поздних стадиях МПД ($N \geq 1,0$) картина деформации кардинально меняется. Полосы сдвига не наблюдаются. Вместо этого мы наблюдаем наночастицы кристаллической фазы размером до 10 нм, *гомогенно* расположенные по всему объему образца (рис. 1.27). Можно констатировать, что процесс пластической деформации аморфного сплава перестал быть сильно локализованным, негомогенным и, по всей видимости, трансформировался в «квазигомогенный». Такой характер пластического течения присущ аморфным сплавам при очень высоких температурах, близких к точке стеклования в условиях резкого снижения

динамической вязкости металлического стекла [112]. В данном случае достичь подобного «размягченного» состояния при комнатной температуре, а тем более при 77 К вряд ли возможно. Мы, по-видимому, столкнулись с проявлением принципиально нового структурного механизма пластической деформации аморфных сплавов, который проявляется только в условиях МПД.

1.7.3. Природа нанокристаллизации

Одним из возможных объяснений такого развития событий является следующее (рис. 1.30). По мере распространения полосы сдвига в аморфной матрице в процессе МПД ее температура постоянно повышается, при этом температура на ее фронте всегда является максимальной. Наступает такая фаза распространения полосы, когда локальная температура на фронте достигает температуры кристаллизации. (II на рис. 1.30), и на фронте растущей полосы возникнет нанокристалл, резко тормозящий зону пластического течения, поскольку образовавшийся кристалл имеет наноразмеры и не способен к дислокационному пластическому течению.

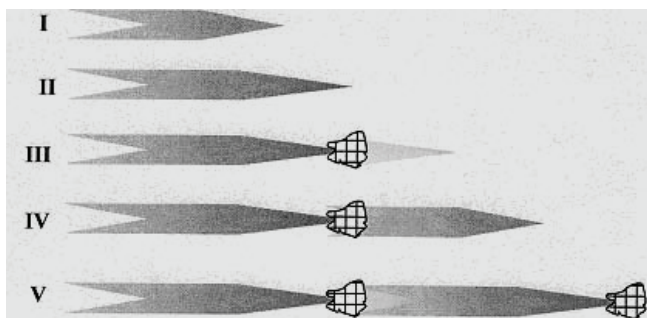


Рис. 1.30. Механизм «самоблокировки» полосы сдвига, распространяющейся в аморфной матрице.

Возможно два варианта дальнейшего развития событий. Во-первых, под действием полосы сдвига нанокристалл будет аккумулировать высокий уровень упругих напряжений, в результате чего в аморфной матрице будет зарождаться новая полоса сдвига

по механизму упругой аккомодации (ПП на рис. 1.30). В этом случае процесс пластического течения будет проходить по эстафетному механизму, порождая в полосе сдвига образование нанокристаллов, эквидистантно располагающихся по траектории движения полосы сдвига в аморфной матрице. Доказательством этому служит электронно-микроскопический снимок на рис. 1.31, где действительно видны цепочки эквидистантно расположенных нанокристаллов, возникшие в результате МПД. Во-вторых, возможен процесс ветвления полос сдвига, заторможенных из-за фронтального образования нанокристаллов. Этот процесс, чем-то напоминающий размножение дислокаций на неперерезаемых частицах, схематично показан на рис. 1.32.

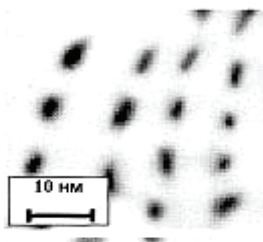


Рис. 1.31. Цепочки эквидистантных нанокристаллов, возникших при МПД аморфного сплава Fe–Ni–В. Просвечивающая электронная микроскопия

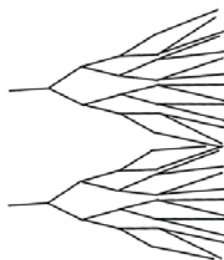


Рис. 1.32. Механизм размножения полос сдвига, взаимодействующих с фронтальными нанокристаллами

В результате подобного «самоторможения» полос сдвига на фронтально расположенных нанокристаллах происходит делокализация неомогенного пластического течения на более поздних стадиях МПД. По существу наблюдаемый эффект перехода к однородной нанокристаллизации на полосах сдвига означает, что пластическое течение характеризуется высокой объемной плотностью полос сдвига и, как следствие, однородным характером выделения нанокристаллов в более «тонких» полосах сдвига.

Таким образом, нанокристаллизация явилась следствием локального выделения тепла вследствие процессов пластической деформации. О термоактивационной природе нанокристаллиза-

ции и, следовательно, о ее возникновении в результате локального повышения температуры свидетельствует и тот факт, что структурное состояние и соответственно величина микротвердости после $N = 4$ при комнатной температуре точно соответствуют структурному состоянию и величине микротвердости после $N = 8$ при деформации при 77 К [110]. Иными словами, более высокие значения деформации компенсируют дефицит температуры при диффузионных процессах нанокристаллизации.

Изучение МПД частично кристаллизованного сплава принесло неожиданные результаты (рис. 1.33).

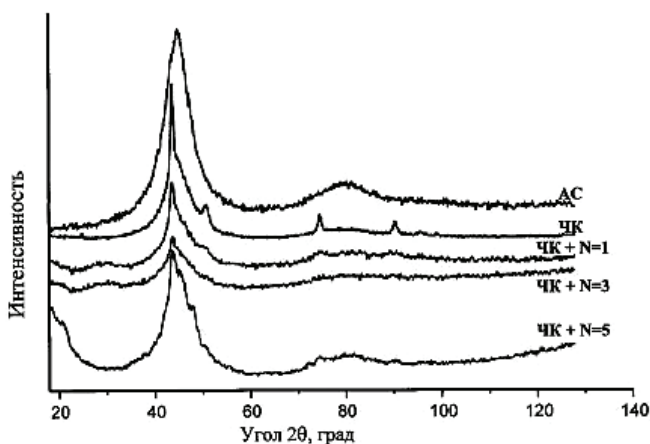


Рис. 1.33. Эволюция рентгенограмм частично кристаллизованного (ЧК) состояния сплава $\text{Ni}_{44}\text{Fe}_{29}\text{Co}_{15}\text{Si}_2\text{B}_{10}$ после МПД с различными значениями N ($T = 293$ К)

Из представленной серии рентгенограмм легко видеть, что частично кристаллическое состояние, сформировавшееся после отжига аморфного сплава, снова становится аморфным по мере роста величины деформации до $N = 5$. Электронно-микроскопические эксперименты однозначно подтвердили эту тенденцию: происходит резкое снижение размера нанокристаллов при сохранении их объемной плотности. О столь необычной эволюции аморфно-нанокристаллической структуры по мере роста N наглядно свидетельствуют зависимости среднего размера наноча-

стиц и их объемной плотности по мере возрастания N в частично кристаллизованном сплаве (рис. 1.34). При практически неизменном количестве наночастиц в единице объема исчезновение кристаллической фазы происходит за счет заметного снижения размера наночастиц. Иными словами, за счет их «растворения» в аморфной матрице.

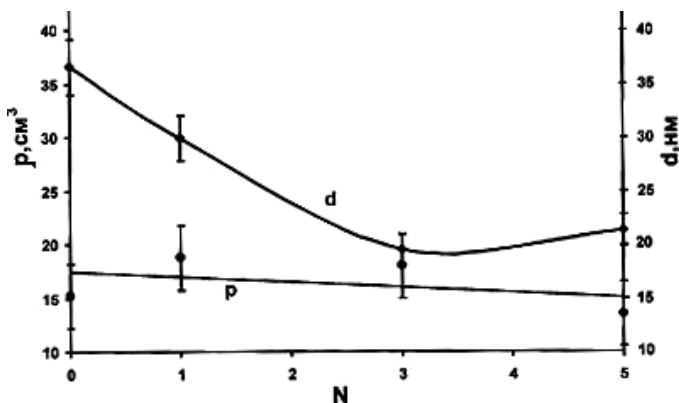


Рис. 1.34. Зависимость среднего размера (d) и объемной плотности (ρ) наночастиц кристаллической фазы в исходном частично кристаллизованном сплаве $\text{Ni}_{44}\text{Fe}_{29}\text{Co}_{15}\text{Si}_2\text{B}_{10}$ от значения N при МПД ($T = 293$ К)

Еще более наглядно эффект «растворения» наночастиц при МПД можно зафиксировать путем сравнения гистограмм распределения наночастиц кристаллической фазы, полученных после различных режимов МПД (рис. 1.35). Видно, что по мере роста N на каждой следующей гистограмме исчезает «хвост», соответствующий самым крупным наночастицам (заштрихованы на гистограммах, приведенных на рис. 1.35).

Итак, получены, на первый взгляд, явно противоречивые результаты. С одной стороны, МПД аморфного сплава $\text{Ni}_{44}\text{Fe}_{29}\text{Co}_{15}\text{Si}_2\text{B}_{10}$ приводит к его частичному переходу в кристаллическое (точнее, нанокристаллическое) состояние. С другой стороны, МПД того же самого частично кристаллизованного сплава приводит к растворению кристаллической фазы, то есть наблюдается тенденция к возврату к исходному аморфному со-

стоянию. Обнаруженное противоречие является кажущимся и может быть логично объяснено с учетом специфики структурных процессов, протекающих при МПД.

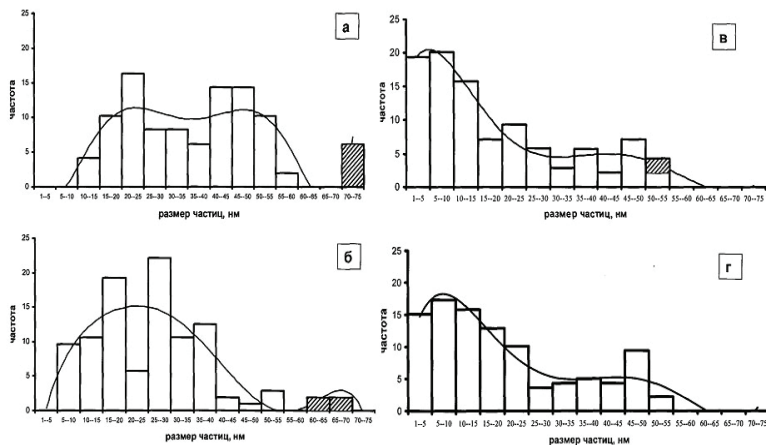


Рис. 1.35 Гистограммы распределения по размерам нанокристаллов, наблюдающихся на различных этапах МПД частично кристаллизованного сплава $Ni_{44}Fe_{29}Co_{15}Si_2B_{10}$; $N = 0$ (а), $= 1$ (б), $= 3$ (в), $= 5$ (г); заштрихованы размерные фракции, исчезающие по мере роста деформации

В процессе МПД мы вводим в твердое тело значительную упругую энергию. В качестве возможных каналов диссипации в данном случае следует анализировать пластическую деформацию, фазовые превращения и выделение тепла. Причиной кристаллизации служит как локальное повышение температуры, так и наличие существенных локальных напряжений в аморфной матрице. Напряжения стимулируют протекание процессов, зависящих от температуры, причем чем выше напряжения, тем ниже температура протекания термически активируемого процесса кристаллизации. Кроме того, надо принять во внимание то обстоятельство, что значение энергии активации процесса кристаллизации Q^* ниже обычного за счет существенно более высокой концентрации в полосах сдвига областей избыточного свободно-

го объема [114]. Наконец, надо учесть еще одну немаловажную деталь: локальная атомная структура аморфной матрицы в полосе сдвига может отличаться от «классической» для аморфного состояния. Вполне возможно, что в аморфной матрице еще до кристаллизации существуют наведенные деформацией области с повышенной корреляцией в расположении атомов – зародыши кристаллической фазы с заметно иной степенью композиционного и топологического ближнего порядка. Об этом косвенно свидетельствуют результаты работы [115], в которой показано, что химический состав кристаллической фазы в аморфном сплаве на основе алюминия после обычного отжига и после МПД существенно отличаются.

Таким образом,

$$Q^* = Q_k - G\tau - \Delta Q_{co} - \Delta Q_{\partial n} \quad (1.16)$$

где Q^* – эффективная энергия активации кристаллизации в полосе сдвига, Q_k – энергия активации кристаллизации за счет тепловых флуктуаций, G – модуль сдвига, τ – сдвиговое напряжение в области зоны пластического сдвига. $\Delta Q_{\partial n}$ – вклад в снижение энергии активации кристаллизации, связанный с наличием ближнего порядка (топологического и/или композиционного) в зоне полосы сдвига и ΔQ_{co} – вклад в снижение энергии активации кристаллизации за счет существенного обогащения полосы сдвига избыточным свободным объемом.

Возникновение кристаллов в полосах сдвига происходит в процессе МПД, а не после ее завершения. Это приводит к тому, что вновь возникающие в аморфной матрице полосы сдвига начинают взаимодействовать с образовавшимися на более ранних стадиях МПД кристаллитами. Подобное взаимодействие может происходить по нескольким механизмам (торможение полос сдвига на частицах кристаллической фазы, перерезание или огибание полосами сдвига таких частиц, а также эффекты первичной и вторичной аккомодации). В любом случае подобное взаимодействие будет вызывать появление дислокаций в самой кристаллической частице. Наиболее высокая плотность дислокаций будет, очевидно, вблизи межфазной границы, где воздействие полос сдвига будет наиболее эффективно. Наконец, наступает

такой момент, когда плотность дислокаций в приграничной зоне будет крайне высока, и она (или вся кристаллическая частица) спонтанно перейдет в аморфное состояние, поскольку свободная энергия участка сильно дефектного кристалла окажется выше свободной энергии аморфного состояния. Реально это будет восприниматься как «растворение» кристаллов в аморфной матрице под действием активно действующих в аморфной матрице полос сдвига при осуществлении МПД. Именно такой процесс «растворения» наблюдался при МПД частично кристаллизованного аморфного сплава (рис. 1.34 и 1.35). Следует иметь в виду, что деформационное «растворение» кристаллов вряд ли будет реализовываться до конца. Известно [116], что очень малые кристаллические частицы (менее 10 нм) не способны накапливать в себе дефекты дислокационного типа из-за наличия очень больших сил изображения. В нашем случае это означает, что нанокристаллические частицы размером менее 10 нм, расположенные в аморфной матрице, не будут «растворяться» в процессе МПД просто потому, что будут эффективно выталкивать дислокации на межфазную границу и оставаться бездефектными. Иными словами, нанокристаллы размером менее 10–20 нм, возникшие в аморфной матрице, будут структурно стабильными и будут сохраняться на протяжении длительных стадий МПД. На основании этого легко объяснить тот факт, что во всех без исключения исследованиях, где изучался процесс выделения кристаллов при МПД, кристаллы всегда имели размеры менее 20 нм.

Вместе с тем, как показывает эксперимент, возможны случаи, когда баланс между выделением кристаллов на полосах сдвига и последующим деформационным «растворением» может нарушаться. В этом случае при МПД срабатывает принцип цикличности, и структурные состояния с большой и с малой объемной долей нанокристаллов в аморфной матрице периодически сменяют друг друга по мере роста величины деформации.

Рис. 1.28 показывает, что на стадии, предшествующей нанокристаллизации ($N = 0,5$), происходит резкое снижение значения HV , наиболее существенное в случае МПД при 293 К. По существу это означает, что аморфное состояние на начальных стадиях МПД структурно перестраивается таким образом, что в нем облегчаются процессы пластического сдвига. Предварительный

отжиг аморфного сплава и его частичная кристаллизация, как мы видим, полностью устраняет этот эффект (см. рис. 1.28). Можно предложить следующую структурную модель рассматриваемого эффекта. В процессе приложения гидростатического давления происходит перераспределение областей свободного объема (возможно, их коалесценция) таким образом, что при приложении умеренного сдвигового напряжения облегчается процесс образования полос сдвига, внутри которых концентрация областей свободного объема должна быть существенно (на несколько порядков) выше, чем в окружающей матрице. Этому способствует локальная атомная перестройка (изменение топологического и композиционного ближнего порядка) в результате совместного действием гидростатической и сдвиговой компонент напряжений. В результате образуются нанокластеры (ассоциаты) с преобладанием металлического и ковалентного характера межатомного взаимодействия. Очевидно, что процесс пластического сдвига должен быть облегчен. О подобных превращениях в аморфной матрице свидетельствует тот факт, что именно при $N = 0,5$ происходят существенные изменения ширины и положения максимума гало на рентгенограммах. Кроме того, в этой области деформаций кардинально меняются магнитные характеристики. Поскольку подобные перестройки носят в определенной степени термоактивационный характер, их влияние при низкотемпературной (77 К) деформации сказывается гораздо меньше (рис. 1.28).

Заключение

Проведенное рассмотрение со всей очевидностью демонстрирует очень большие возможности метода закалки из расплава для создания многообразных аморфных, нанокристаллических и композиционных структур, которым присущ широкий спектр уникальных физико-механических свойств. Большие перспективы открываются при комбинировании метода закалки из расплава и мегапластической (интенсивной) деформации. Мы уже сейчас являемся свидетелями успешного внедрения в промышленность аморфных и нанокристаллических материалов, полученных закалкой из расплава: магнитно-мягкие сплавы Fe–Si–B–Nb–

Си типа «Файнмет», магнитно-твердые сплавы Nd–Fe–B, сплавы с памятью формы Ti–Ni–Cu и т.п. Нет никаких сомнений в том, что инновационный потенциал этих материалов столь велик, что в ближайшие годы они найдут эффективное применение в электронике, электротехнике, приборостроении и других областях, способствуя модернизации российской экономики и мировому прогрессу.

Контрольные вопросы

1. Перечислите разновидности метода закалки из расплава.
2. В чем суть метода спиннингования?
3. От чего зависит степень переохлаждения расплава?
4. Опишите структурную классификацию наноматериалов по Гляйтеру.
5. Дайте общую классификацию наноматериалов.
6. В чем суть размерного эффекта?
7. Дайте общую классификацию нанокристаллов (НК) при закалке из жидкого состояния.
8. Каковы условия реализации каждого из четырех типов нанокристаллов?
9. Каковы основные особенности субзеренной структуры, полученной сверхбыстрой закалкой из расплава?
10. Какие дефекты формируются в процессе быстрой закалки? Каковы их особенности?
11. Как меняются условия реализации и характер протекания структурных фазовых превращений различного типа в процессе закалки из расплава? Приведите примеры.
12. Каково влияние закалки из расплава на механические и магнитные свойства материалов?

13. Опишите структурную модель переходного аморфно-кристаллического состояния, полученного закалкой из расплава со скоростью, близкой к критической.
14. Насколько термически стабильно ультрадисперсное состояние, полученное закалкой из расплава?
15. В чем причины аномально высокой прочности и твердости аморфно-кристаллического состояния, полученного закалкой из расплава?
16. Каковы особенности термодинамики кристаллизации аморфных сплавов?
17. Изложите суть каждого из механизмов кристаллизации аморфной матрицы.
18. Перечислите факторы, влияющие на кинетику кристаллизации аморфных сплавов.
19. Что влияет на размер продуктов кристаллизации аморфного состояния?
20. Что происходит при мегапластической деформации аморфного состояния, полученного закалкой из расплава?
21. Каковы особенности структуры и механических свойств аморфных сплавов, подвергнутых мегапластической деформации?
22. В чем состоит природа нанокристаллизации при воздействии мегапластической деформации?

Список литературы

1. Аморфные металлические сплавы: Сб. науч. тр. / Под ред. Ф.Е. Люборского – М.: Металлургия, 1987. – 584 с.
2. Филонов М.Р., Аникин Ю.А., Левин Ю.Б. Теоретические основы производства аморфных и нанокристаллических сплавов методом сверхбыстрой закалки – М.: МИСиС, 2006. – 327с.
3. Борисов В.Т. Теория двухфазной зоны металлического слитка – М.: Металлургия, 1987. – 224 с.
4. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е. Аморфные металлические сплавы // УФН, 1990. – Т. 160, № 9. – С. 75-110.
5. Аморфные металлы. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. / Под ред. Ц. Масумото. – М.: Металлургия, 1987. – 328 с.
6. Быстрозакаленные металлы: Сб. науч. тр. / Под ред. Б. Кантора. – М.: Металлургия, 1983. – 470 с.
7. Inoue A. Bulk Amorphous Alloys // Amorphous and nanocrystalline materials: preparation, properties and applications (Advances in materials research) / A. Inoue, K. Hashimoto (eds.). – Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 2001. – P. 1-51.
8. Wang G.X., Matthus E.F., Experimental investigation or the planar flow casting process // J. Heat Trans., 1996. – Vol. 118, N.1.– P. 157-163.
9. Gleiter H. Nanostructured Materials // Progress in Material Science, 1989. – Vol. 33. – P. 223-315.
10. Gleiter H. Materials with ultrafine microstructures: retrospectives and perspectives // Nanostruct. Mater., 1992.– Vol. 1.– P. 1-19.
11. Gleiter H. Nanostructured Materials: state of the art and perspectives // Nanostruct. Mater., 1995.– Vol. 6.– P. 3-14.
12. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. 1. Особенности структуры, термодинамика, фазовые равновесия, кинетические явления // ФММ, 1999.– Т. 88, № 1.– С. 50-73.

13. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. 2. Механические и физические свойства // ФММ, 2000.– Т. 89, № 1.– С. 91-112.
14. Siegel R.W. What do we really know about the atomic-scale structures of nanophase materials? // J. Phys. Chem. Solids., 1994.– Vol. 55.– Issue 10.– P. 1097-1106.
15. Wen S., Yan D. Grain boundary in some nanophase materials // Ceramics Intern., 1995.– Vol. 21.– P. 109-112.
16. Сборник тезисов докладов участников Второго международного форума по нанотехнологиям (6-8 октября 2009 г.) – Б.М.: Б.И., 2009.– 728 с.
17. Глезер А.М. О природе сверхвысокой пластической (мегапластической) деформации // Известия РАН. Сер. физич., 2007.– Т. 71, № 12.– С. 1764-1772.
18. Glezer A.M., Pozdnyakov V.A. et. al. Structure and mechanical properties of liquidquenched nanocrystals // Mater. Sci. Forum., 1996.– Vol. 225-227.– P. 781-786.
19. Глезер А.М. Особенности структуры и механического поведения нанокристаллов, полученных закалкой из жидкого состояния // Материаловедение, 1999.– № 3.– С. 10-19.
20. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией – М.: Лотос, 2000.– 271 с.
21. Глезер А.М. Функциональные нанокристаллические материалы технического и медицинского применения. // Сб. научн. трудов Российской школы-конференции молодых ученых и преподавателей «Биосовместимые наноструктурные материалы и покрытия медицинского назначения». – Белгород: Изд-во БелГУ, 2006.– С. 23-33.
22. Глезер А.М., Пермякова И.Е., Громов В.В., Коваленко В.В. Механическое поведение аморфных сплавов – Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2006.– 214 с.
23. Gleiter H. Nanoglasses: A Way to Solid Materials with Tunable Atomic Structures and Properties // Mater. Sci. Forum.

- Nanomaterials by Severe Plastic Deformation IV, Edited by: Yuri Estrin and Hans Jürgen Maier., 2008.– Vol. 584-586.– Pt. 1.– P. 41-48.
24. Lu K. Nanocrystalline Metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure and properties // Mater. Sci. Eng. Reports., 1996.– Vol. R16.– P. 161-221.
 25. Мильман Ю.В., Гончарова И.В. – В кн. «Перспективные материалы». – М.: МИСиС, 2009. – Т. 3. –С. 5-54.
 26. Конева Н.А., Жданов А.Н., Козлов Э.В. Физические причины высокой прочности ультрамелкозернистых материалов // Известия РАН. Сер. физич., 2006.– Т. 70, № 4. – С. 577-580.
 27. Pozdnyakov V.A. Generalized size-dependent structural states of materials with an ultrafine structure // Crystallography Reports. 2003. –Vol. 48, N. 4.– P. 701-704.
 28. Штремель М.А. Прочность сплавов – М.: МИСиС, 1997. – Т.2. – 526 с.
 29. Кайбышев О.А., Валиев Р.З. Границы зерен и свойства металлов – М.: Metallurgia, 1987. – 214 с.
 30. Валиев Р.З., Исламгалиев Р.К. Структура и механическое поведение ультрамелкозернистых металлов и сплавов, подвергнутых интенсивной пластической деформации // ФММ, 1998. – Т. 85, № 3. – С. 161-177.
 31. Clarke D.R. On the Equilibrium Thickness of Intergranular Glass Phases in Ceramic Materials // J. Amer. Ceram. Soc., 1987.– Vol. 70. Issue 1.– P. 15-22.
 32. Шабашов В.А., Овчинников В.В., Мулюков Р.Р., Валиев Р.З., Филиппова Н.П. Об обнаружении «зернограничной фазы» в субмикроструктурном железе мёссбауэровским методом // ФММ, 1998.– Т. 85, Вып. 3.– С. 100-112.
 33. Doudin B., Ansermet J. Ph. A new method to construct nanostructured materials of controlled morphology // Nanostruct. Mater., 1995.– Vol. 6. Issues 1-4.– P. 521-524.

34. Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J.W. Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry // *Phys. Rev. Lett.*, 1984.– Vol. 53.– P. 1951-1953.
35. Inoue A. Preparation and novel properties of nanocrystalline and nanoquasicrystalline alloys // *Nanostruct. Mater.*, 1995.– Vol. 6.– P. 53-64.
36. Sutton A.P. Irrational tilt grain boundaries as one-dimensional quasicrystals // *Acta Metall.*, 1988.– Vol. 36. Issue 5.– P. 1291-1299.
37. Gratias D., Thalal A. Hidden symmetries in general grain boundaries // *Phil. Mag. Lett.*, 1988.– Vol. 57. Issue 2. –P. 63-68.
38. Овидько И.А. Квазипериодические границы зерен и межзеренное скольжение в кристаллических и квазинанокристаллических твердых телах // *ФТТ*, 1997.– Т. 39, № 2.– С. 306-312.
39. Бреховских С.М. Научные основы материаловедения. – М.: Наука, 1981. – С. 63-75.
40. Пашенко Н.В., Таланов В.М. Классификация и свойства структурных состояний кристаллов // *Кристаллография*, 1995. – Т. 40, № 6.– С. 973-988.
41. Fan C., Li C., Inoue A., Haas V. Deformation behavior of Zr-based bulk nanocrystalline amorphous alloys // *Phys. Rev. B*. 2000.– Vol. 61.– P. R3761-R3763.
42. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов – Л.: Наука, 1972. – 424 с.
43. Глезер Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы // *Российский Химический Журнал*, 2002.– Т. XLVI, № 5. – С. 57-63.
44. Глезер А.М., Чичерин Ю.Е., Овчаров В.П. Структура и механические свойства сплавов Fe–Cr–В при переходе из аморфного состояния в кристаллическое // *ФММ*, 1987.– Т. 64, № 6.– С. 1106-1110.

45. Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. Eds. A.S. Edelstein, R.C. Kamarata. Bristol: Institute of Physics, 1996. – 596 p.
46. Сверхбыстрая закалка жидких сплавов / Под ред. Г. Германа – М.: Metallurgia, 1986.– 375 с.
47. Метастабильные и неравновесные сплавы / Под ред. Ю.В. Ефимова – М.: Metallurgia, 1988.– 383 с.
48. Багузин С.В., Суязов А.В. Кристаллические сплавы железа, полученные закалкой из жидкого состояния – М.: Ин-т «Черметинформация», 1988. Обз. Информ. Сер. Metallovedenie i termicheskaya obrabotka. Вып. 1. –31 с.
49. Херлах Д., Галенко П., Хорланд-Мориц Д. Метастабильные материалы из переохлажденных расплавов. – Москва-Ижевск: Институт Компьютерных Исследований, 2010. – 482с.
50. Глезер А.М., Алдохин Д.В. Аморфные сплавы: структура, свойства, применение. – В кн. «Перспективные материалы». Тольятти: МИСиС, 2006. –С. 65-88.
51. Глезер А.М., Молотилов Б.В., Соснин В.В. Структурные особенности сплава сендаст (Fe–Si–Al), полученного закалкой из расплава. II. Закалочные дефекты // ФММ, 1984.– Т. 58, № 2.– С. 370-376.
52. Жигалина О.М., Соснин В.В., Глезер А.М. Структурные особенности фазовых превращений в быстрозакаленных сплавах Ni–Fe–Nb // ФММ, 1993.– Т.75, № 2.– С. 132-139.
53. Глезер А.М., Малеева И.В., Новоселова Н.Г. Влияние закалки из расплава на структуру и свойства сплавов Fe–Cr–Al // ФММ, 1990.– Т. 69, № 1.– С. 122-130.
54. Takahashi M., Nushiro K. Formation of F.C.C. phase in Fe–C alloys by rapid quenching // Phys. Stat. Sol. A., 1985.– Vol. 89, N. 1. – P. K27-K29.
55. Глезер А.М., Соснин В.В. Структурные и фазовые превращения в сплавах Fe–Al, полученных закалкой из жидкого со-

- стояния // Изв. АН СССР. Сер. Физич., 1989.– Т. 53, № 4.– С. 671-678.
56. Kozakai Y., Takabatake J. Spinodal decomposition in Fe–Mo and Fe–W binary alloys prepared by liquid-quenching – In: Rapidly Quenched Metals. 4RQM: Proc. 4th Int. Conf. Ed. T. Masumoto, K. Suzuki. Sendai: The Japan Institute of Metals, 1982.– Vol. 2.– P. 1573-1576.
 57. Inokuti V., Cantor B. The microstructure and kinetics of martensite transformations in splat-quenched Fe and Fe–Ni alloys // Acta Metall., 1982.– Vol. 30, N. 2.– P. 343-356.
 58. Rayment J.J., Ashiru O., Cantor B. The as-quenched microstructures of rapidly solidified Fe–25%Ni: – In: Proc. Int. Conf. on Solid to Solid Phase Transformation. PA. Ed. H.I. Aaronson, D.E. Laughlin, R.F. Sekerka, C.M. Wayman. TMS-AIME. Warrendale, 1982.– P. 1385-1389.
 59. Glezer A.M., Pankova M.N. Martensitic transformation in microcrystalline meltquenched Fe–Ni alloys // J. Phys. IV, 1995.– Vol. 5.– P. 299-303.
 60. Пушин В.Г., Волкова С.Б., Матвеева Н.М., Юрченко Л.И., Чистяков А.С. Структурные и фазовые превращения в квазибинарных сплавах системы TiNi–TiCu, быстрозакаленных из расплава. IV. Микроструктура кристаллических сплавов // ФММ, 1997.– Т. 83, № 6.– С. 149-156.
 61. Пушин В.Г., Коуров Н.И., Кунцевич Т.И., Матвеева Н.М., Попов В.В. Структура и свойства быстрозакаленных сплавов TiNiFe с памятью формы. II. Мартенситные превращения и свойства сплавов // ФММ, 2001.– Т. 92, № 1.– С. 68-74.
 62. Глезер А.М., Соснин В.В., Молотилев Б.В., Плучек Б.Я. Структурная стабильность и физико-механические свойства микрокристаллического сплава сендаст. – В кн. «Проблемы исследования структуры аморфных металлических сплавов». – М.: МИСиС, 1984. – С. 171-175.
 63. Валиев Р.З. Создание наноструктурных металлов и сплавов с уникальными свойствами, используя интенсивные плас-

- тические деформации // Российские нанотехнологии, 2006.– Т. 1, № 1-2.– С. 208-216.
64. Тушинский Л.И. Классификация и эволюция структур в современном материаловедении. – В кн. «Сборник тезисов Второй Всероссийской конференции по наноматериалам».- Новосибирск: ИХТТМ СО РАН, 2007. – С. 431-432.
 65. Глезер А.М., Поздняков В.А. Об аномалиях зависимости Холла-Петча нанокристаллических материалов // ЖТФ, 1995.– Т. 21, № 1.– С. 21-36.
 66. Ягодкин Ю.Д., Любина Ю.В. Магнитотвердые наноматериалы. Ч. 1. Структура и свойства сплавов на основе соединений $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и FePt // МиТОМ, 2009.– № 1. – С. 27-34.
 67. Hadjipanayis G.C. // J. Magn. and Magn Mater., 1999.– Vol. 200.– P. 373-391.
 68. Кекало И.Б., Введенский В.Ю., Нуждин Г.А. Микроструктурные магнитно-мягкие материалы. – М.: МИСиС, 1999. –166 с.
 69. Скаков Ю.А. Фазовые превращения при нагреве и изотермических выдержках в металлических стеклах – В кн.: Итоги науки и техники. Металловедение и термическая обработка. – М.: ВИНТИ, 1987.– Т. 21. – С. 53-96.
 70. Глезер А.М., Чичерин Ю.Е. Структурная модель и механизм пластического течения ультрадисперсных сплавов, полученных закалкой из расплава. – В кн.: Проблемы исследования структуры аморфных сплавов. – М.: МИСиС, 1988. –С. 455-456.
 71. Скаков Ю.А., Глезер А.М. Упорядочение и внутрифазовые превращения – В сб.: Итоги науки и техники. Металловедение и термическая обработка. – М.: ВИНТИ, 1975. –С. 5-73.
 72. Левашов Е.А., Штанский Д.В. и др. Многофункциональные наноструктурные покрытия: получение, структура и обеспечение единства измерений механических и трибологических свойств // Деформация и разрушение материалов, 2009.– № 11.– С. 19-37.

73. Физическая энциклопедия. Под ред. А.М. Прохорова. – М.: Советская энциклопедия, 1990.– Т. 1.– 704 с.; Т. 2. –705 с.
74. Fudjimori H. Experimental study of magnetic anisotropy in metallic amorphous alloys. – In: Proc. Fifth Int. Conf. RQM, Elsevier Publ., 1985. –Vol. 1.– P. 300-316.
75. Губанов А.И. Квантовоэлектронная теория аморфных и жидких полупроводников. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1963.– 384 с.
76. Andrievski R.A., Glezer A.M. Size effect in properties of nanomaterials // *Scr. Mater.*, 2001.– Vol. 44.– P. 1621-1624.
77. McHenry M.E., Willard M.A., Laughin D.E. Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets // *Prog. Mater. Sci.*, 1999.– Vol. 44.– P. 291-433.
78. Поздняков В.А., Глезер А.М. Структурные механизмы деформации нанокристаллических материалов // *ФТТ*, 2002.– Т. 44, № 4.– С. 705-710.
79. Скотт М.Г. Кристаллизация. – В кн.: *Аморфные металлические сплавы*. – М.: Металлургия, 1987. –С. 137-164.
80. Lu K., Luck R., Predel B. Thermodynamics of the transition from the amorphous to the nanocrystalline state // *J. Non-Cryst. Solids*. 1993.– Vol. 156-158.– P. 589-593.
81. Clavaguera-Mora M.T., Clavaguera N., Crespo D., Pradell T. Crystallization kinetics and microstructure development in metallic systems // *Progress in Materials Science*, 2002.– Vol. 47.– P. 559-619.
82. Cusido J.A., Isalque A. A simple generalized model for the kinetics of crystallization in metallic glasses // *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1985.– Vol. 90, N. 1.– P. 127-133.
83. Khonik V.A., Kitagawa K., Morii H. On the determination of the crystallization activation energy of metallic glasses // *J. Appl. Phys.*, 2000.– Vol. 87, N. 12.– P. 8440-8443.
84. Guo X., Louzguine D., Inoue A. Crystallization kinetics of Ti–Zr–Ni–Cu metallic glasses // *Mater. Transact. JIM.*, 2001.– Vol. 42, N. 11.– P. 2406-2409.

85. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. – М.: Мир, 1978.– Т. 1.– 806 с.
86. Burke J. The kinetics of phase transformation in metals. – London: Pergamon ed., 1965.– 346 p.
87. Леонова Е.А., Калошкин С.Д., Томилин И.А. Термическая устойчивость и фазовые превращения при кристаллизации в аморфных сплавах на основе циркония. I. Система Cu–Zr // Изв. РАН. Сер. Физич., 2001.– Т. 65, № 10.– С. 1420-1423.
88. Леонова Е.А., Калошкин С.Д., Томилин И.А. Термическая устойчивость и фазовые превращения при кристаллизации в аморфных сплавах на основе циркония. II. Система Zr–Ni–Al // Изв. РАН. Сер. Физич., 2001.– Т. 65, № 10.– С. 1424-1427.
89. Кёстер У., Герольд У. Кристаллизация металлических стекол. – В кн.: Металлические стекла. Ионная структура, электронный перенос и кристаллизация. Вып. 1. – М.: Мир, 1983. С. 325-371.
90. Тезисы докладов Третьей Всероссийской конференции по наноматериалам.- Екатеринбург: Уральское изд-во, 2009. – 901 с.
91. Lu K., Wei W.D., Wang J.T. Microhardness and fracture properties of nanocrystalline Ni-P alloy // Scr. Metall. Mater. 1990. – Vol. 24.– P. 2319-2324.
92. Guo H.Q., Reininger T., Kronmüller H., Rapp M., Skumrev V.Kh. Magnetism and microstructure in nanocrystalline FeCoZr ferromagnets // Phys. Stat. Sol. A., 1991.– Vol. 127.– P. 519-527.
93. Morris D.G. Crystallisation of the metglas 2826 amorphous alloy // Acta Metall., 1981.– Vol. 29, N. 7.– P. 1213-1220.
94. He I.L., Liu X.N. Study of crystallization in amorphous alloys.// Acta Electron. Sinica., 1982.– Vol. 4.– P. 70-75.
95. Nicolaus M.M., Sinning H.R., Haessner F. Crystallization behaviour and generation of a nanocrystalline state from amorphous $\text{Co}_{33}\text{Zr}_{67}$ // Mater. Sci. Eng. A., 1992.– Vol. 150.– P. 101-108.

96. Greer A.L. Crystallization kinetics of Fe₈₀B₂₀ glass // *Acta Metall.* 1982. – Vol. 30.– P. 171-181.
97. Tong H.Y., Ding B.Z., Jiang H. G., Lu K. e.a. Formation kinetics of nanocrystalline FeBSi alloy by crystallization of the metallic glass // *J. Appl. Phys.*, 1994.– Vol. 75.– P. 654-657.
98. Koster U., Abel R., Blanke H. Influence of C and Si addition on crystallization kinetics of Fe-based amorphous alloys // *Glastech. Ber.* 1983.– Bd. K56.– S. 584-596.
99. Koster U., Meinhardt J., Alves H. Study of crystal nucleation in Fe-based amorphous alloys with Cu and Au. – In Proc. ISMANAM 94. Grenoble. France, 1994.– P. 85-88.
100. Koster U., Meinhardt J. Crystallization of highly undercooled metallic melts and metallic glasses around the glass transition temperature // *Mater. Sci. Eng. A*, 1994.– Vol. 178, N. 1-2.– P. 271-278.
101. Kulik T., Horubala T., Matyja H. Flash annealing nanocrystallization of Fe-Si-B-based glasses // *Mater. Sci. Eng. A*, 1992.– Vol. 157, N. 1.– P. 107-113.
102. Gorria P., Orue I., Plazaola F., Barandiaran J.M. Magnetic behavior of Fe-Nb and Fe-Zr alloys nanocrystallized by means of flash annealing // *J. Appl. Phys.*, 1993.– Vol. 73, N. 10.– P. 6600-6603.
103. Фортов В.Е. Экстремальные состояния вещества. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009.– 303 с.
104. Добаткин С.В., Лякишев Н.П. Перспективы получения и использования наноструктурных сталей. – В сб. «Тезисы докладов Второй Всероссийской конференции по наноматериалам» – Новосибирск: ИХТТМ СО РАН, 2007. – С. 35-36.
105. Татьянан Е.В., Курдюмов В.Г., Федоров В.Б. Получение аморфного сплава TiNi при деформации сдвигом под давлением. // *ФММ*, 1986.– Т. 62, № 1.– С. 133-137.
106. Brailovski V., Prokoshkin S.D., Khmelevskaya I.Y., Inaekyan K.E., Demers V., Dobatkin S.V., Tatyanyan E.V. Structure and properties of the Ti-50at.%Ni alloy after strain hardening and

- nanocrystallizing thermomechanical processing // *Materials Transaction JIM*, 2006.– Vol. 47, N. 3.– P. 795-804.
107. Chen H., He Y., Shiflet G.J., Poon S.J. Deformation-induced nanocrystal formation in shear bands in amorphous alloys // *Lett. Nature*. 1994. –Vol. 367, N. 2.– P. 541-543.
108. Гундеров Д.В., Пушин В.В., Валиев Р.З., Валиев Э.З. Структурные и фазовые превращения в аморфном быстрозакаленном сплаве Ti–Ni–Cu, подвергнутом интенсивной пластической деформации и термообработке // *Деформация и разрушение материалов*, 2006.– № 4.– С.22-25.
109. Glezer A.M., Dobatkin S.V., Plotnikova M.R., Shalimova A.V. Severe plastic deformation of amorphous alloys // *Mater. Sci. Forum*. 2008.– Vol. 584-586.– P. 227-230.
110. Глезер А.М., Плотникова М.Р., Шалимова А.В., Добаткин С.В. Мегапластическая деформация аморфных сплавов. I. Структура и механические свойства // *Изв. РАН. Сер. физич.* 2009. – Т. 73, № 9.– С. 1302-1309.
111. Valiev R.Z., Estrin Yu., Horita Z., Langdon T.G., Zehetbauer M.J., Zhu Y.T. Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation // *JOM*, 2006.– Vol. 58, N. 4.– P. 33-39.
112. Глезер А.М., Пермякова И.Е., Громов В.Е., Коваленко В.В. Механическое поведение аморфных сплавов. – Новокузнецк: СибГИУ. 2006. – 416 с.
113. Штремель М.А. Прочность сплавов. Ч. 2. – М.: МИСиС, 1997.– 525 с.
114. Ковнеристый Ю.К., Бахтеева Н.Д., Попова Е.В. // *Деформация и разрушение материалов*, 2008.– № 1.– С. 35.
115. Donovan P.E., Stobbs W.M. The structure of shear bands in metallic glasses // *Acta Met.*, 1981.– Vol. 29, N. 8.– P. 1419-1424.
116. Грязнов В.Г., Капрелов А.Е., Романов А.Е. // *Письма в ЖТФ*, 1989.– Т. 15, № 2.– С. 1256-1261.

Список дополнительной литературы

1. Фортов В.Е. Экстремальные состояния вещества – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 303 с.
2. Аморфные металлические сплавы: Сб. науч. тр. / Под ред. Ф.Е. Люборского. – М.: Металлургия, 1987.– 584 с.
3. Филонов М.Р., Аникин Ю.А., Левин Ю.Б. Теоретические основы производства аморфных и нанокристаллических сплавов методом сверхбыстрой закалки. – М.: МИСиС, 2006. –327 с.
4. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. 1. Особенности структуры, термодинамика, фазовые равновесия, кинетические явления // ФММ, 1999.– Т. 88, № 1.– С. 50-73.
5. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. 2. Механические и физические свойства // ФММ. 2000. Т. 89. № 1. С. 91-112.
6. Глезер А.М. Особенности структуры и механического поведения нанокристаллов, полученных закалкой из жидкого состояния // Материаловедение, 1999.– № 3. – С. 10-19.
7. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией – М.: Лотос, 2000. – 271 с.
8. Глезер А.М., Пермякова И.Е., Громов В.Е., Коваленко В.В. Механическое поведение аморфных сплавов. – Новокузнецк: СибГИУ. 2006. –416 с.
9. Глезер А.М. О природе сверхвысокой пластической (мегапластической) деформации // Известия РАН. Сер. физич. 2007.– Т. 71, № 12.– С. 1764-1673.
10. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Прочность наноструктур. // УФН, 2009.– Т. 179, № 4.– С. 337-358.

Глава 2. УЛЬТРАЗВУКОВОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Лесюк Е. А., Алёхин В. П.

*Электростальский политехнический институт (филиал) МИСиС
Электросталь, Россия*

*Московский государственный индустриальный университет
Москва, Россия*

Лесюк Елена Анатольевна – профессор ЭПИ МИСиС, доктор технических наук. Сфера научных интересов – физика твердого тела, физическое материаловедение, физика и техника низких температур. Автор более 70 научных и научно-методических работ.



Алёхин Валентин Павлович – профессор МГИУ, Заслуженный деятель науки РФ, доктор физико-математических наук, профессор. Специалист в области физики твердого тела, физического материаловедения, физикохимии поверхности и физики прочности поверхностных слоев материалов. Автор более 560 научных и научно-методических работ.

Ключевые слова: Конструкционные наноматериалы; поверхностное наноструктурирование; поверхностная ультразвуковая упрочняющая обработка (УЗО); оптимальные параметры обработки; механические свойства.

Основные термины и определения

Наноматериалы (nanomaterials) – материалы, содержащие структурные элементы, геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении не превышают 100 нм, и обладающие качественно новыми свойствами, функциональными и эксплуатационными характеристиками.

Зерно (grain) – индивидуальный кристалл в поликристаллическом материале.

Граница зерна (grain boundary) – поверхность между двумя разориентированными монокристаллами, в которой нарушено регулярное положение атомов.

Тройные стыки (threefold joints) – линии встречи трех зерен.

Межзеренные промежутки (intervals between grains) – это границы зерен и стыки между зёрнами.

Высокоугловая граница (high-angle boundary) – граница, по обе стороны от которой разориентация кристаллических решеток составляет более 10° – 15° .

Индентор (indenter) – наиболее важный элемент ультразвукового инструмента. Состоит из рабочей части и концентратора. Рабочая часть индентора представляет собой твердый предмет определенной геометрической формы и размеров, вдавливаемый в поверхность обрабатываемого материала. Рабочая часть индентора закреплена на концентраторе. Форма и размеры концентратора определяются формой и размерами обрабатываемой детали.

Статическое усилие (static effort) – сила, прижимающая ультразвуковой инструмент к обрабатываемой поверхности и обеспечивающая их акустический контакт.

Коэффициент усиления (strengthening factor) – величина, показывающая, во сколько раз концентратор увеличивает амплитуду ультразвуковых колебаний (усиливает колебания) преобразователя.

Микротвёрдость (microhardness) — твёрдость отдельных участков материала, определяемая вдавливанием алмазного индентора при ма-

лых нагрузках (0,05–5 Н) с использованием микроскопа для измерения размеров отпечатков. За меру микротвёрдости принимают отношение действующей нагрузки к площади поверхности отпечатка от алмазного индентора. В рассматриваемом случае основное назначение метода – оценка твёрдости тонких слоёв материала.

Шероховатость поверхности (surface roughness) – совокупность неровностей поверхности с относительно малыми шагами на базовой длине. Шероховатость относится к микрогеометрии твёрдого тела и определяет его важнейшие эксплуатационные качества – прежде всего, износостойкость от истирания, прочность, плотность соединений, химическую стойкость, внешний вид. Требования к шероховатости поверхности деталей и выбор параметров для ее оценки устанавливаются, исходя из функционального назначения поверхности для обеспечения заданного качества поверхности.

Параметр шероховатости R_a (roughness parameter R_a) – среднее арифметическое отклонение профиля.

Наклён (work hardening) – изменение структуры и соответствующих свойств металлов и сплавов в результате пластической деформации при температурах ниже температуры рекристаллизации. Структура наклепанного металла характеризуется наличием преимущественно ориентированных кристаллов (текстур) и повышенной плотностью дислокаций.

Условные обозначения

$2A$ – амплитуда колебаний индентора

$D_{ин}$ – диаметр рабочей части (шара) индентора

H_u – микротвёрдость поверхности

N – коэффициент усиления ультразвукового инструмента

$P_{см}$ – статическое усилие прижима индентора к обрабатываемой поверхности

R_a – параметр шероховатости поверхности

S – величина подачи ультразвукового инструмента

V – окружная скорость обрабатываемых образцов

Введение

Проблема получения наноструктуры в объемных конструкционных материалах относится к числу приоритетных направлений во всем мире, поскольку это путь создания принципиально нового класса материалов с повышенными физико-механическими и новыми функциональными свойствами. По сравнению с наноматериалами для других приложений (например, для электроники, информатики, медицины) конструкционные наноматериалы достаточно трудно внедряются в практику. Причинами данной ситуации являются высокая сложность и стоимость существующих методов получения наноматериалов, низкая производительность, трудность получения длинномерных изделий с регламентированным размером и распределением зерен от поверхности к центру изделия.

Способы получения и свойства материалов с наноструктурой активно изучаются уже более 20 лет. Несмотря на это, единой терминологии в описании такой структуры до сих пор нет. Связано это с тем, что наноструктурные материалы получают разными способами, и действительно, наноразмеры структурных элементов в трех измерениях наблюдаются не всегда. Будем использовать следующее определение: «Под наноструктурными понимают такие материалы, у которых размер отдельных кристаллитов, составляющих их структурную основу, не превышает 100 нм хотя бы в одном измерении». Хотя в настоящее время материал с крупным зерном, внутри которого находится наночастица, также считается наноматериалом.

Концепции наноматериалов применительно к металлическим материалам впервые были сформулированы Г. Глейтером (1981 г.). Главная роль, согласно этой концепции, была отведена поверхностям раздела (границам зерен) как фактору, позволяющему существенно изменить свойства твердых тел путем модификации структуры и электронного строения, а также за счет легирования химическими элементами, независимо от размеров их атомов и типа химической связи. Из-за особенностей своего строения наноструктурные материалы обладают высокой прочностью, твердостью и одновременно повышенной пластичностью

и ударной вязкостью, которые обеспечиваются релаксацией напряжений у границ зерен и в тройных стыках.

Позднее были предложены соотношения, позволяющие оценить долю объема материала, которую занимает межзеренное пространство, границы зерен и тройные стыки [1, 2]. Эти соотношения и соответствующие графические зависимости приведены на рис. 2.1.

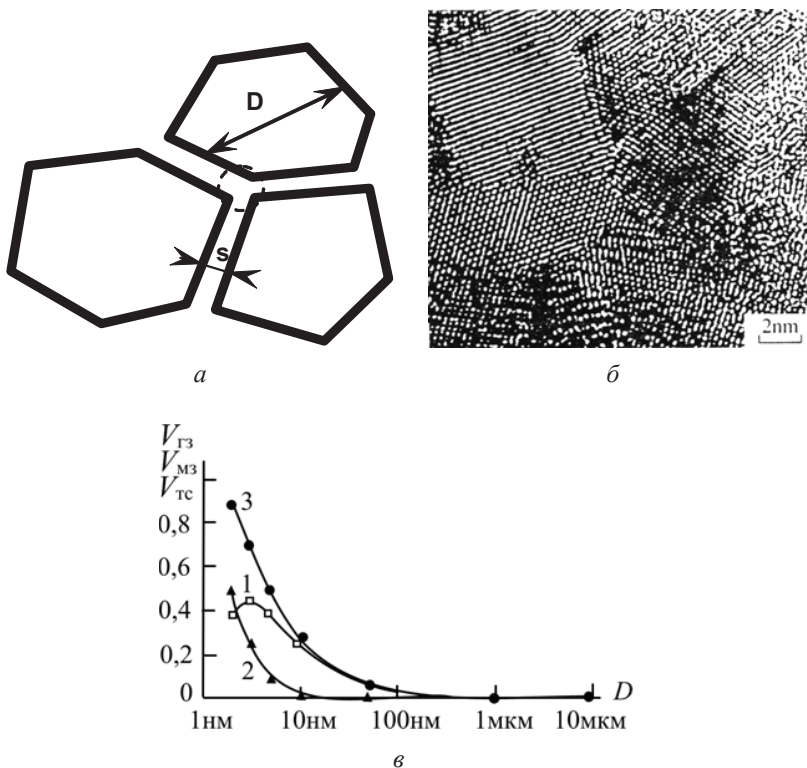


Рис. 2.1. *а* – Схема поликристалла (D – размер зерна, s – ширина границы зёрен); *б* – прямое разрешение поликристалла nano-Pd [3]; *в* – доля границ зерен $V_{ГЗ} = [3s(D - s)^2]/D^3$ (кривая 1), межзеренного пространства $V_{МЗ} = 1 - [(D - s)/D]^3$ (кривая 3) и тройных стыков $V_{ТС} = V_{МЗ} - V_{ГЗ}$ (кривая 2) в объеме поликристалла

Размеры зерен D в обычных сплавах изменяются в очень широких пределах: от нескольких микрометров в деформированных полуфабрикатах до миллиметров в слитках. Ширина границы зерен s сегодня измерена экспериментально методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и для обычных высокоугловых границ зерен составляет около 1 нм.

Нужно отметить, что в нашей стране работы по изучению дисперсных сред проводились и до появления работ Г. Глейтера (Харитон Ю.Б., Шальников А.И., Натансон Э.М., Морохов И.Д., Трусов Л.И. и др.), но в большинстве своем остались незамеченными мировой научной общественностью.

В настоящее время основными методами получения наноматериалов являются: порошковая технология, интенсивная пластическая деформация, контролируемая кристаллизация из аморфного состояния, технология плёнок и покрытий. Каждый метод имеет свои преимущества и недостатки. В рамках каждого метода интенсивно разрабатываются разнообразные технологические приемы, цель которых обеспечить получение плотных беспористых образцов значительных размеров с наименьшим размером кристаллов. Перечисленные методы не конкурируют, а скорее, дополняют друг друга, существенно расширяя спектр структур, их свойств и практических приложений.

Основное внимание в данной главе будет уделено методам интенсивной пластической деформации (ИПД), поскольку именно эти методы позволяют получать беспористые объемные материалы с ультрамелким (менее 1 мкм) размером зерен.

Хорошо известно, что традиционные методы холодной деформации (прокатка, экструзия и т.д.) приводят к сильному измельчению структуры металлических материалов. Новые границы раздела, состоящие из дислокаций, «разворачивают» части исходного кристалла на малые углы, а сами остаются «широкими» и сильно отличаются по строению от границ зерен в отожженном поликристалле. Если создать такую схему обработки, при которой материалы не разрушались бы при гораздо больших степенях деформации, то дислокационные границы будут увеличивать разориентировку и станут высокоугловыми границами. Именно этого и пытаются достичь при ИПД.

Важно разделять методы ИПД, позволяющие формировать наноструктуру в объеме и на поверхности материала. Наиболее близким прототипом объемного наноструктурирования является равноканальное угловое прессование (РКУП). Несмотря на достигнутые успехи, методом РКУП сегодня удается получить микроструктуру с размером зерен существенно меньше 1 мкм лишь в сплавах, легко деформируемых при низких температурах: в меди, некоторых сплавах алюминия и магния, чистом титане. При этом размер зерен значительно больше, чем после кручения под давлением [4]. Несмотря на то, что пока далеко не любой промышленный сплав может быть обработан РКУП, рассматриваемый метод считается одним из перспективных для получения наноструктур в металлических материалах. Поэтому активная работа ведется по конструированию различных вариантов оснастки (в том числе, с нагревом), подбору смазок для уменьшения сил контактного трения, регулированию скорости выдавливания.

В настоящее время активно разрабатываются комбинированные методы деформационного воздействия. Например, сочетание многопроходных РКУП и холодной прокатки или волочения, с целью получения объемных высокопрочных сплавов с эффектом памяти формы на основе никелида титана с предельным измельчением зеренной структуры, вплоть до нанокристаллической [5]. Объемную наноструктуру (50 нм) в полосах из никелида титана (рис. 2.2,*а*) получают методом холодной прокатки с наложением электрических импульсов [6,7]. Отметим, что поверхностный слой таких образцов из-за контакта с обрабатывающим инструментом часто имеет дефектную структуру и должен удаляться.

К методам получения поверхностных наноструктур (рис. 2.2,*б*) интенсивной пластической деформацией можно отнести поверхностную упрочняющую ультразвуковую обработку (УЗО) [8]. Характер и режимы такого деформационного воздействия являются критическими (ультразвуковой инструмент производит порядка 6–10 тысяч ударов на квадратный миллиметр), что предполагает при оптимальных режимах обработки резкое улучшение механических, функциональных и трибологических свойств материалов в результате процесса их поверхностного наноструктурирования. Особенностью материалов после такого воздей-

ствием является формирование в их объеме градиентной структуры – наличие наноструктуры в тонком поверхностном слое при сохранении крупнозернистой структуры внутри объема обрабатываемого материала. Формирование градиентной структуры позволяет не только существенно повысить прочностные и усталостные характеристики материалов, но и, что не менее важно, учесть различие в требованиях к поверхности и объему изделия.

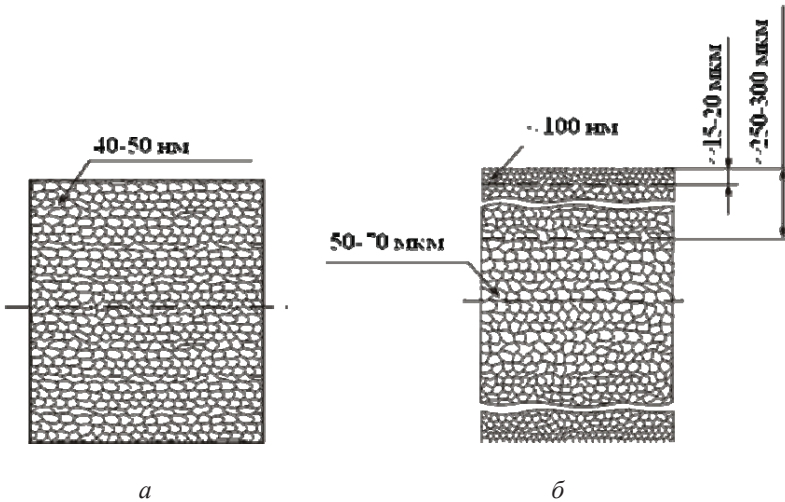


Рис. 2.2. Виды наноструктур: *а* – объёмная; *б* – поверхностная

Научной основой для разработки этого метода явилась современная теория пластической деформации и упрочнения в сочетании с результатами исследования процессов, технологии и оборудования, основанных на использовании ультразвука. При этом необходимо отметить приоритет российских исследований по влиянию ультразвука на закономерности пластической деформации и обработки различных материалов (Марков А.И., Кудрявцев И.В., Северденко В.П., Клубович В.В., Степаненко А.В., Розенберг Л.Д., Казанцев В.Ф., Макаров Л.О.), а также работы непосредственно в области разработки технологии ультразвуковой упрочняющей обработки различных материалов и её внедрении в различные области машиностроения, которые дли-

тельное время проводились под руководством профессора Муханова А.И. в Новосибирском электротехническом институте (Ан Г.Д., Голубев Ю.М., Чудинов А.В., Асанов В.Б., Куроедов Ю.Б., Исакова Г.А., Бляшко Я.И., Гилета В.П., Безнедельный А.И., Сиднеев В.И.). Следует также отметить успешные работы в области ультразвуковой упрочняющей обработки коллектив исследователей под руководством профессора Холопова Ю.В. (Санкт-Петербург) и профессора Городищенского П.А. (Северодвинск).

Качество поверхностного слоя и методы его улучшения как научная и практически значимая проблема уже давно привлекают внимание исследователей и производителей. Качество поверхностного слоя оказывает большое влияние на характеристики внешнего трения и изнашивания, развитие усталостных явлений, коррозию, КПД, возникновение шумов и на другие характеристики и параметры машин. Поэтому качество поверхностного слоя является одним из главных факторов, определяющих долговечность деталей машин и инструментов. В настоящее время широко применяются следующие классические способы улучшения качества поверхности.

Дробеструйная обработка. Микротвердость поверхности увеличивается незначительно; поверхностная шероховатость практически не уменьшается; усталостная прочность увеличивается в 1,5 раза и более.

Обкатывание шаром или роликом. Микротвердость поверхности увеличивается на 40–60%; шероховатость снижается, ориентировочно, с 20 до 0,8 мкм; обычно требуется несколько проходов инструмента по обрабатываемой детали; образуется наклеп значительной толщины.

Дорнование. Микротвердость поверхности увеличивается на 25–35%; шероховатость снижается, ориентировочно, с 20 до 0,5 мкм⁴ незначительный наклеп (до 1 мм).

Чеканка. Микротвердость поверхности увеличивается на 20–70%; толщина наклепа может быть до 20–25 мм; усталостная прочность увеличивается на 50–100%; срок службы деталей увеличивается в 2 и более раз.

Эти упрочняюще-чистовые способы обработки по характеру воздействия на поверхностный слой детали являются статиче-

скими. Из-за относительно малых давлений и скоростей деформаций они не позволяют достаточно полно использовать способность металлов и сплавов к упрочнению. Более полное использование резерва повышения прочности металлов можно получить заменой статического способа деформирования импульсным. В настоящее время наиболее перспективным способом улучшения качества поверхности является импульсная упрочняющая обработка с применением ультразвуковой технологии (УЗО).

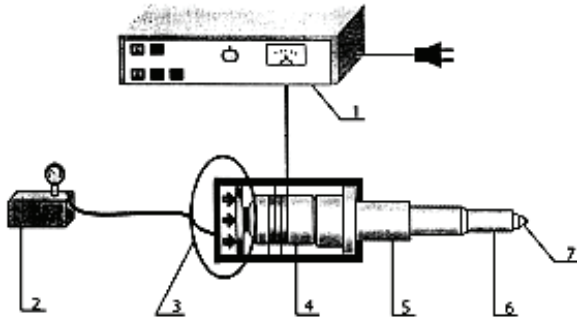
2.1. Оборудование для поверхностной упрочняющей ультразвуковой обработки конструкционных материалов

УЗО материалов основана на использовании энергии механических колебаний рабочего инструмента – индентора. Колебания совершаются с ультразвуковой частотой (20 кГц) и амплитудой колебаний 0,5–50 мкм. Энергия в зону обработки водится посредством статического усилия прижима рабочего инструмента к поверхности обрабатываемой детали.

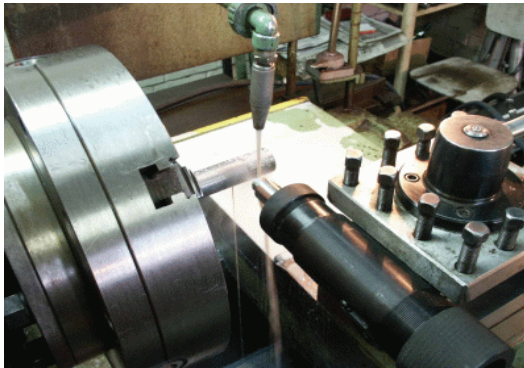
Технологическое оборудование для ультразвуковой обработки имеет постоянную структуру независимо от физико-механических свойств обрабатываемого материала: источник питания, аппаратура управления процессом обработки, механическая колебательная система и привод давления. Схема установки для УЗО и её внешний вид представлены на рис. 2.3.

Принцип работы установки для УЗО следующий. Высоко-частотный электрический ток, проходя по обмотке, создает переменное магнитное поле, под воздействием которого колеблется преобразователь. Для преобразования электрической энергии в энергию механических колебаний ультразвуковой частоты используются известные физические явления магнитострикции или пьезоэлектрического эффекта. Но получаемые амплитуды колебаний преобразователя малы. Чтобы их увеличить и сделать пригодными для полезной работы, во-первых, настраивают всю систему в резонанс (добиваются равенства частоты колебаний электрического тока и собственной частоты колебаний преобразователя), а во-вторых, к преобразователю крепят специальный концентратор-волновод, который малые амплитуды колебаний на большей площади превращает в большие амплитуды на меньшей

площади. К торцу волновода присоединяют рабочий инструмент (индентор). Индентор вместе со всей колебательной системой прижимают с усилием к поверхности обрабатываемого материала. Поверхность детали пластически деформируется и упрочняется.



а



б

Рис. 2.3. *а*) Схема установки для УЗО: 1 – ультразвуковой генератор; 2 – воздушный компрессор для обеспечения статического усилия прижима инструмента к обрабатываемой поверхности; 3 – механизм регулировки усилия, обеспечиваемого пневмосистемой; 4 – пьезо- или магнитострикционный преобразователь; 5 – бустер; 6 – волновод; 7 – рабочий инструмент (индентор); *б*) внешний вид установки для УЗО внешней поверхности тел вращения на токарном станке

Инденитор (его рабочая часть и концентратор) – наиболее важный элемент колебательной системы. Рабочая часть инденитора в процессе эксплуатации под действием динамических и тепловых импульсов изнашивается. Это ведет как к ухудшению качества поверхностного слоя обрабатываемых деталей, так и к снижению производительности обработки. Материал рабочей части инденитора из твердых сплавов типа ВК, особенно при ультразвуковой обработке термически закаленных деталей, значительно износоустойчивее стального (ШХ15). Износ рабочего инструмента из твердого сплава группы ВК зависит от содержания в нем WC и Co, а также режима УЗО.

Для рабочей части инденитора в виде сферы установлено, что наиболее износостойким материалом при ультразвуковой обработке деталей из закаленной стали ШХ15 является твердый сплав ВК8. Стойкость рабочей части инструмента из ВК8 составляет 4 часа, при этом шероховатость обрабатываемой поверхности возрастает от 0,05 до 0,15 мкм, микротвердость поверхностного слоя снижается на 14 %, а степень упрочнения уменьшается с 33 до 21%.

Вопрос о смене рабочей части инденитора решается, исходя из требований стабильности физико-механического и геометрического состояния обрабатываемого поверхностного слоя.

Форма и размеры концентратора определяются формой и размерами обрабатываемой детали. Для УЗО наружных поверхностей применяют прямолинейные концентраторы, для внутренних – криволинейные.

По форме образующих концентраторы могут быть ступенчатые, конические, экспоненциальные. В существующих конструкциях амплитуда колебаний ограничивается усталостной прочностью материала концентратора. Концентратор изготавливается из титановых сплавов, обтачивается до шероховатости 5–8 мкм, затем полируется абразивной шкуркой или подвергается упрочняюще-чистой обработке. УЗО концентраторов позволяет снизить потери звуковой энергии, связанные с ее отражением от неровностей поверхности, и улучшает их волновые свойства за счет текстурированности поверхностного слоя. Кроме того, ультразвуковая обработка увеличивает усталостную прочность материала концентратора. Рабочая часть инденитора соединяется с

концентратором гайкой. Такой способ соединения позволяет быстро менять изношенную рабочую зону на новую.

Исследования показывают, что на состояние поверхности обработанной детали большое влияние оказывает статическое усилие – сила, прижимающая ультразвуковой инструмент к детали и обеспечивающая их акустический контакт; амплитуда смещения и частота колебаний инструмента, определяющие минимальную скорость деформирования обрабатываемого поверхностного слоя и интенсивность ультразвуковой волны; размеры и форма рабочего инструмента.

2.2. Оптимальные параметры поверхностной упрочняющей ультразвуковой обработки конструкционных материалов

Для достижения нужной твердости поверхности металла и её микрорельефа требуются определенные режимы обработки. Для обеспечения необходимой шероховатости поверхности $R_a \rightarrow \min$ требуется пластически деформировать тонкий поверхностный слой, а для получения упрочняющего эффекта $H_\mu \rightarrow \max$ пластическая деформация должна захватывать поверхностные слои на значительную глубину. В случае задачи одновременного получения максимальной прочности и минимальной шероховатости возникает более сложная оптимизационная задача выбора технологических параметров УЗО, нежели в случае отдельного решения каждого из вопросов: либо $R_a \rightarrow \min$, либо $H_\mu \rightarrow \max$.

Рассмотрим результаты экспериментальных исследований влияния основных технологических параметров УЗО (амплитуды колебаний индентора $2A$, статического усилия P_{cm} , окружной скорости обрабатываемых образцов V , величины подачи инструмента S , диаметра рабочей части (шара) индентора $D_{ш}$) на микрорельеф и микротвердость обрабатываемой поверхности сталей СтЗсп, 10, 45, У8, У12 и армко-железа. Обработка цилиндрических образцов производилась на универсальном токарном станке, на суппорте которого фиксировался ультразвуковой инструмент.

На рис. 2.4 представлено влияние амплитуды колебаний рабочего инструмента (индентора) на величину параметра шероховатости R_a поверхности упрочнённых образцов из стали 45.

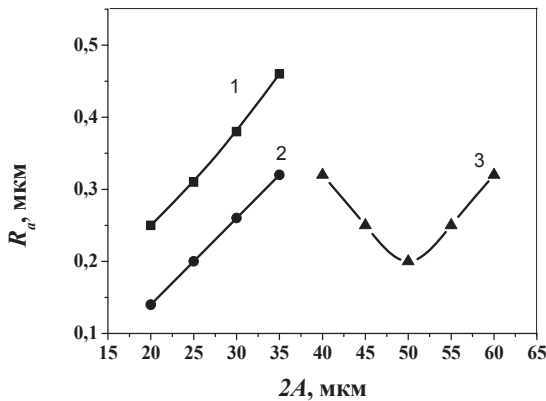


Рис. 2.4. Влияние амплитуды колебаний индентора $2A$ на параметр шероховатости R_a поверхности упрочнённых образцов при обработке ультразвуковым инструментом с коэффициентом усиления $N = 2,0$ (1), $2,6$ (2) и $6,67$ (3)

Например, для ультразвукового инструмента с коэффициентом усиления $N = 6,67$ в начальный момент времени при росте амплитуды R_a уменьшается, а при дальнейшем росте $2A$ – возрастает. Такая зависимость $R_a(2A)$ объясняется следующим: с увеличением $2A$ растёт энергия удара, которая при некотором критическом значении вызывает перенапряжение (контактную усталость) в материале. В результате в тонком поверхностном слое возникают микротрещины, происходит шелушение материала. Об этом свидетельствуют экспериментальные данные, полученные методом сканирующей электронной микроскопии с поверхности образцов после УЗО [8].

Статическое усилие прижима ультразвукового инструмента к обрабатываемой поверхности влияет на её микрогеометрию, степень и глубину наклепа, величину напряжений, возникающих в поверхностном слое металла, и на физико-механические свойства поверхности металла. Это влияние обусловлено самим характером образования поверхностного слоя при пластическом деформировании ультразвуковым инструментом. Выбор величины статического усилия определяет производительность обработки, подачу и окружную скорость детали, число проходов. Та-

ким образом, влияя практически на все технико-экономические показатели УЗО, статическое усилие является фактором технологического режима, позволяющего наиболее гибко управлять процессом ультразвукового упрочнения материалов.

Малая величина статического усилия не обеспечивает достаточной деформации поверхностного слоя, так как в этом случае величина сближения детали и инструмента, а так же сила удара будут незначительны. С увеличением статического усилия до некоторого предела параметр шероховатости R_a понижается. Чрезмерное увеличение статического усилия приводит не только к ухудшению параметра шероховатости, но и к разрушению поверхностного слоя – перенаклепу.

Сложность определения оптимальной величины статического усилия обусловлена тем, что она зависит от ряда взаимосвязанных факторов, таких как: механические свойства обрабатываемого материала, исходная и требуемая шероховатость поверхности, размер упрочняемой детали и диаметр сферической рабочей части индентора, подача и окружная скорость детали, амплитуда колебания инструмента и т.д. Статическое усилие должно быть тем больше, чем меньше пластичность материала детали, выше исходная шероховатость, больше диаметр упрочняемой детали и индентора (это ведет к увеличению пятна контакта и снижению напряжений в деформируемой зоне), больше подача и скорость вращения детали и чем меньше амплитуда колебаний индентора.

На рис. 2.5 приведены зависимости параметра шероховатости поверхности упрочнённых образцов из стали 45 от статического усилия при различных диаметрах рабочей части (шара) индентора. Из рисунка видно, что при упрочнении индентором с диаметром до 10 мм при статическом усилии до 40–50 Н происходит улучшение параметра шероховатости, а индентором с диаметром до 15 мм – до 100 Н. Дальнейшее увеличение статического усилия до 200 Н приводит к резкому ухудшению параметра шероховатости и даже к разрушению поверхностного слоя. Это связано с тем, что уменьшается площадь контакта (при $P_{cm} = const$), и, соответственно, резко возрастают контактные напряжения, что приводит к более быстрому перенаклепу.

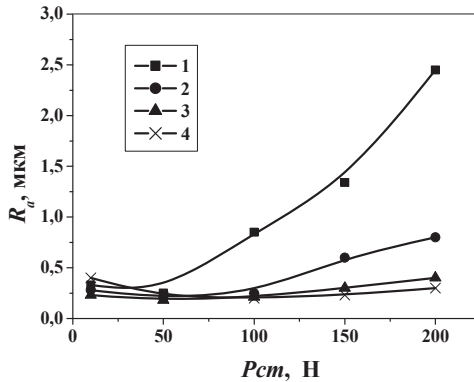


Рис. 2.5. Зависимость параметра шероховатости поверхности R_a упрочнённых образцов от статического усилия P_{cm} при диаметре шара индентора $D_{iu} = 6$ (1), 10 (2), 12,5 (3) и 15 мм (4)

Причина немоного поведения функции $R_a = f(P_{cm})$ состоит в следующем: при малых P_{cm} происходит недостаточная передача энергии; с увеличением P_{cm} величина передаваемой энергии увеличивается и повышается степень деформации, происходит сглаживание микронеровностей; при дальнейшем увеличении P_{cm} в поверхностном слое возникают напряжения, превышающие предел прочности, что приводит к перенаклёпу, шелушению и снижению чистоты поверхности.

При упрочнении мягких материалов типа армко-железа и стали 10 параметр шероховатости поверхности в значительной степени ухудшается из-за образования явно выраженного «валка» выдавленного материала.

Для обеспечения необходимой шероховатости поверхности выбор величины статического усилия должен быть согласован с режимами упрочнения и, в первую очередь, с материалом упрочняемой детали и её диаметром.

На рис. 2.6 представлена зависимость $R_a(P_{cm})$ при следующих технологических параметрах УЗО: $2A = 20$ мкм, $V = 40$ м/мин, $S = 0,07$ мм/об, $D_{iu} = 10$ мм. Заметим, что в направлении от армко-железа к стали У12 повышается процентное содержание углерода и твёрдость. Из рисунка видно, что чем ниже в мате-

риале содержание углерода и, соответственно, ниже твёрдость, тем сильнее влияние перенаклёпа (правые ветви кривых). С повышением процентного содержания углерода и твёрдости $R_a = \min$ смещается в сторону больших величин P_{cm} от 40 до 100 Н.

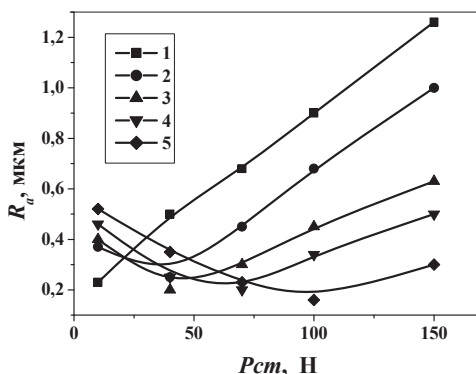


Рис. 2.6. Зависимость параметра шероховатости поверхности R_a от статического усилия P_{cm} для армо-железа (1), стали 10 (2), стали 45 (3), стали У8 (4) и стали У12 (5)

Зависимость параметра шероховатости поверхности R_a от статического усилия P_{cm} для деталей разного диаметра из стали 45 показана на рис. 2.7. Видно, что для относительно больших диаметров детали ($D_{dem} = 28$ мм и $D_{dem} = 44$ мм) с повышением P_{cm} параметр R_a уменьшается. В случае малых диаметров наблюдается увеличение R_a (перенаклёп), так как в последнем случае больше величина перекрытия единичных ударов.

Величина подачи инструмента S оказывает значительное влияние на R_a и определяется без учёта упругих деформаций двумя факторами – диаметром шара индентора и высотой образующихся неровностей. Величина подачи должна быть согласована с энергией удара инструмента так, чтобы диаметр отпечатка был несколько больше подачи, с целью полного перекрытия единичных ударов по площади контакта, так как в противном случае на поверхности останутся необработанные участки.

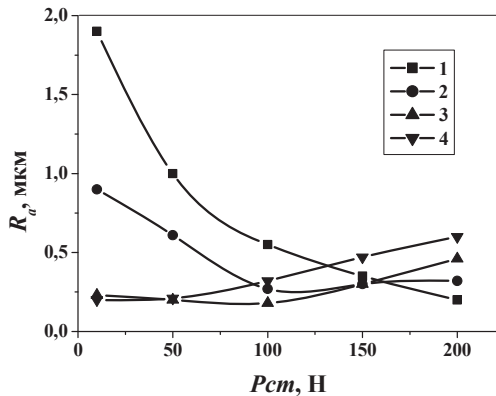


Рис. 2.7. Зависимость параметра шероховатости поверхности R_a (сталь 45, $2A=20$ мкм, $V=40$ м/мин, $S=0,07$ мм/об, $D_{ш}=10$ мм) от статической нагрузки при разных диаметрах обрабатываемых деталей: $D_{дет} = 10$ (1), 20 (2), 28 (3) и 44 мм (4)

Влияние подачи на высоту микронеровностей при различной энергии удара, определяемой величиной статического усилия и амплитудой колебания инструмента, представлено на рис. 2.8. Из рисунка видно, что с увеличением подачи происходит увеличение или уменьшение высоты микронеровностей в зависимости от передаваемой энергии от инструмента к обрабатываемой детали и взаимного перекрытия площадок контакта отдельных ударов. С ростом $P_{ст}$ и $2A$ увеличивается энергия удара ($P_{ст}=159$ Н и $2A=30$ мкм – перенаклёп).

На рис. 2.9 представлена зависимость параметра шероховатости поверхности R_a от окружной скорости обрабатываемого образца для разных диаметров шара индентора $D_{ш}$. Из рисунка видно, что для шара диаметром 6 мм минимальной шероховатости поверхности соответствует окружная скорость порядка 50 м/мин, с ростом диаметра шара индентора площадь контакта увеличивается, а энергия удара уменьшается и, соответственно, значение оптимальной скорости понижается.

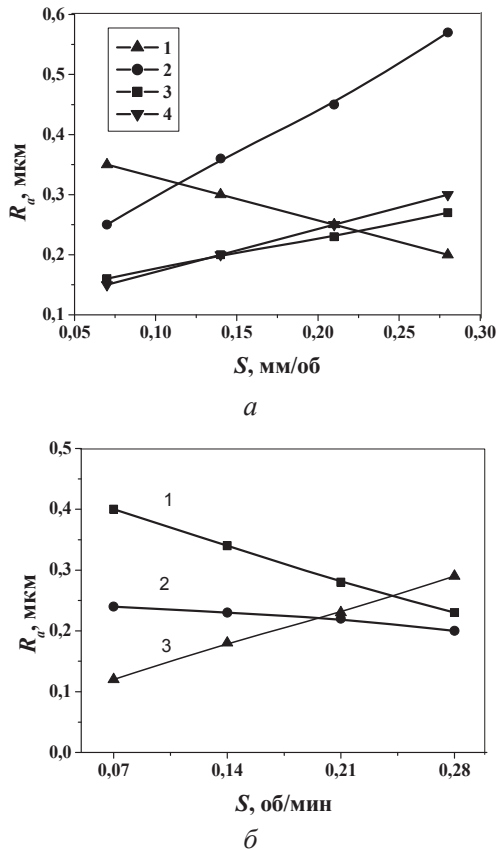


Рис. 2.8. Зависимость параметра шероховатости R_a поверхности от величины подачи инструмента (сталь 45, $V = 40$ м/мин, $D_{ин} = 10$ мм): *а* – при разных статических усилиях ($2A = 20$ мкм): $P_{cm} = 10$ (1), 50 (2), 100 (3), 159 Н (4); *б* – при разных амплитудах колебаний инструмента ($P_{cm} = 50$ Н): $2A = 20$ (1), 25 (2), 30 (3) мкм

Весьма большое влияние на качество поверхности при различных подачах инструмента и окружных скоростях детали оказывает марка упрочняемого материала, его механические свойства (рис. 2.10). При малых подачах и окружных скоростях (левые ветви кривых), т.е. при большом числе ударов на единицу пло-

щади, происходит ухудшение чистоты поверхности. Это можно объяснить явлением перенаклёпа и, соответственно, шелушением поверхности. Дальнейшее понижение числа ударов на единицу площади приводит к заметному улучшению шероховатости, а затем – к ухудшению. Это явление особенно заметно на малоуглеродистых сталях, обладающих повышенной наклёпываемостью.

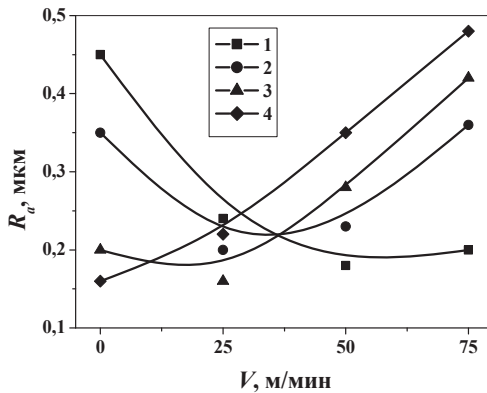
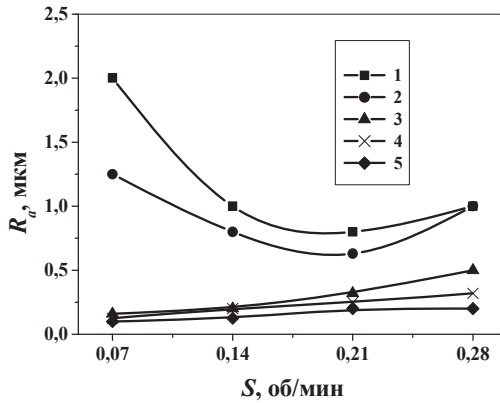
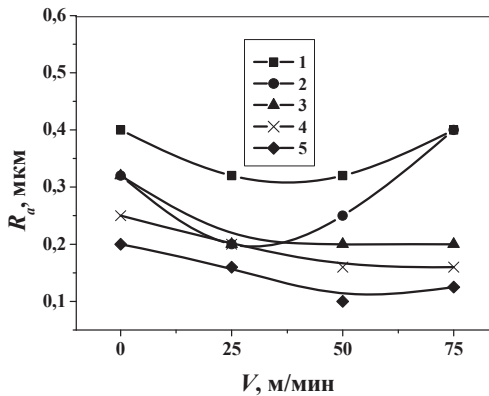


Рис. 2.9. Зависимость параметра шероховатости поверхности R_a от окружной скорости детали для различных диаметров шара индентора (сталь 45, $P_{cm} = 50$ Н, $2A = 20$ мкм, $S = 0,07$ мм/об): $D_{ин} = 6$ (1), 10 (2), 12,5 (3), 5 мм (4)

Увеличение количества ударов на единицу упрочняемой поверхности посредством повторных проходов мало влияет на шероховатость поверхности при условии выбора оптимального режима упрочнения: статического усилия, подачи инструмента, амплитуды колебания инструмента, окружной скорости детали и диаметра шара индентора. Если при первом проходе исходные микронеровности были не полностью деформированы, то повторные проходы приводят к улучшению шероховатости (рис. 2.11,а). При условии оптимального режима упрочнения или переупрочнения повторные проходы приводят к ухудшению шероховатости (рис. 2.11,б).



а



б

Рис. 2.10. Зависимость параметра шероховатости поверхности R_a при различных подачах инструмента (а) ($P_{cm} = 50$ Н, $2A = 20$ мкм; $V = 40$ м/мин, $D_{ш} = 10$ мм) и при различных окружных скоростях обрабатываемой детали (б) ($P_{cm} = 50$ Н, $2A = 20$ мкм; $S = 0,07$ мм/об, $D_{ш} = 10$ мм) от марки упрочняемого материала: 1 – армо-железо; 2 – сталь 10; 3 – сталь 45; 4 – сталь У8; 5 – сталь У12

Важно отметить, что УЗО выполняет функции финишной обработки поверхности, когда величину микрогеометрии можно довести до долей микрометра. При этом весьма ценным является то обстоятельство, что данный способ позволяет получать регла-

ментированную шероховатость поверхности, когда размер, форму и общую плотность «масляных карманов» и, соответственно, маслосъемкость поверхности можно целенаправленно регулировать, изменяя в соответствующих пределах технологические параметры процесса.

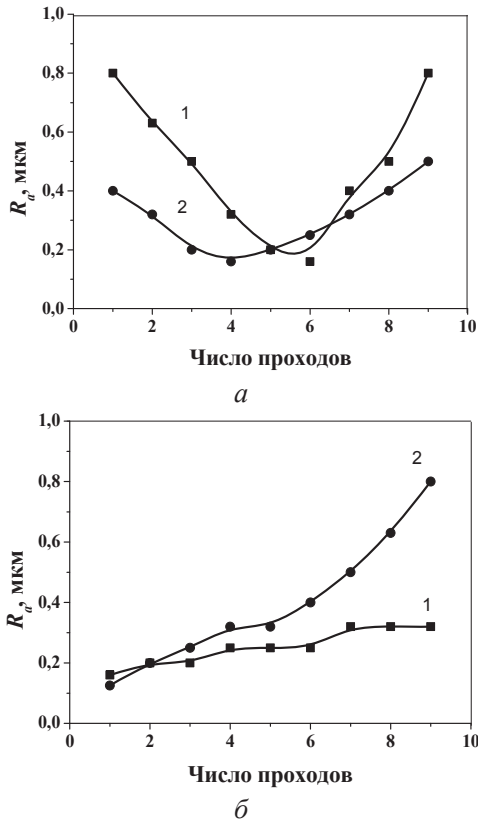


Рис. 2.11. Зависимость параметра шероховатости поверхности R_a от числа проходов ($2A = 20$ мкм, $S = 0,07$ мм/об, $V = 30$ м/мин, $D_{ш} = 10$ мм): а) 1 – сталь 45, $P_{cm} = 40$ Н; 2 – армко-железо, $P_{cm} = 10$ Н; б) 1 – сталь 45, $P_{cm} = 60$ Н; 2 – армко-железо, $P_{cm} = 30$ Н.

На рис. 2.12–2.14 представлены зависимости микротвердости стали 45 от амплитуды колебаний индентора, статического усилия, величины окружной скорости, подачи инструмента и диаметра шара индентора.

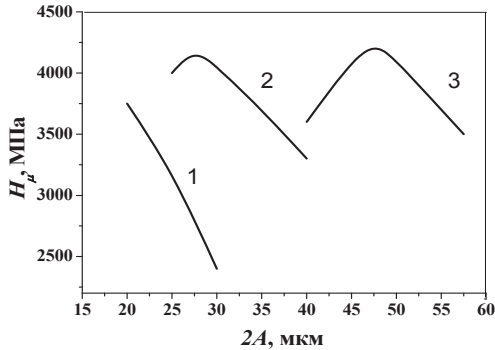


Рис. 2.12. Зависимость микротвердости образца из стали 45 от амплитуды колебаний индентора ($P_{ст} = 50\text{Н}$, $V = 40\text{ м/мин}$, $S = 0,07\text{ мм/об}$, $D_{ш} = 10\text{ мм}$) при обработке ультразвуковым инструментом с коэффициентом усиления $N = 2,0$ (1); 4,0 (2); 6,67 (3)

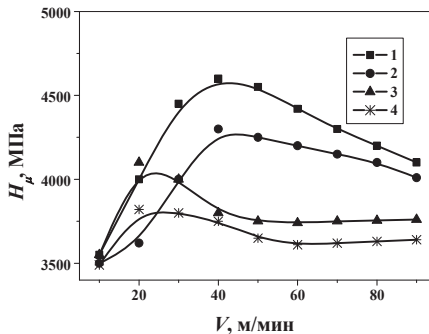
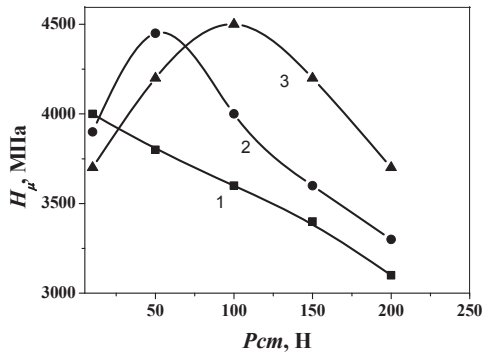


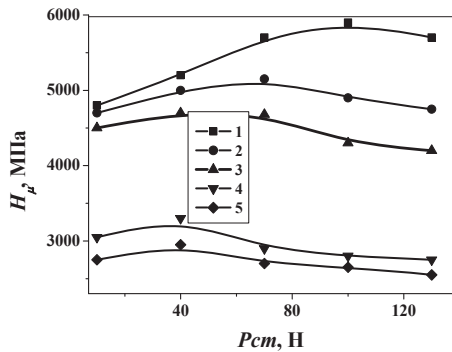
Рис. 2.13. Зависимость микротвёрдости стали 45 ($P_{cm} = 50\text{ Н}$, $2A = 20\text{ мкм}$, $D_{ш} = 10\text{ мм}$) от величины окружной скорости обработки и подачи инструмента: $S = 0,03$ (1); 0,12 (2); 0,21 (3); 0,23 мм/об (4)

Наличие экстремума (максимума) на всех представленных зависимостях также как и в случае R_a обусловлено тем обстоятельством, что при росте $2A$, P_{cm} , V и S также появляется переуп-

рочнение (перенаклеп и контактная усталость). Причём переупрочнение проявляется тем раньше, т.е. при меньших значениях соответствующих параметров (рис. 2.14,б), чем меньше содержание углерода в обрабатываемом материале и, соответственно, больше его способность к деформационному сжатию.



a



б

Рис. 2.14. Зависимость микротвердости поверхности от статического усилия $P_{ст}$ ($2A = 20$ мкм, $V = 40$ м/мин, $S = 0,07$ мм/об): а) для стали 45 при различных диаметрах шара индентора $D_{ин}$ (1 – 6 мм; 2 – 8 мм; 3 – 12,5 мм); б) для различных материалов ($D_{ин} = 10$ мм): 1 – сталь У12; 2 – сталь У8; 3 – сталь 45; 4 – сталь СтЗсп; 5 – армо-железо.

На основании представленных зависимостей можно рекомендовать следующие параметры УЗО конструкционных материалов: при фиксированной частоте 20 кГц, амплитуде колебаний индентора 20 мкм, диаметре шара индентора 10 мм рекомендуется использовать окружную скорость обработки от 35 до 40 м/мин, статическое усилие прижима инструмента к обрабатываемой поверхности для армо-железа и мягких сталей от 50 до 150 Н, для твердых – от 100 Н до 200 Н, подача инструмента не более 0,7 мм/об.

2.3 Влияние УЗО на структуру и механические свойства инструментальной стали 4Х5МФ1С

Влияние воздействия УЗО на структуру и механические свойства металлов показано на примере инструментальной штамповой стали 4Х5МФ1С. На рис. 2.15–2.22 приведены результаты комплексных исследований этой стали после УЗО со следующими технологическими параметрами процесса обработки: $P_{ст} = 100$ Н, $2A = 20$ мкм, $D_{ш} = 10$ мм, $S = 0,07$ мм/об, $V = 40$ м/мин, охлаждение СОЖ.

Методом просвечивающей микроскопии высокого разрешения была показана возможность получения при УЗО наноструктуры с размерами 5–10 нм на глубине до 20 мкм и субмикросталлической структуры на глубине до 250–300 мкм от обработанной поверхности стали 4Х5МФ1С (рис. 2.15–2.16). При этом наблюдается существенное возрастание микротвердости поверхности (рис. 2.17). Экспериментально было показано, что у стали 4Х5МФ1С в поверхностных слоях на глубинах до 150–200 мкм возникают остаточные напряжения сжатия (рис. 2.18), резко повышающие предел хрупкой и усталостной прочности. Уровень внутренних сжимающих напряжений составляет 600–800 МПа на глубине до 200 мкм от обработанной УЗО поверхности. Далее он постепенно спадает, но сохраняет величину порядка 200–400 МПа до глубины 250–300 мкм. После УЗО коэффициент трения понижается более чем в 2 раза (рис. 2.19).

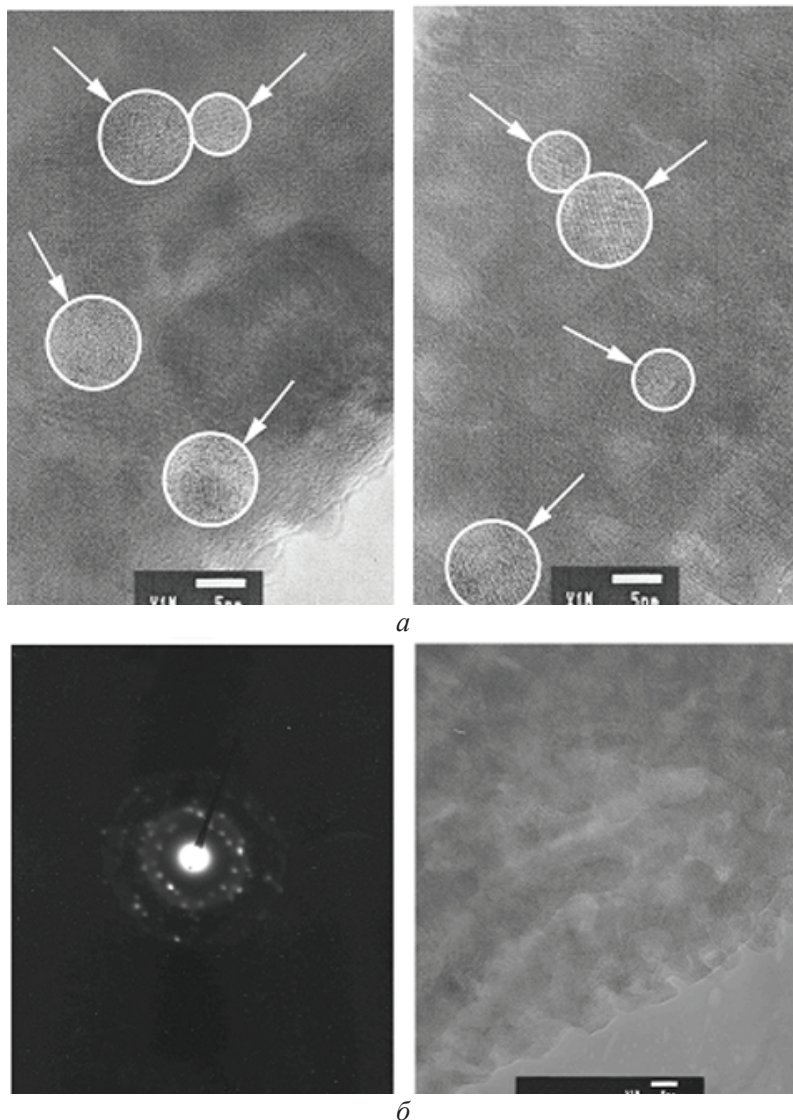


Рис. 2.15. Наноструктура с разрешением атомных рядов (см. стрелки) на стали 4X5MФ1С после УЗО (а) и электронограмма с этого участка (б).

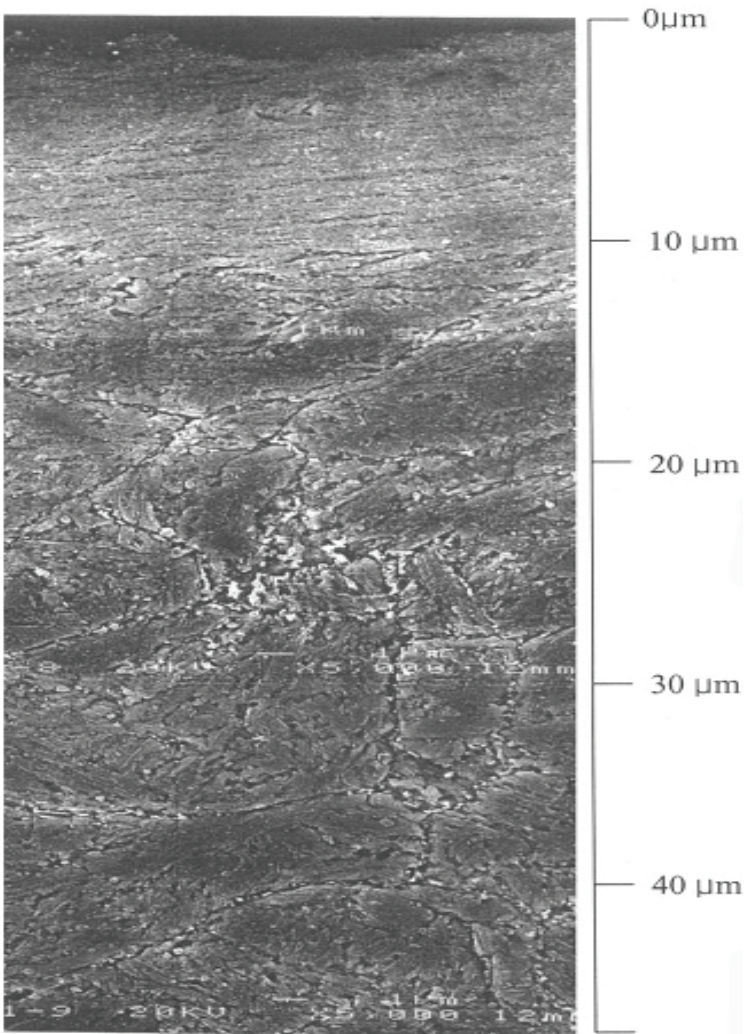


Рис. 2.16. Изменение структуры стали 4X5MФ1С после ультразвуковой поверхностной обработки от поверхности (верх рисунка) в глубину материала

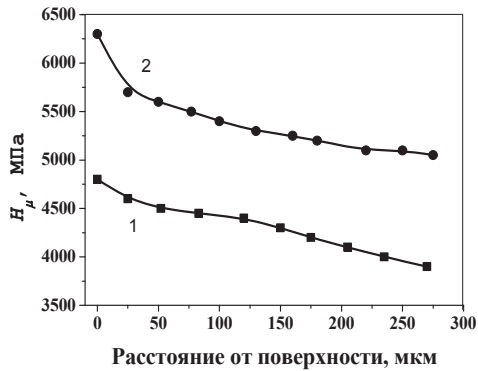


Рис. 2.17. Изменение микротвердости стали 4Х5МФ1С от свободной поверхности в глубину образца: 1 – до УЗО, 2 – после УЗО



Рис. 2.18. Распределение остаточных напряжений от свободной поверхности в глубину образца из стали 4Х5МФ1С: 1 – до УЗО, 2 – после УЗО.

Предел усталостной прочности стали 4Х5МФ1С на базе 10^7 циклов после УЗО увеличивается почти в 2 раза с 650 МПа (до УЗО) до 1150 МПа (рис. 2.20). Методом горячей микротвердости было установлено, что порог термической стабильности полученной после УЗО наноструктуры составляет 450–500⁰С (рис. 2.21). Выше этой температуры размер зерна структуры растет за

счет протекания процесса рекристаллизации, а уровень физико-механических свойств соответственно снижается.

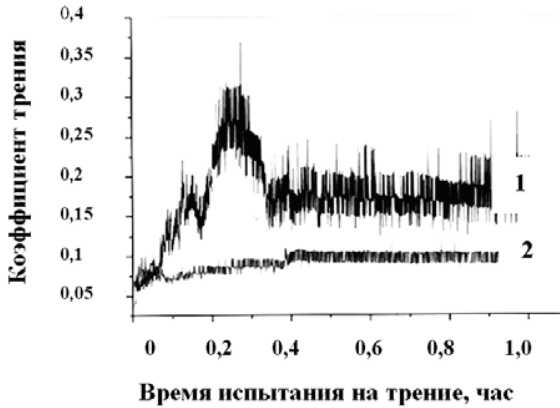


Рис. 2.19. Изменение коэффициента трения стали 4X5MФ1С от времени испытания (1 – до УЗО, 2 – после УЗО)

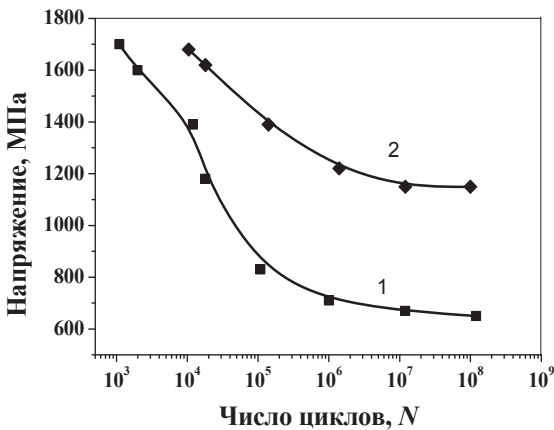


Рис. 2.20. Кривые усталостной прочности стали 4X5MФ1С: 1 – до УЗО, 2 – после УЗО

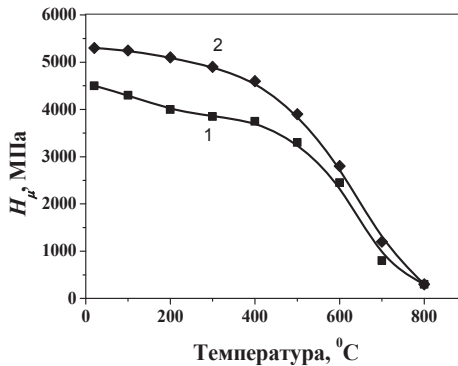


Рис. 2.21. Зависимость микротвердости стали 4X5MФ1С от температуры нагрева: 1 – до УЗО, 2 – после УЗО

2.4. Практическое применение поверхностной упрочняющей ультразвуковой обработки

Во-первых, необходимо отметить исключительные возможности УЗО обрабатывать конструкционные, инструментальные, нержавеющие стали, чугуны, цветные металлы, титановые сплавы и т.п. Во-вторых, технология УЗО позволяет обрабатывать различные конструктивные формы поверхностей (цилиндрические наружные и внутренние, торцовые, конические, шаровые), выступы и радиусные канавки.

Использование технологии УЗО исключает ручной труд, необходимость применения абразивных материалов; упрощает технологический процесс и исключает применение некоторых типов станков (например, шлифовальных); уменьшает объемы внутрицеховой транспортировки деталей; экономит производственные площади, электроэнергию, трудозатраты; снижает необходимые припуски размеров в технологических операциях и открывает новые перспективы в использовании покрытий поверхностей, в том числе и антифрикционных, так как создает идеальную поверхность для пар трения.

В настоящее время УЗО практически опробована и обработана на широком круге реальных промышленных деталей и изделий с различной геометрической формой поверхности – цилиндрической, сферической, винтовой и других более сложных (авиационные турбинные лопатки, штампы и др.) (рис. 2.22).

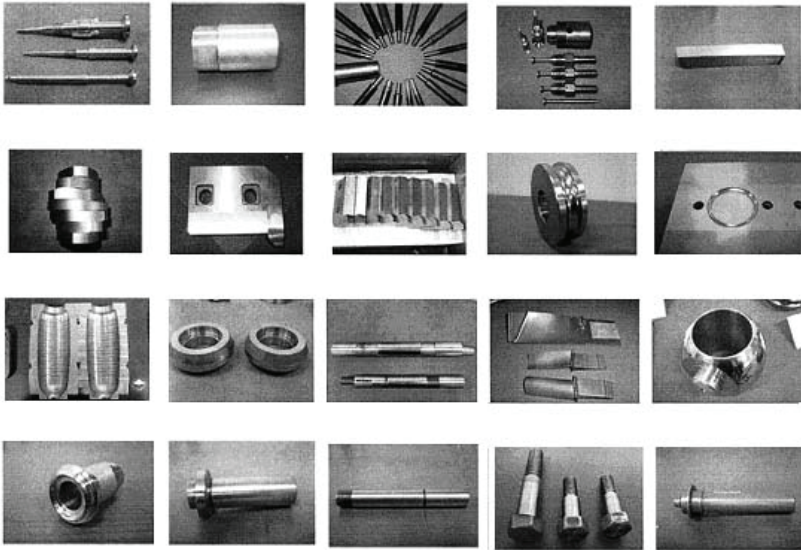


Рис. 2.22. Ассортимент деталей, обработанных УЗО

При этом общие размеры и вес обрабатываемых деталей в ряде случаев достигали весьма значительных величин. Так, например, был успешно обработан вал прокатного стана диаметром 800 мм, с диаметром рабочей части 1500 мм и весом 5200 кг из закаленной стали 4X5MФ1С (рис. 2.23). После УЗО микротвердость поверхности прокатного стана повысилась на 40%, коэффициент трения снизился в 2 раза, а усталостная прочность стали при испытаниях на базе 10^7 циклов повысилась в 1,7 раза.

В технологии производства дисков роторных пил резки горячих стальных заготовок последовательно используются лазерная резка и последующая ультразвуковая упрочняющая поверхностная обработка (рис. 2.24). Повышение качества реза и ресур-

са дисков достигается за счет формирования наноструктуры рабочих режущих поверхностей инструмента.

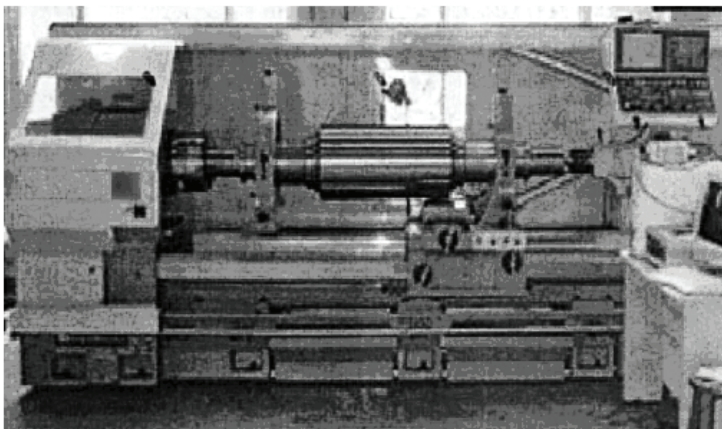


Рис. 2.23. Обработка вала прокатного стана (диаметр 800 мм, диаметр рабочей части 1500 мм, вес 5200 кг) на компьютеризированном УЗО-оборудовании

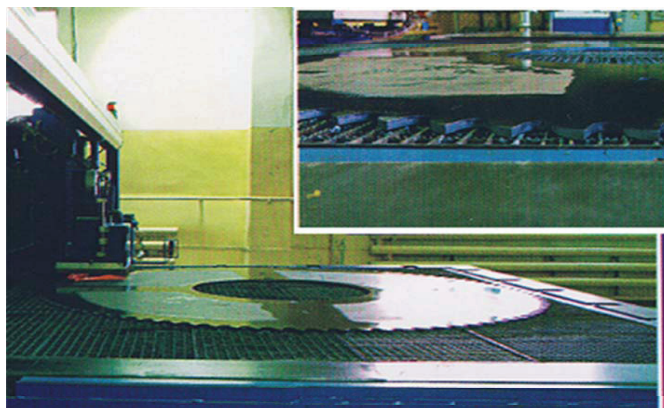


Рис. 2.24. Диски для роторных пил горячей резки металла (диаметр 2500 мм, толщина 12 мм)

Методом УЗО формируется градиентная структура по сечению режущей кромки зубьев дисков с созданием в поверхностных слоях нано- и субмикроструктур, что существенно повышает прочностные и усталостные свойства материала. При этом наблюдается существенный рост прочности, твердости, износостойкости и ресурса работы пильных дисков.

Изготовленные по новой технологии пильные диски роторной пилы РР-2500 для резки горячих стальных заготовок диаметром до 400 мм при скорости подачи 1м/с показали стойкость, в 2 раза превышающую стойкость дисков, использованных ранее.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение наноматериалов и перечислите основные методы их получения.
2. Перечислите составляющие технологического оборудования для УЗО и опишите принцип работы такой установки.
3. В чем состоит различие оптимальных технологических параметров УЗО для Ст3 и стали 40Х? Чем объясняется это различие?
4. Как УЗО влияет на механические свойства материалов?

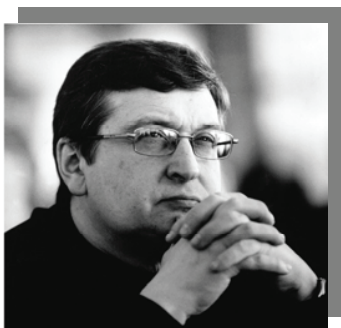
Список литературы

1. Pulumbo G., Erb U., Aust K.T. Triple line disclination effects on mechanical behavior of materials // *Scripta Met. Mater.*, 1990.– Vol.24.– P. 2347–2350.
2. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. II. Механические и физические свойства. // *ФММ*, 2000.– Т. 89, №1.– С. 91–112.
3. Thomas G.J., Siegel R.W., Eastman J.A. Grain boundaries in nanocrystalline Pd: high resolution electron microscopy and image simulation. // *Scripta Metall. Mater.*, 1990.– Vol. 24.– P. 201–206.
4. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007.– 398 с.
5. Юрченко Л.И., Дюпин А.П., Гундеров Д.В., Валиев Р.З. и др. Механические свойства и структура высокопрочных наноструктурированных сплавов никелида титана, подвергнутых РКУП и прокатке. Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. *Электронный журнал*, 2006. – №10.
6. Столяров В.В., Угурчиев У.Х., Трубицына И.Б., Прокошкин С.Д., Прокофьев А.В. Интенсивная электропластическая деформация сплава TiNi. // *ФТВД*, 2006.– № 4. – С. 48-51.
7. Stolyarov V.V. Deformability and nanostructuring of shape memory TiNi alloys during the electroplastic rolling. // *Mater. Sci. Eng. A.*, 2009.– № 503.– P. 18-20.
8. Лесюк Е.А., Алехин В.П. Формирование нано- и субмикроструктур в инструментальных и конструкционных материалах и обеспечение их термической стабильности: монография. – М.: МГИУ, 2009.– 247 с.

Глава 3. НАНОСТРУКТУРИРУЮЩАЯ ФРИКЦИОННАЯ ОБРАБОТКА УГЛЕРОДИСТЫХ И НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ

Макаров А. В.

*Институт машиноведения УрО РАН,
Екатеринбург, Россия*



Макаров Алексей Викторович – доктор технических наук, заведующий лабораторией конструкционного материаловедения Института машиноведения УрО РАН. Профессор кафедры металловедения Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина.

Основные научные интересы связаны с изучением структурных механизмов повышения износостойкости и упрочнения металлических сплавов за счет создания метастабильных и нанокристаллических состояний, разработкой на этой основе эффективных способов термических, деформационных и комбинированных обработок, применением неразрушающих электромагнитных методов для аттестации износостойких и высокопрочных структур, а также для оценки износостойкости и других физико-механических свойств сталей и сплавов.

Разработки использованы в производстве бурового и штампового инструмента, в технологиях лазерного упрочнения быстроизнашивающихся изделий машиностроения.

Автор (соавтор) более 140 статей, монографии, семи изобретений.

Ключевые слова: Фрикционная обработка, нанокристаллические структуры, деформация, поврежденность, разрушение, деформационное динамическое старение мартенсита, микротвердость, износостойкость, коэффициент трения, механические свойства, микроиндентирование.

Основные термины и определения

Поверхностное пластическое деформирование (surface plastic deformation) – деформирование, при котором пластически деформируется только поверхностный слой материала.

Дисклинация (disclination) – линейный дефект кристаллического строения, представляющий собой область упругого искажения кристаллической решетки, связанный с поворотом одной части кристалла относительно другой (граница области незавершенного поворота в кристалле); дисклинации являются носителями ротационных мод пластичности.

Ротационный механизм пластической деформации (rotational deformation mechanism) – механизм пластической деформации, обусловленный движением дисклинационных диполей (диполей клиновых частичных дисклинаций) вдоль границ зерен, в результате которого происходит поворот кристаллической решетки.

Нанокристаллическая структура (nanocrystalline structure) – структура материала, имеющая структурные элементы (кристаллиты) с размерами не более 100 нм и большеугловыми границами.

Поврежденность (damage) – характеристика степени пораженности материала деформационными (эксплуатационными) дефектами.

Деформационное динамическое старение (dynamic strain ageing) – протекающий непосредственно при деформировании процесс, связанный с формированием примесных атмосфер дислокаций в результате взаимодействия между дислокациями и атомами внедрения (углеродом, азотом) и приводящий к изменению структуры и свойств материала.

Изнашивание (wear) – процесс отделения материала с поверхности твердого тела при трении и увеличения его остаточной деформации, проявляющейся в постепенном изменении размеров и формы тела.

Интенсивность изнашивания (wear intensity) – отношение величины линейного или весового износа образца к пути трения. В случае весового износа определяется как $Ih = Q/\rho SL$, где Q – потери массы образца, г; ρ – плотность материала образца, г/см³; S – геометрическая площадь контакта, см²; L – путь трения, см.

Микроиндентирование (microindentation) – вдавливание индентора в исследуемый материал (с записью диаграммы нагружения в координатах нагрузка – перемещение индентора) с нагрузкой не более 2 Н при соответствующей глубине вдавливания не менее 0,2 мкм.

Введение

Выход из строя более 70% изделий машиностроения происходит в результате их поверхностного разрушения при изнашивании, коррозии, воздействии высоких температур и контактных нагрузок. Тонкие поверхностные слои оказывают значительное влияние на развитие пластического течения металлических материалов при различных видах нагружения [1, 2]. В частности, при усталости наиболее интенсивная деформация и зарождение субмикроскопических трещин протекают в приповерхностных слоях глубиной всего несколько микрон или порядка размера зерна [2]. По мере развития технологий и перехода от макромасштабных к микро- и наномасштабным уровням рассмотрения структуры и свойств материалов роль поверхности и поверхностных эффектов многократно возрастает [3].

Согласно современным представлениям, важнейшие физико-механические свойства сплавов могут быть существенно повышены за счет перевода структуры их поверхностного слоя в субмикроструктурное и нанокристаллическое состояние, обеспечивающее эффективное блокирование движения дислокаций границами нанозерен. Наиболее эффективными способами поверхностного наноструктурирования металлических материалов являются различные современные технологии интенсивного поверхностного пластического деформирования (ИППД):

- дробеструйная обработка (shot peening) [4];
- ультразвуковая ударная обработка (ultrasonic machining) колеблющимся инструментом [5, 6];
- обработка падающими под действием силы тяжести или летящими из пневматической пушки шарами [7];
- бомбардировка стальными частицами в сильном воздушном потоке [8];
- механическая обработка при особых режимах резания (machining) [9] и сверления (drilling) [10];
- поверхностная механическая обработка SMAT (surface mechanical attrition treatment), предусматривающая ультразвуковую обработку поверхности шариками в вакууме [11];
- фрикционные обработки [12–14] и другие методы.

В настоящей главе рассмотрены материаловедческие и некоторые технологические аспекты фрикционной обработки в условиях трения скольжения, исключающие заметный нагрев поверхности [15–21]. Обработка может проводиться скользящими инденторами различной формы из твердых материалов (твердый сплав, Al_2O_3 , инструментальные стали и др.) или закрепленными абразивными частицами (рис. 3.1).

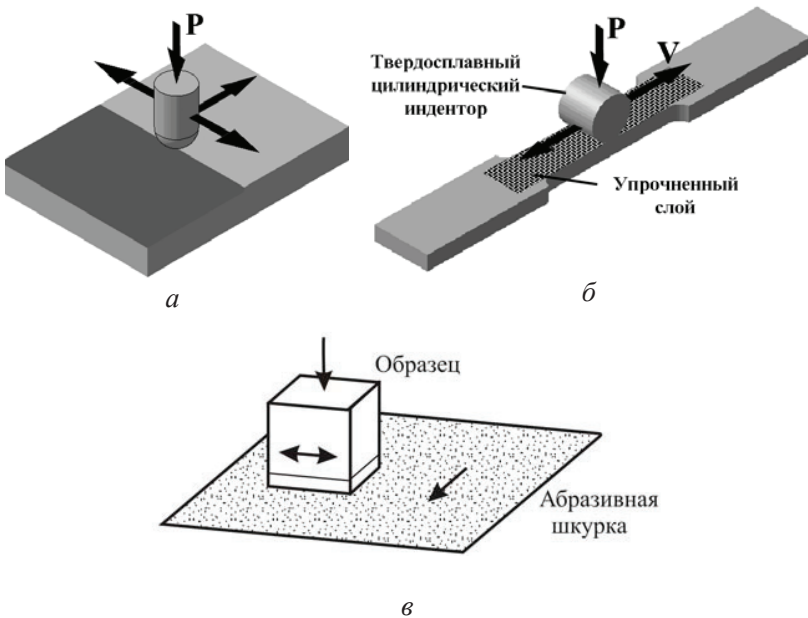


Рис. 3.1. Схемы фрикционной обработки полусферическим (а) и цилиндрическим (б) инденторами и закрепленным абразивом (в)

Рассматриваемая фрикционная обработка (ФО) отличается от других видов фрикционно-упрочняющих обработок, связанных со значительным нагревом или целенаправленным изменением химического состава поверхности, таких как:

- скоростные фрикционные обработки (со скоростями скольжения 40–80 м/с) быстровращающимся диском или

силовым точением [22], при которых упрочнение достигается в результате интенсивного фрикционного нагрева поверхностных слоев выше температуры фазовых превращений и последующей закалки при быстром охлаждении за счет теплоотвода вглубь детали или подачи в зону трения смазочно-охлаждающей жидкости;

- интенсивная пластическая деформация трением (ИПДТ) в условиях значительного (773 К) фрикционного нагрева за счет энергии трения между контактирующими поверхностями цилиндрического образца, вращающегося со скоростью 6000 об/мин, и прижимаемых к нему пластин из твердого сплава (контртела); ИПДТ приводит к наноструктурированию поверхности образцов армко-железа в условиях развития динамической рекристаллизации [13, 14];
- финишная антифрикционная безабразивная обработка (ФАБО) и ударно-фрикционные обработки металлическими щетками, в результате которых на поверхности трения деталей наносятся металлические покрытия и изменяется состояние поверхностного слоя основы, что приводит к улучшению их триботехнических характеристик [23–25];
- комбинированное фрикционно-электрическое модифицирование, включающее наряду с пластическим деформированием поверхности ее модифицирование дисульфидом молибдена, графитом, медью, бронзой в смеси с поверхностно-активным веществом [26].

Настоящая глава посвящена комплексному анализу влияния ФО инденторами из твердых материалов на структуру, химический и фазовый состав, микротвердость, сопротивление термическому разупрочнению при нагреве, износостойкость при трении в парах металл–абразив и металл–металл, механические характеристики сплавов железа с содержанием углерода 0,04–1,35 мас.% и низколегированных сталей. Рассмотрены закономерности накопления деформации и возникновения поврежденности в металле при ФО. Показаны перспективы применения ФО в современных технологиях производства изделий машиностроения.

Известные способы упрочняющей механической обработки стальных изделий (алмазное выглаживание, обкатка и др.) ис-

пользуются обычно в качестве финишной операции после стандартной термообработки, включающей нормализацию или улучшение. В настоящей главе особое внимание уделяется фрикционной обработке закаленных неотпущенных сталей, что дает возможность в максимальной мере использовать положительное влияние деформационного динамического старения тетрагонального мартенсита для повышения физико-механических свойств стальных поверхностей. Повышенный интерес к деформационной обработке неотпущенного (тетрагонального) мартенсита связан с развитием современных упрочняющих технологий (лазерной, электронно-лучевой, плазменной и др.), позволяющих на практике использовать закаленные неотпущенные структуры.

3.1. Наноструктурирование сплавов железа при фрикционной обработке в условиях трения скольжения

В экспериментальных работах Д. Ригни, М. Хейльманна, З. Янга, Л.Г. Коршунова и других исследователей было обнаружено, что тонкие (≤ 10 мкм) слои металла, примыкающие непосредственно к поверхности трения и, следовательно, претерпевшие наибольшую пластическую деформацию, имеют ультрадисперсное (нанокристаллическое) строение [27–29]. Нанокристаллические структуры (НКС) обнаружены на поверхностях трения не только пластичных материалов (медь [27], никель [30], кобальт [31], аустенитные стали [29]), но и таких твердых (HRC > 60) и хрупких материалов, как термоупрочненные высокоуглеродистые нелегированные и легированные инструментальные стали, подвергнутые фрикционному нагружению в отсутствие заметного влияния теплового фактора [31–35].

Возникновение НКС трения свидетельствует о том, что в условиях фрикционного воздействия пластическая деформация тонкого поверхностного слоя металлических материалов осуществляется чаще всего ротационным механизмом – посредством относительных разворотов фрагментов НКС преимущественно вокруг одной оси, перпендикулярной направлению трения и параллельной поверхности трения [27]. Механизм ротационной пластичности, связанный с возможностью проскальзывания

ультрадисперсных фрагментов относительно друг друга, позволяет реализовывать в поверхностных слоях трущихся тел чрезвычайно большие пластические деформации [36, 37].

В развитии ротационной пластичности определяющую роль играет дисклинационная природа возникающих в процессе трения структур [38], процессы зарождения и подвижности частичных дисклинаций, образованных на стыках субзерен и фрагментов, коллективные эффекты в системах дисклинаций [36, 39]. В частности, движение частичных дисклинаций, приводящее к относительным ротациям нанозерен, связано с поглощением или эмиссией решеточных дислокаций дисклинациями [36]. Создана модель дисклинационного диполя (диполя клиновых частичных дисклинаций), основанная на перестройке дислокационной структуры при развитии интенсивной пластической деформации [39]. Создание дисклинационных моделей пластической деформации позволяет в явном виде учитывать температурный фактор, скорость деформации, наличие концентраторов напряжений [36].

Формирование НКС на поверхности трения металлических материалов происходит естественным путем и обусловлено спецификой напряженного состояния, возникающего в зоне фрикционного контакта [31, 40, 41]. Ввиду наличия неровностей на поверхности твердых тел их контакт осуществляется на отдельных элементарных площадках – пятнах касания. Примыкающие к пятнам касания микрообъемы материала испытывают упруго-пластическую деформацию (рис. 3.2). Каждая отдельная движущаяся твердая микронеровность формирует в поверхностном слое сопряженного тела две зоны напряжений – зону сжимающих (1) и зону растягивающих (2) напряжений (рис. 3.3).

Металл 1-й зоны деформируется в условиях сдвига под давлением, подобно тому, как это происходит, например, в наковальнях Бриджмена. Л.Г. Коршуновым показано, что контактные сжимающие напряжения приблизительно равны микротвердости на поверхностях трения металлических материалов и для сплавов железа и сталей составляют $5,0 \div 13,0$ ГПа [41]. Столь высокие сжимающие напряжения препятствуют возникновению и развитию микротрещин. Это создает условия для реализации в слое толщиной 1–10 мкм экстремально больших величин пластической деформации, достижимых лишь за счет активизации в мате-

риале ротационных механизмов пластичности, которые и обуславливают в конечном итоге формирование НКС трения.

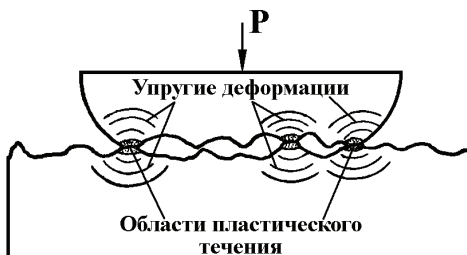


Рис. 3.2. Локальный характер упруго-пластической деформации в области фактического контакта при трении скольжения

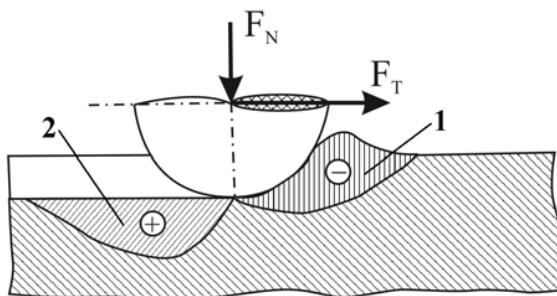


Рис. 3.3. Напряженное состояние, создаваемое скользящей твердой микронеровностью в сопряженном материале [42]

Рассмотрим последовательный процесс формирования НКС при фрикционной обработке высокоуглеродистой кремнистой стали 80С4 с исходной структурой пластинчатого (линзовидного) мартенсита (рис. 3.4). ФО проводилась при сканировании поверхности стали полусферическим индентором из твердого сплава ВК-8 при нагрузке 980 Н и средней скорости скольжения 0,026 м/с в безокислительной среде газообразного азота (рис. 3.5).

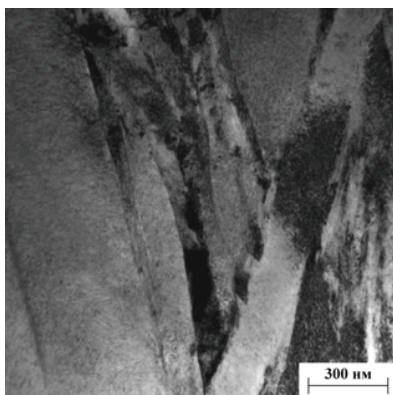


Рис. 3.4. Пластинчатый мартенсит в стали 80C4 (0,85%С; 4,20%Si) после закалки от 870°С в воде и обработки холодом при -196°С

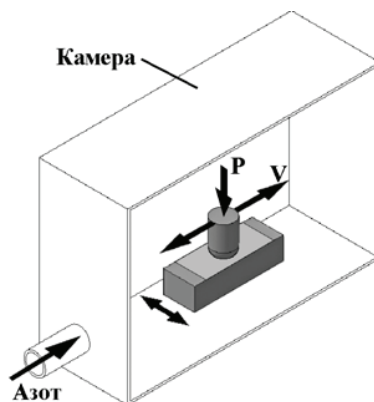


Рис. 3.5. Схема фрикционной обработки сферическим индентором в безокислительной среде

Применение безокислительной среды обработки (азот, аргон) предотвращает насыщение кислородом и охрупчивание поверхностного слоя металлических материалов [31, 43–45], обеспечивая накопление максимальных степеней пластической деформации. Активное насыщение кислородом поверхностного слоя при фрикционном нагружении в воздушной среде обусловлено высокой дефектностью возникающих НКС (большая плотность дислокаций, сильно развитая система границ фрагментов), а также действием ротационного механизма пластической деформации, способствующего ускоренной транспортировке атомов (ионов) кислорода с контактной поверхности в объем материала. Косвенным подтверждением обоснованности проведения ФО в безокислительной среде является тот факт, что современная технология наноструктурирования поверхностных слоев материалов методом SMAT предусматривает длительную (40–60 мин) ультразвуковую ударную обработку шариками в безокислительной среде (вакууме) [11]. В работах [13, 14] при проведении скоростной обработки трением армко-железа также применялась безокислительная среда (аргон).

Просвечивающая электронная микроскопия позволяет проследить эволюцию структуры тонкого поверхностного слоя закаленной стали 80С4 при фрикционной обработке (рис. 3.6, 3.7).

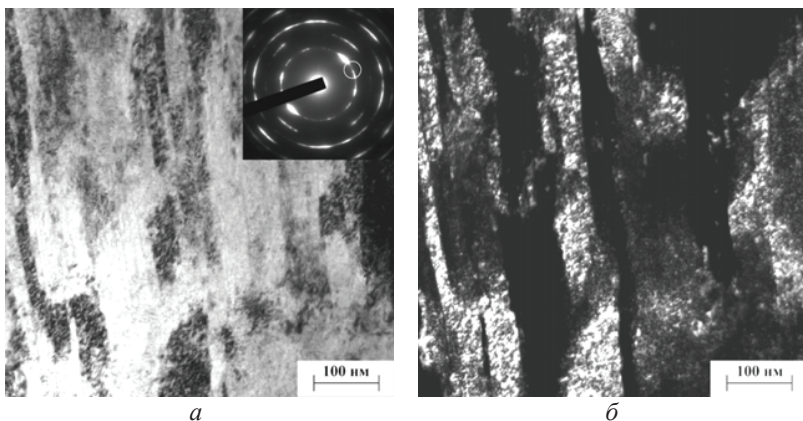


Рис. 3.6. Фрагментация мартенситной структуры в ходе процессов скольжения и двойникования на начальных стадиях деформирования поверхностного слоя закаленной стали 80С4 при фрикционной обработке: *б* – темнопольное изображение в рефлексе $(110)_a$

На начальных стадиях деформации, осуществляемой в материале скольжением и двойникованием, наблюдается фрагментация мартенситных кристаллов (см. рис. 3.6). На определенном этапе интенсивного деформирования, происходящего в условиях сдвига под давлением, указанные механизмы пластичности в значительной мере исчерпывают себя. Дальнейшая деформация материала поверхностного слоя связана уже преимущественно с относительными ротациями его структурных элементов (фрагментов), которыми являются ячейки развитой дислокационной структуры, а также микрообъемы металла, ограниченные пересекающимися деформационными двойниками [40].

Рассматриваемые развороты требуют более высокого уровня внешних напряжений. На начальном этапе ротаций границы фрагментов (пока, в основном, малоугловые) представляют собой весьма сложные дислокационные скопления, имеющие значи-

тельную ширину (см. рис. 3.7, *a*). В ходе дальнейших ротаций фрагментов их дислокационные границы постепенно преобразуются в тонкие большеугловые границы (см. рис. 3.7, *б-г*), образованные частичными дисклинациями [36].

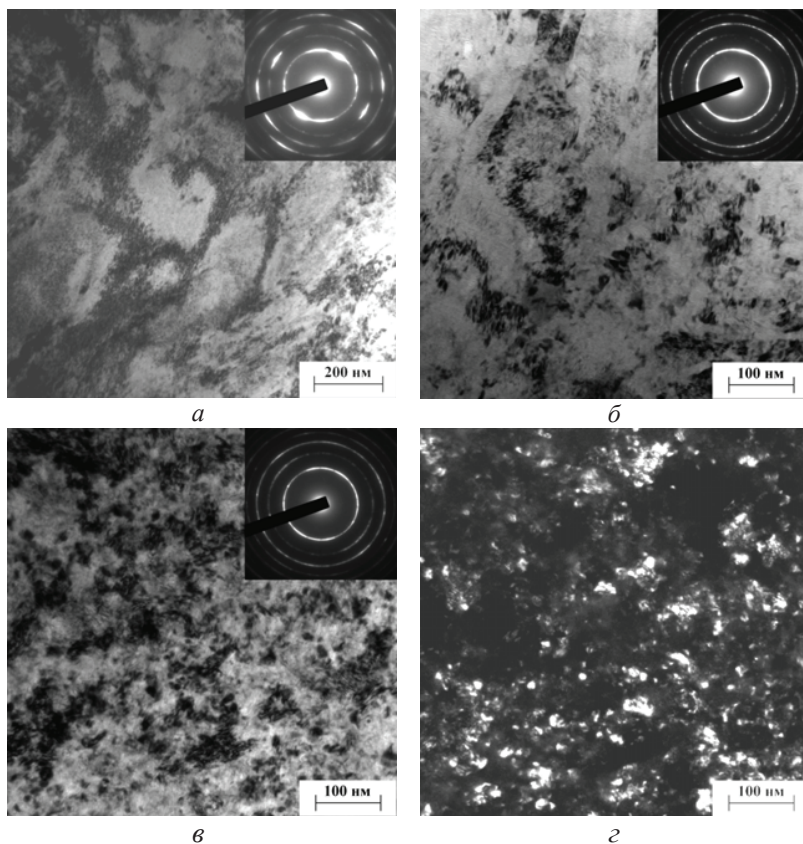


Рис. 3.7. Начальные стадии ротационной деформации и формирования границ фрагментов в условиях фрикционного воздействия (*a*), ультрадисперсные (*б*) и нанокристаллические (*в*, *г*) структуры в поверхностном слое закаленной стали 80С4, подвергнутой фрикционной обработке: *г* – темнопольное изображение в рефлексе $(110)_\alpha$

Происходит значительное уменьшение и выравнивание по размеру фрагментов сформировавшейся ультрадисперсной структуры трения. Вид микроэлектроннограмм, имеющих форму почти сплошных колец Дебая (см. рис. 3.7, в), указывает на сильную разориентировку отдельных кристаллов (фрагментов). На темнопольных изображениях в участках колец $(110)_\alpha$ видно (см. рис. 3.7, з), что размер кристаллитов α -мартенсита не превышает 20–50 нм. Это позволяет отнести рассматриваемые структуры к нанокристаллическим.

3.2. Влияние технологических параметров фрикционной обработки на накопление пластической деформации и поврежденность поверхностных слоев

Для анализа различных процессов объемного и поверхностного интенсивного пластического деформирования металлических материалов могут успешно применяться методы конечно-элементного моделирования [46, 47]. Исследование напряженно-деформированного состояния (НДС) поверхностного слоя образца отожженной стали 20, подвергнутой ФО скользящим цилиндрическим индентором, с использованием созданной математической модели процесса ФО (рис. 3.8) показывает [19, 48], что максимальная деформация накапливается непосредственно на поверхности образца и после 600 ходов индентора составляет $\varepsilon_{eff} = 8,7$ (рис. 3.9). Интенсивное снижение величины накопленной деформации происходит в тонком поверхностном слое глубиной ~ 10 мкм, а при дальнейшем удалении от поверхности уменьшение деформации носит существенно более плавный характер.

Из рис. 3.9 следует, что распределение величины накопленной деформации по глубине поверхностного слоя стали после фрикционной обработки хорошо согласуется с распределением микротвердости и плотности дислокаций, определенной с использованием рентгеноструктурного анализа [19].

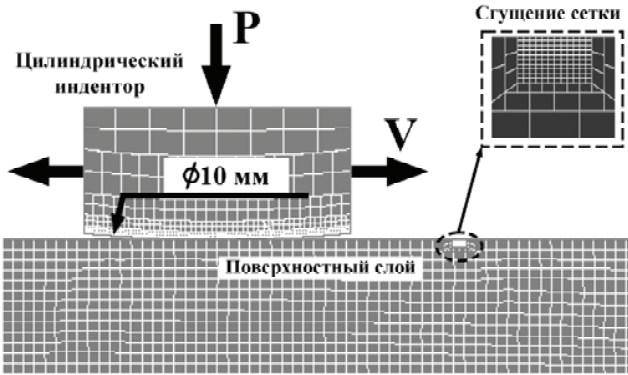


Рис. 3.8. Конечно-элементная модель процесса фрикционной обработки стальной поверхности цилиндрическим индентором (с минимальной высотой конечных элементов сетки 2,5 мкм)

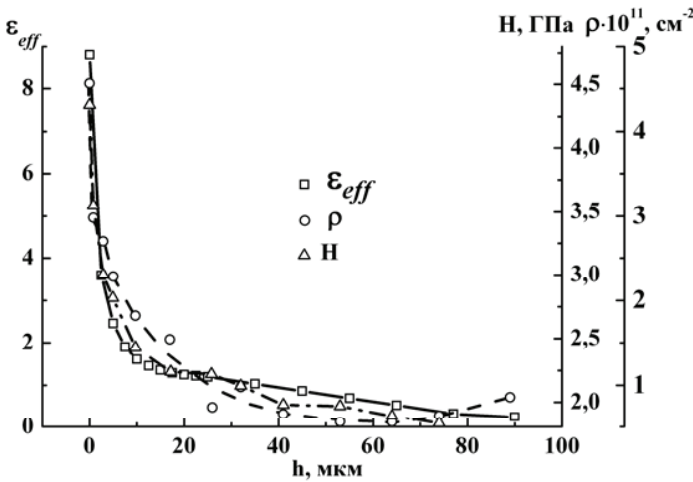


Рис. 3.9. Распределение величины накопленной эффективной степени деформации ϵ_{eff} , микротвердости H и плотности дислокаций ρ по глубине поверхностного слоя h образца отожженной стали 20 после фрикционной обработки с количеством ходов индентора $N = 600$ и коэффициентом трения $f = 0,6$

При этом установленный характер изменения расчетной степени деформации и экспериментальных величин (микротвердости и дефектности кристаллического строения), которые отражают реальный процесс деформирования, близок к экспоненциальному закону, установленному в работах [27, 49] для распределения деформаций в поверхностном слое металлических материалов подвергнутого фрикционному воздействию в условиях трения скольжения.

Как показывает рис. 3.10, величина накопленной деформации на различной глубине от поверхности образца возрастает при увеличении количества ходов индентора с наиболее интенсивным ростом на первых 50 циклах фрикционного нагружения.

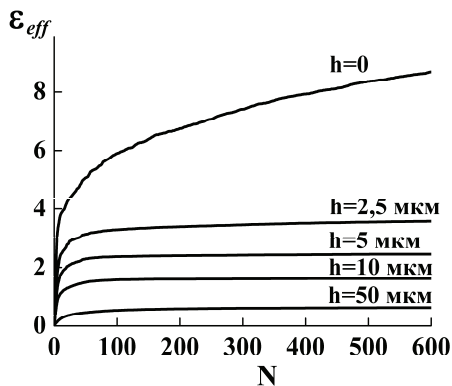


Рис. 3.10. Величина накопленной деформации ϵ_{eff} на различной глубине h от поверхности образца отожженной стали 20 в зависимости от количества ходов индентора N при фрикционной обработке с коэффициентом трения $f = 0,6$

Важно отметить, что данные результаты получены для конкретных параметров фрикционной обработки (нагрузка, диаметр индентора, коэффициент трения). Очевидно, что изменение указанных параметров обработки будет влиять на НДС, прочность и глубину поверхностных слоев. Представленные на рис. 3.11 результаты расчетов, выполненных с различными коэффициентами трения, свидетельствуют о сильном влиянии трения на процесс ФО. Видно, что величина накопленной максимальной деформации на поверхности образца ϵ_{eff} возрастает от 0,5 до 8,7 по мере увеличения коэффициента трения при ФО от 0,1 до 0,6.

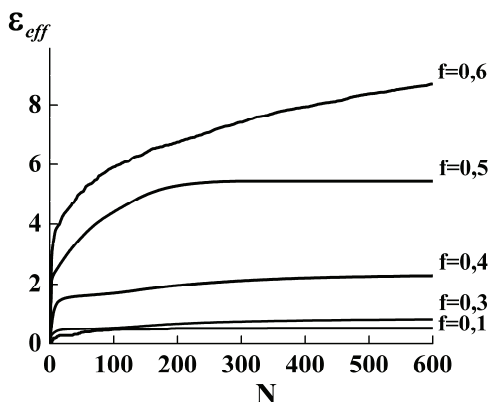


Рис. 3.11. Величина накопленной максимальной степени деформации ε_{eff} на поверхности отожженной стали 20 в зависимости от количества ходов индентора N и коэффициента трения f при фрикционной обработке

Рис. 3.12 характеризует соотношение различных компонент тензора деформаций, а также напряженное состояние на поверхности металла при воздействии цилиндрическим индентором [48]. Видно, что интенсивное накопление пластической деформации происходит в зоне непосредственного фрикционного контакта индентора с обрабатываемым материалом (зона II). При этом, как показало математическое моделирование НДС поверхности образца, наибольший вклад в величину накопленной пластической деформации вносит сдвиговая компонента ε_{xy} ($\varepsilon_{xy} = 1,06$), превышающая в несколько раз линейные деформации $\varepsilon_{xx} = -0,33$ и $\varepsilon_{yy} = 0,33$ (см. рис. 3.12, б). Величина сдвиговой компоненты деформации ε_{xy} , а следовательно и накопленной в условиях фрикционного нагружения деформации ε_{eff} , зависит от коэффициента трения. Это подтверждается данными рис. 3.11, свидетельствующими о сильном влиянии коэффициента трения на эффективность накопления деформации при фрикционной обработке. Как следует из рис. 3.12, в, в зоне перед движущимся индентором I и в зоне фрикционного контакта II возникают значительные сжимающие напряжения, а в зоне после индентора III – растягивающие напряжения.

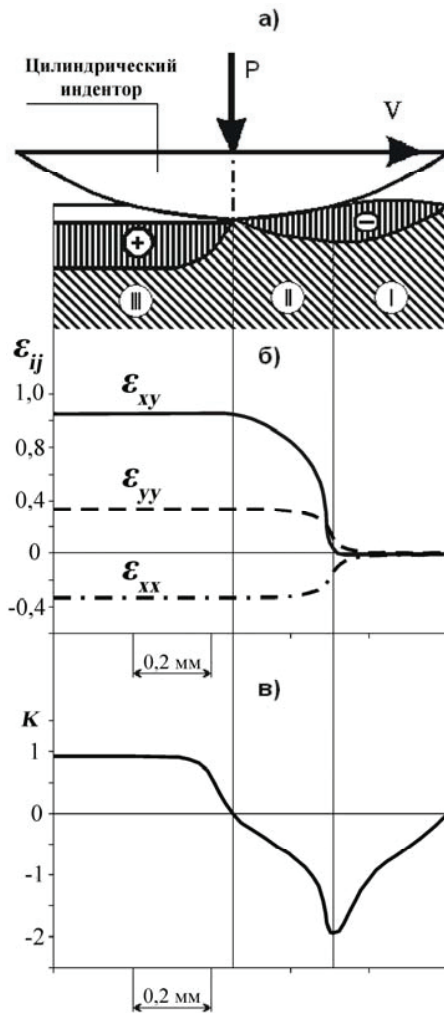


Рис. 3.12. Схема взаимодействия скользящего цилиндрического индентора со стальной поверхностью (а), линейные ϵ_{xx} , ϵ_{yy} и сдвиговая ϵ_{xy} компоненты тензора деформаций (б) и показатель напряженного состояния K (в) на поверхности образца отожженной стали 20 при единичном проходе индентора: I – зона перед индентором, II – зона фрикционного контакта, III – зона после индентора

Рассмотренные результаты математического моделирования процесса деформирования металла скользящим цилиндрическим индентором (макроскопический масштабный уровень) хорошо согласуются с известными представлениями И.В. Крагельского [42], согласно которым в зоне фрикционного металлического контакта перед фронтом движущейся твердой микронеровности, внедренной в поверхность контртела (микроскопический масштабный уровень), создается зона сжимающих напряжений (см. рис. 3.3), в которой материал подвергается интенсивной пластической деформации в условиях близких к сдвигу под давлением.

Известно, что интенсивное деформирование сдвигом приводит к наноструктурированию металлических материалов не только при кручении под высоким давлением [50], но и при других процессах интенсивной пластической деформации, например, при равноканальном угловом прессовании (РКУП) [51]. Другим важнейшим условием формирования НКС в металлах является неомогенная деформация с наличием резкого градиента [52].

Согласно результатам моделирования (см. рис. 3.9, 3.12), ФО обеспечивает значительный уровень сдвиговых деформаций с резким градиентом по глубине поверхностного слоя низкоуглеродистой стали. Это создает теоретические предпосылки для формирования в процессе ФО высокодисперсного (вплоть до нанокристаллического) структурного состояния в поверхностном слое образца.

И действительно для рассматриваемых условий ФО данной стали (при $N = 600$ ходов индентора и коэффициенте трения $f = 0,6$) [19] электронно-микроскопическими методами выявляется диспергирование ферритной и перлитной составляющих структуры поверхностного слоя до субмикроструктурного и нанокристаллического состояний (рис. 3.13, 3.14).

Важно отметить, что при моделировании процесса фрикционной обработки не учитывается тот факт, что реальный процесс накопления деформации ограничивается разрушением поверхности при трении (изнашиванием материала). Поэтому рассчитанная для данных условий нагружения максимальная степень деформации (см. рис. 3.9–3.11) может на практике не достигаться.

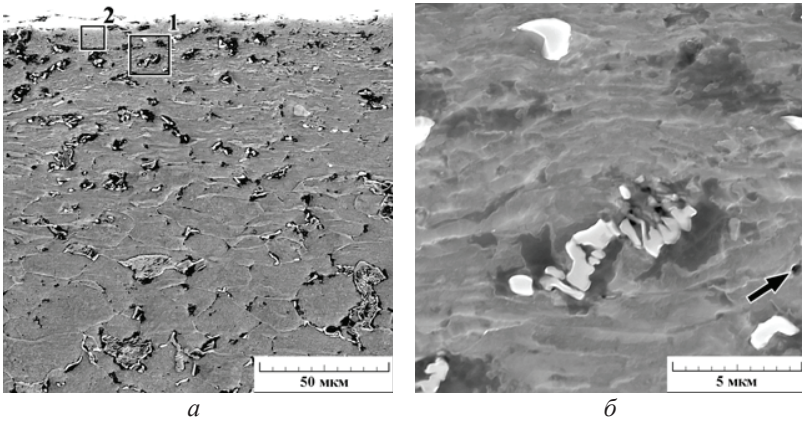


Рис. 3.13. Микроструктура отожженной стали 20 после фрикционной обработки твердосплавным цилиндрическим индентором (электронная сканирующая микроскопия, поперечный шлиф):

a – общий вид поверхностного слоя; *б* – участок около перлитной колонии, обозначенный рамкой 1; *в* – участок вблизи поверхности, обозначенный рамкой 2. Стрелками указаны субмикropоры

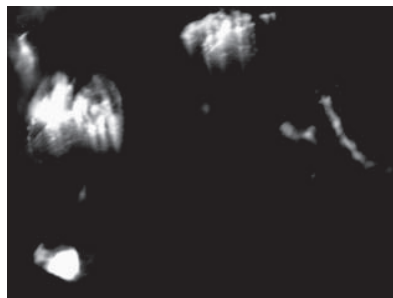
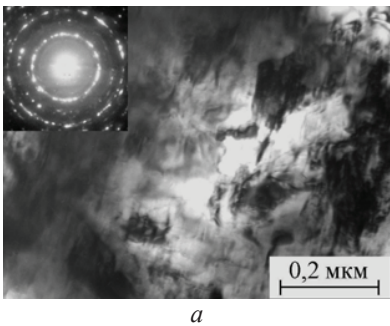
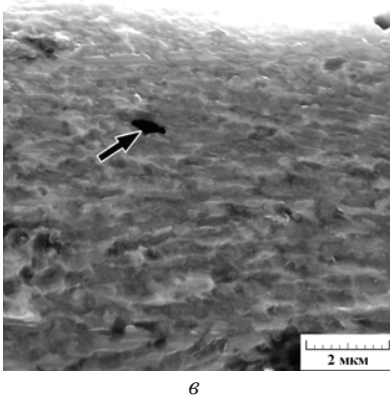


Рис. 3.14. Тонкая структура поверхностного слоя стали 20 после ФО: *б* – темнопольное изображение в рефлексе α -фазы

В сильнодеформированном фрикционным воздействием тонком поверхностном слое сплавов могут возникать изолированные субмикропоры размером до 1 мкм (см. рис. 3.13, б, в; 3.15; 3.16). Субмикропоры в пластичных материалах образуются в процессе затупления субмикротрещин, возникающих в деформируемом металле при блокировке движущихся дислокаций барьерами (включениями, границами зерен, линиями скольжения и др.) [53].

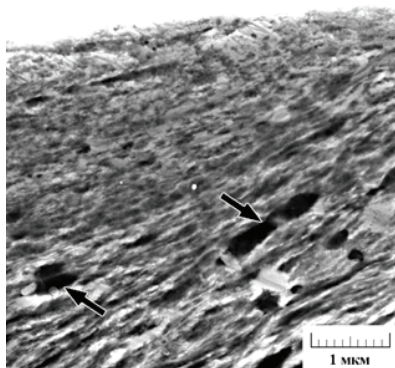
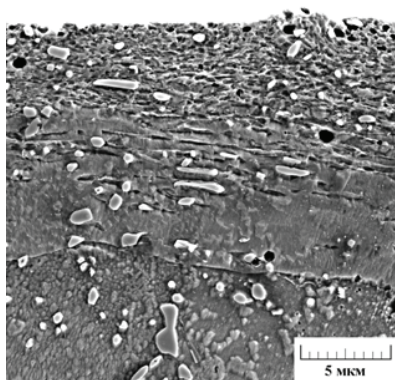
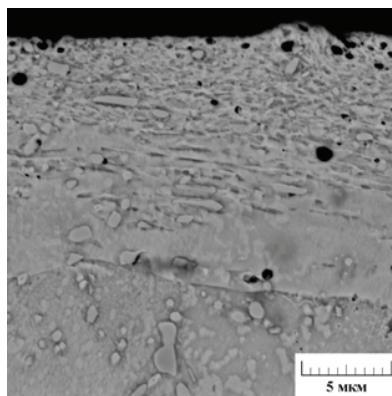


Рис. 3.15. Субмикропоры в поверхностном слое закаленной лазером стали 20, подвергнутой фрикционной обработке индентором из Al_2O_3 (электронная сканирующая микроскопия, поперечный шлиф)



a



б

Рис. 3.16. Структура во вторичных (*a*) и отраженных (*б*) электронах поверхностного слоя отожженной стали 20X13 после алмазного выглаживания (электронная сканирующая микроскопия, поперечный шлиф)

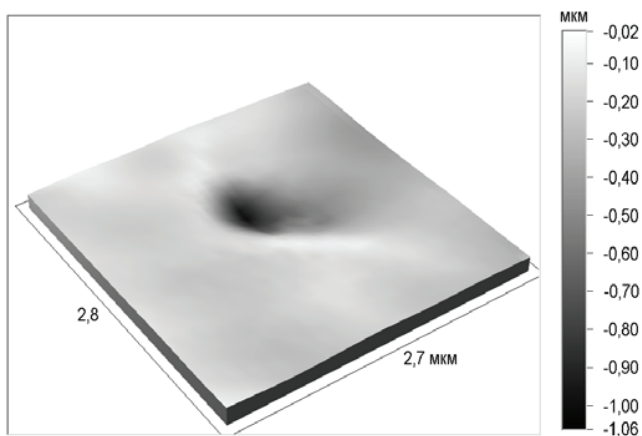
Обычно микропоры деформационного происхождения в металлических материалах выявляют при фрактографическом исследовании изломов [54]. Рис. 3.13, б, в; 3.15; 3.16 свидетельствуют, что микронесплошности в деформированной поверхности в поверхностном слое могут успешно наблюдаться на поперечных шлифах с финишной полировкой на коллоидном кремнии дисперсностью 50 нм [55, 56].

Однозначное доказательство того, что темные участки, выявляемые сканирующим микроскопом при съемке во вторичных электронах (см. 3.13, б, в; 3.15; 3.16, а), являются именно субмикропорами (а, например, не включениями), дает съемка в отраженных электронах (рис. 3.16, б), применяемая для выявления несплошностей металла [55, 56]. С помощью электронного сканирующего микроскопа высокого разрешения с автоэмиссионным катодом Шоттки выявляются даже чрезвычайно мелкие субмикропоры размером ~100 нм (см. рис. 3.16, б). Для анализа формы и размеров субмикропор может быть также использован метод трехмерной оптической профилометрии (рис. 3.17) [55].

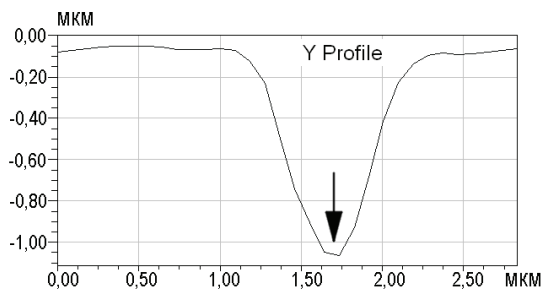
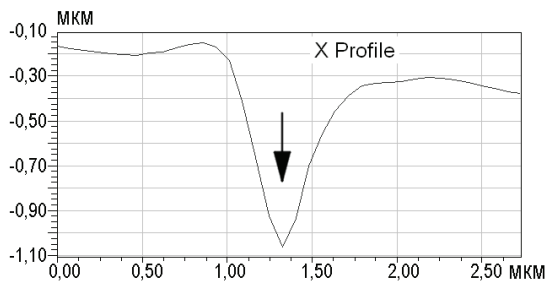
Стрелками на рис. 3.17, б показаны участки профиля одной из крупных субмикропор (см. рис. 3.17, а) при пересечении ее секущими линиями.

По мере продвижения индентора (см. рис. 3.12) и его отдельных микронеровностей (см. рис. 3.3) металл, деформированный в условиях сдвига под давлением, попадает в зону внешних растягивающих напряжений. Согласно [57], НКС в металлах при ИПД возникают только в зонах сдвига (сжатия), а в зонах растяжения образуются нанопоры.

Растягивающие напряжения вызывают также образование микротрещин в приповерхностном слое контртела. В частности, на образцах отожженной стали 20 после 600 проходов индентора на сформированной выглаженной поверхности с шероховатостью $R_a = 76\text{--}124$ нм наблюдаются отдельные микротрещины усталостного характера (малоцикловая фрикционная усталость) (рис. 3.18).



a



б

Рис. 3.17. Трехмерное изображение (*a*) и профили сечения (*б*) субмикроропы на поперечном шлифе образца отожженной стали 20X13 после алмазного выглаживания (оптический профилометр)

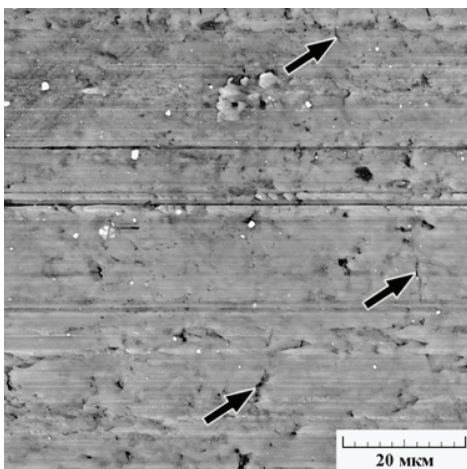


Рис. 3.18. Микротрещины (указаны стрелками) на поверхности отожженной стали 20, подвергнутой ФО цилиндрическим твердо-сплавным индентором на воздухе (электронная скаанирующая микроскопия)

Процесс эволюционного накопления микроповрежденности (микродефектов в виде микропор и микротрещин) в механике описывается феноменологическими коммутативными моделями (например, [58–60]). Основным концептуальным и расчетным параметром большинства моделей является величина поврежденности ω , которая перед деформированием принимается $\omega = 0$, а к моменту возникновения разрушающей трещины принимает значение $\omega = 1$. Промежуточные значения ω характеризуют уровень пораженности металла деформационными микродефектами. Уровень поврежденности $\omega < 0,7$ считается допустимым для изделий, к которым предъявляются требования по минимальному уровню пластических свойств и трещиностойкости [61].

Для оценки возможности разрушения поверхности отожженной стали 20 при ФО могут быть использованы представленные на рис. 3.19 результаты расчета поврежденности ω [19, 48], выполненные на основе подходов, развиваемых в ИМАШ УрО РАН под руководством С.В. Смирнова [54].

Видно, что поврежденность $\omega = 1$, соответствующая возникновению разрушающей трещины, достигается непосредственно на поверхности ($h = 0$) при количестве ходов индентора $N = 50$, а на глубине $h = 2,5$ мкм – при $N = 320$. Полученный расчетный результат подтверждается экспериментально наличием отдель-

ных микротрещин на поверхности исследуемой стали после $N = 600$ ходов индентора (см. рис. 3.18). В слоях большей глубины ($h \geq 5$ мкм) величина поврежденности не превышает $\omega = 0,7$ (см. рис. 3.19).

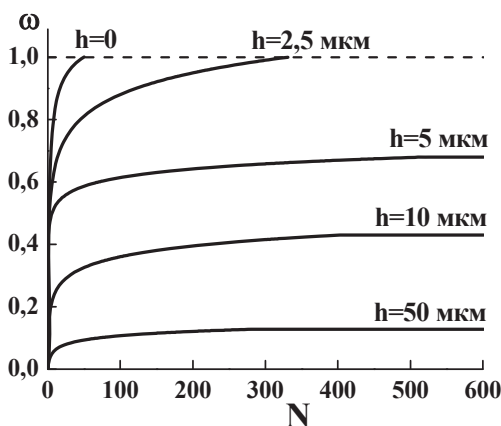


Рис. 3.19. Поврежденность металла ω на различной глубине h от поверхности образца отожженной стали 20 после фрикционной обработки цилиндрическим индентором с коэффициентом трения $f = 0,6$ в зависимости от количества ходов индентора N

Таким образом, при проведении фрикционной обработки необходимо учитывать не только достижение максимальных накопленных деформаций в возможно более глубоком поверхностном слое за счет увеличения числа циклов фрикционного нагружения и коэффициента трения (сдвиговой компоненты деформации) (см. рис. 3.9–3.12), но также и обусловленную деформационной обработкой поврежденность металла (см. рис. 3.19).

Сравнительный анализ рис. 3.10 и 3.19 показывает, что до начала разрушения (когда поврежденность принимает значение $\omega = 1$) непосредственно на поверхности низкоуглеродистой стали при фрикционной обработке может быть накоплена максимальная деформация $\varepsilon_{eff} = 5,1$. Следовательно, описание реального процесса фрикционной обработки математической моделью (см.

рис. 3.8) ограничено достижением на поверхности стали указанной степени деформации $\varepsilon_{eff} = 5,1$. Дальнейшее накопление деформации происходит при наличии мелких поверхностных трещин, которые могут получить развитие и привести к разрушению дефектного поверхностного слоя, препятствуя тем самым контролируемому накоплению деформации.

Установленная расчетным путем для случая фрикционной обработки без разрушения стальной поверхности степень деформации $\varepsilon_{eff} = 5,1$ сопоставима с деформациями, реализуемыми при обработке методом РКУП [51], а также согласуется с оценками [40], согласно которым разрушение металлической поверхности и отделение от нее наиболее деформированных микрообъемов металла в виде продуктов изнашивания под действием растягивающих контактных напряжений часто ограничивают накопление пластической деформации в поверхностном слое трущихся тел до величин не более $\varepsilon_{eff} = 5-6$.

Исследование процесса фрикционной обработки методами конечно-элементного математического моделирования с последующим расчетом поврежденности металла позволяет обоснованно выбирать форму индентора, параметры силового воздействия (нагрузка, количество циклов нагружения, коэффициент трения), оценивать степень деформации, реализуемую в поверхностном слое определенной глубины, а также прогнозировать начало разрушения материала и накопление в нем деформационных микродефектов при проведении фрикционной обработки.

3.3. Изменение химического состава поверхностных слоев при фрикционной обработке

В результате фрикционного воздействия химический состав приповерхностных слоев может существенно изменяться за счет влияния материала контртела [62], окружающей среды [36], а также перераспределения химических элементов в активном поверхностном слое с резким градиентом величины пластической деформации [63]. В частности, может происходить диффузия углерода из подповерхностных слоев стали к границе фрикционного контакта [64].

После фрикционной обработки индентором из микролита Al_2O_3 низкоуглеродистых сплавов железа энергодисперсионный рентгеноспектральный анализ достаточно крупных (220×220 мкм) участков поверхности выявляет наличие небольших количеств (0,2–0,4 мас.%) алюминия [18]. Это обусловлено наличием на поверхности трения отдельных частиц размерами не более 2 мкм (указано стрелкой 1 на рис. 3.20, *a*) с повышенным содержанием алюминия и кислорода (рис. 3.20, *б, в*), что свидетельствует о переносе на поверхность трения небольших количеств материала индентора (Al_2O_3).

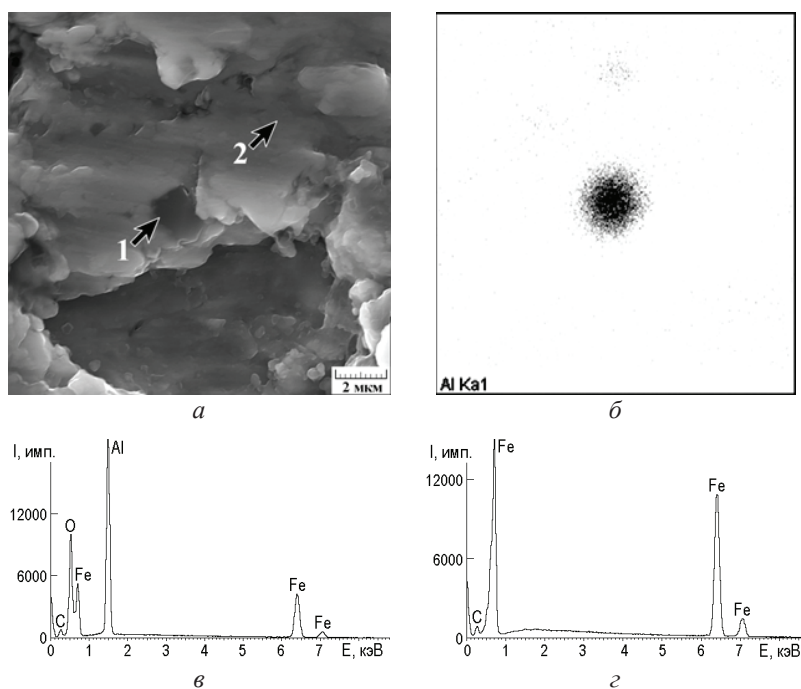


Рис. 3.20. Характеристики поверхности железа после фрикционной обработки индентором из Al_2O_3 : *a* – изображение на электронном сканирующем микроскопе; *б* – распределение Al на поверхности трения (метод элементного картирования); *в* – энергодисперсионный спектр элементов при анализе на частице, указанной стрелкой 1; *г* – спектр элементов при анализе на участке, указанном стрелкой 2

На основной же площади поверхности, свободной от частиц (указано стрелкой 2 на рис. 3.20, *a*), изменения химического состава не обнаружено (рис. 3.20, *z*).

После ФО твердосплавным индентором при анализе участков стальной поверхности размерами $\sim 1,5 \times 1,5$ мм с использованием методики обратного резерфордского рассеяния [65] выявляется наличие вольфрама в количестве $\sim 0,9$ ат.% (рис. 3.21) [20].

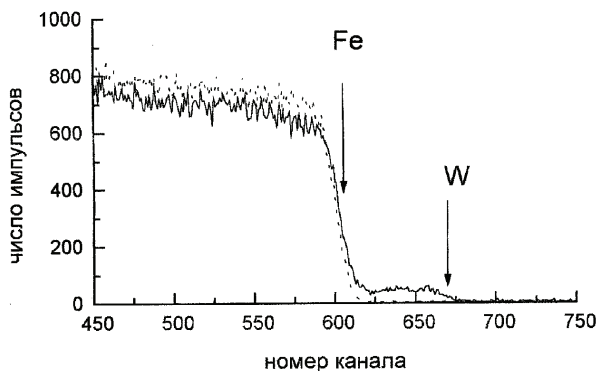


Рис. 3.21. Спектры обратного резерфордского рассеяния от образцов стали У8 (закалка, охлаждение -196°C , отпуск 200°C) в исходном состоянии (пунктирная линия) и после ФО индентором из твердого сплава ВК-8 (сплошная линия)

По данным электронной сканирующей микроскопии, это связано с наличием на поверхности трения отдельных светлых частиц размерами менее $1,5$ мкм (отмечено стрелкой 1 на рис. 3.22, *a*) с повышенным содержанием вольфрама и кобальта (рис. 3.22, *b*, *в*), что указывает на перенос на поверхность стали небольших количеств материала индентора (твердый сплав ВК-8, состоящий из карбидов вольфрама и кобальтовой связки). На основной же площади поверхности, свободной от светлых частиц (отмечено стрелкой 2 на рис. 3.22, *a*), заметного изменения химического состава стали не обнаружено (рис. 3.22, *z*, *д*).

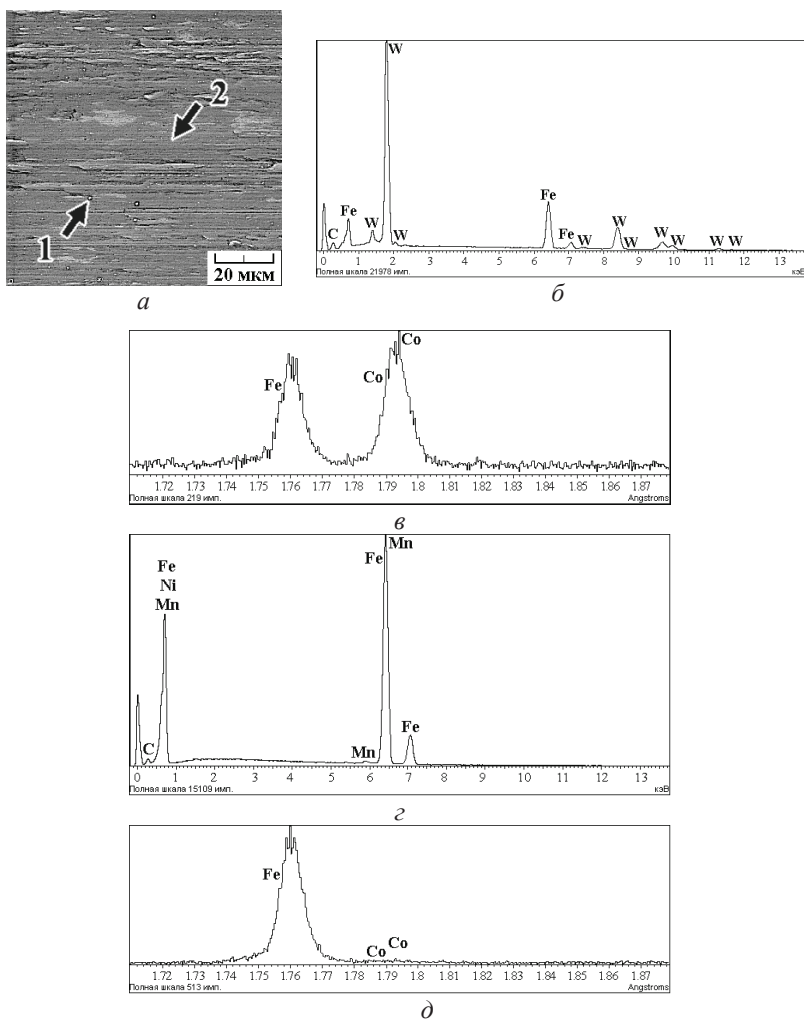


Рис. 3.22. Характеристики поверхности стали У8 (закалка, охлаждение при -196°C) после фрикционной обработки твердосплавным индентором: *a* – изображение на электронном сканирующем микроскопе; *б*, *в* – спектры элементов при анализе на светлой частице, указанной стрелкой 1; *з*, *д* – спектры элементов при анализе на участке, указанном стрелкой 2; энергодисперсионный (*б*, *з*) и волнодисперсионный (*в*, *д*) микроанализ

Измерения концентрации легких элементов (азота, кислорода и углерода) методом ядерного микроанализа и с помощью волнового спектрометра, установленного на электронном сканирующем микроскопе, не выявляют на стальных поверхностях после фрикционной обработки в газообразном азоте и на воздухе значительных количеств азота ($\leq 0,2$ ат.%) и кислорода ($\leq 1,5$ ат.%), а также перераспределения углерода (в стали У8) по глубине деформированного трением слоя [20, 66]. Следовательно, прочностные свойства НКС, сформированных при ФО железа и сталей в рассмотренных газообразных средах, не связаны с изменением химического состава их поверхности, а именно, с формированием высокопрочных твердых растворов кислорода в железе, перераспределением углерода или с переносом материала контртела (Al_2O_3 , твердый сплав) на обрабатываемую поверхность.

При ФО высокоуглеродистой стали в среде жидкого азота может происходить активное насыщение поверхностного слоя атомами азота (до 5,4 ат.%) и растворенного в жидком азоте примесного кислорода (до 3,9 ат.%), о чем свидетельствуют концентрационные профили этих элементов на глубину $\sim 1,5$ мкм (рис. 3.23, сплошная линия).

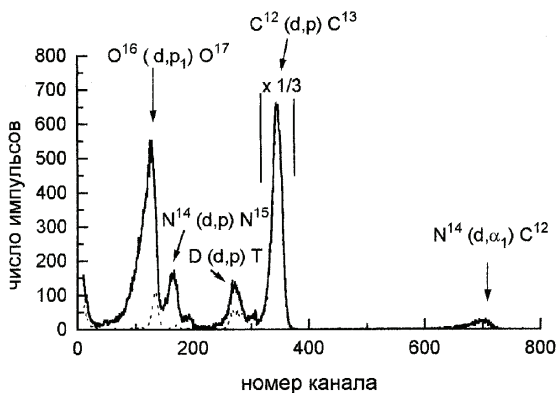


Рис. 3.23. Спектры ядерных реакций от образцов стали У8 (закалка, охлаждение $-196^{\circ}C$, отпуск $200^{\circ}C$) в исходном состоянии (пунктирная линия) и после ФО твердосплавным индентором в жидком азоте (сплошная линия)

В совокупности с локализацией деформации вследствие низкотемпературного упрочнения стали это обеспечивает максимальные уровни дефектности (большая плотность дислокаций и точечных дефектов) и микротвердости (13 ГПа) нанокристаллической структуры [20, 43].

3.4. Упрочнение сталей при наноструктурировании поверхности фрикционной обработкой

3.4.1. Примеры нанокристаллических структур, сформированных фрикционной обработкой в закаленных сталях

Лазерная закалка, обеспечивающая сверхвысокие ($\geq 10^4$ град/с) скорости охлаждения в поверхностном слое за счет быстрого теплоотвода во внутренние слои металла, формирует структуры реечного (пакетного) мартенсита даже в низкоуглеродистых нелегированных сплавах железа (рис. 3.24, *a, б*). В средне- и высокоуглеродистых сталях для получения структур пакетного и пластинчатого (линзовидного) мартенсита применяли как лазерную обработку, так и объемную закалку (рис. 3.24, *в*).

Представленные на рис. 3.25, *a*; 3.26–3.28 электронные микрофотографии свидетельствуют, что в результате ФО инденторами из твердых материалов (Al_2O_3 , твердый сплав, закаленная сталь У8) в безокислительной среде азота или аргона в тонком поверхностном слое различных термоупрочненных сталей формируются нанокристаллические структуры. Кольцевой вид микроэлектронограмм свидетельствует о сильных разориентировках отдельных кристаллитов НКС, имеющих размеры 5–100 нм.

Ниже НКС – на расстоянии более 5 мкм от поверхности трения в закаленных сталях образуется ультрадисперсный текстурованный слой (рис. 3.25, *б*), характеризующийся наличием ярко выраженных текстурных рефлексов на микроэлектронограмме.



Рис. 3.24. Мартенситные структуры, формирующиеся в армко-железе (0,04%С) (а) и стали 20 (0,20%С) (б) в результате лазерной обработки в режиме с оплавлением поверхности и в стали 50 (0,51%С) (в) при закалке от 850°С в воде
а, б – речный (пакетный) мартенсит; *в* – смесь пластинчатого и пакетного мартенсита

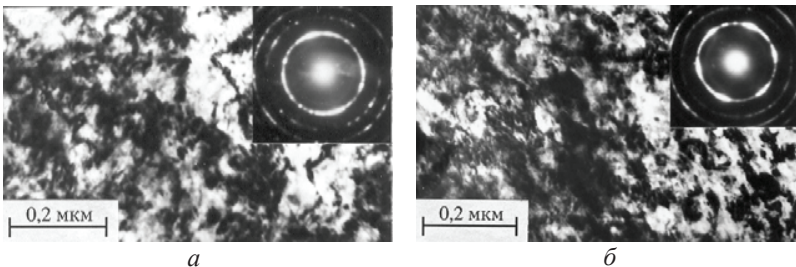


Рис. 3.25. Нанокристаллическая (а) и ультрадисперсная текстурованная (б) структуры, образующиеся в закаленной стали 35 (0,38%С) на расстоянии 1–5 мкм (а) и 5–10 мкм (б) от поверхности при нагружении твердосплавным индентором в среде газообразного азота

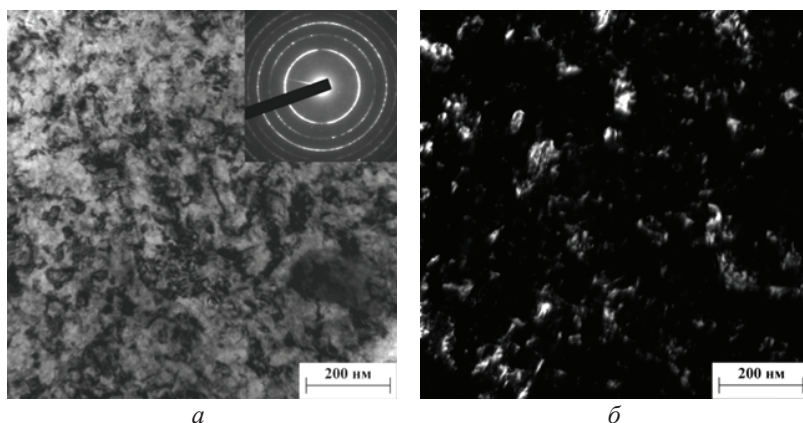


Рис. 3.26. НКС, формирующаяся в поверхностном слое закаленной лазером стали 20 (0,20%С) при ФО индентором из Al_2O_3 в среде аргона: *б* – темнопольное изображение в рефлексе (110)*а*

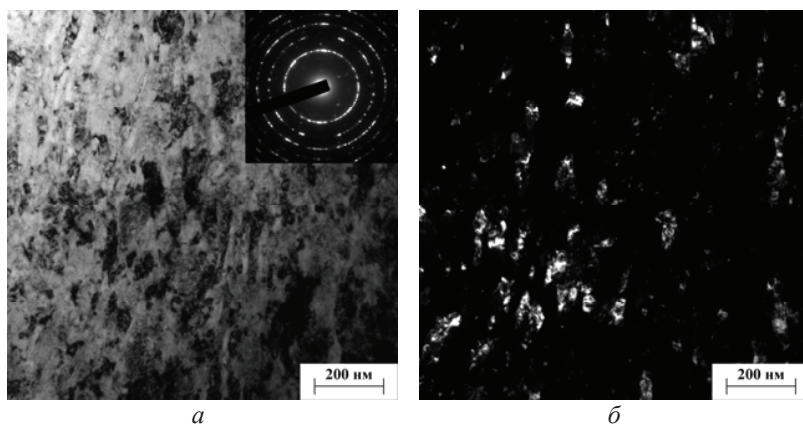


Рис. 3.27. НКС, формирующаяся в поверхностном слое закаленной в воде стали 50 (0,51%С) при ФО твердосплавным индентором в среде аргона: *б* – темнопольное изображение в рефлексе (110)*а*

Экспериментально показано [31, 67–69], что и при абразивном воздействии (см. рис. 2.1, в) на поверхности различных сплавов (включая термоупрочненные высокоуглеродистые стали) возникают ультрадисперсные и нанокристаллические структуры (рис. 3.29).

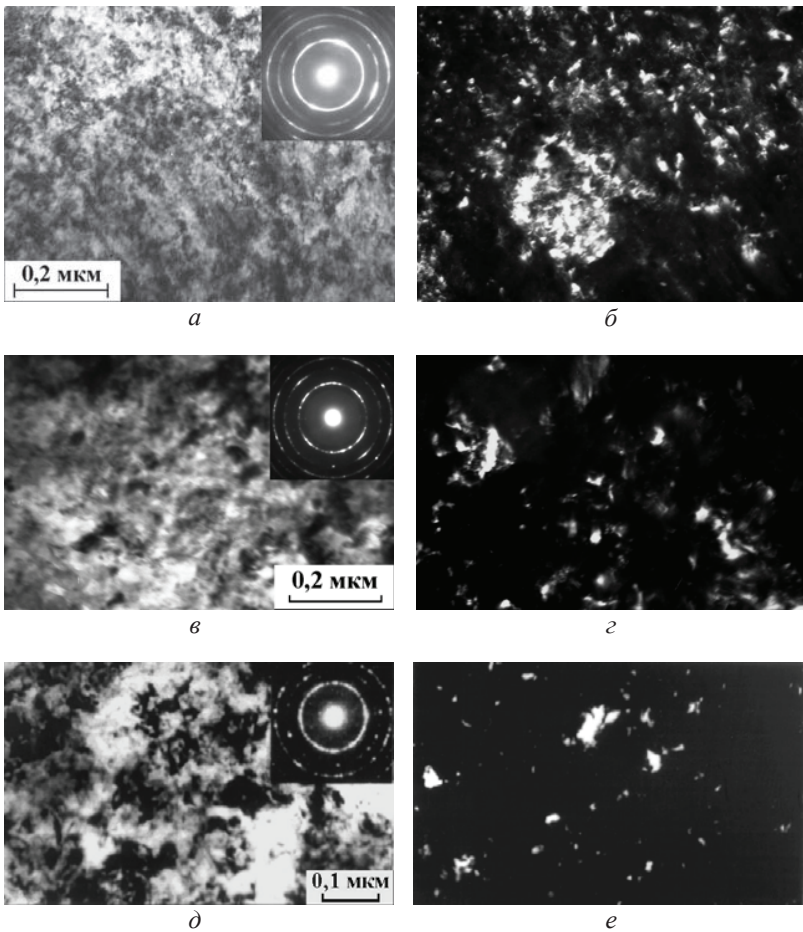


Рис. 3.28. НКС, формирующиеся в поверхностном слое термоупрочненных высокоуглеродистых сталей: *a, б* – сталь У8 (закалка от 850°С в водном растворе NaCl, охлаждение –196°С), ФО индентором из стали У8 в среде аргона; *в, г* – сталь У8 (закалка, охлаждение –196°С, отпуск 200°С), ФО твердосплавным индентором в среде газообразного азота; *д, е* – цементированная сталь 20ХН3А (закалка от 810°С в масле, отпуск 180°С, 2 ч), ФО твердосплавным индентором в среде азота; *б, г, е* – темнопольные изображения в рефлексе (110) α .

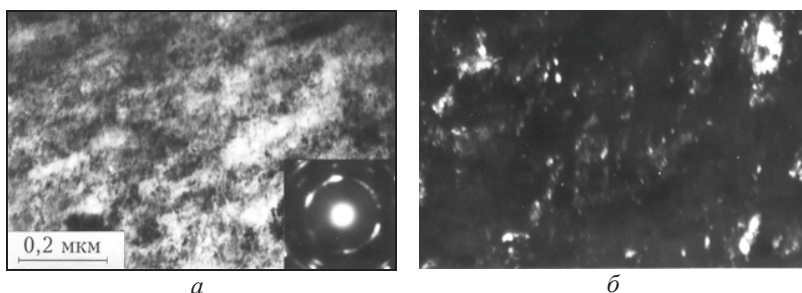


Рис. 3.29. Нанокристаллическая структура, формирующаяся в поверхностном слое закаленной от 1100°C в воде стали У15 (1,53%С) при воздействии закрепленным абразивом (кремнем): *б* – темнопольное изображение в рефлексе (110) α

Главную роль в диспергировании структуры при абразивном воздействии играет процесс микроцарапания (пластического отеснения) [42], при котором элементарный акт разрушения поверхности и отделения от нее частицы износа происходит в результате многократного воздействия абразивных зерен на поверхность металла [68]. Однако можно отметить, как правило, меньший уровень дисперсности возникающих при абразивном воздействии нанокристаллических структур и большую локальность их образования, чем в случае адгезионного механизма взаимодействия контактных поверхностей. Это обусловлено локализацией деформации и ускоренным разрушением металла при абразивном изнашивании, а также возможностью приложения меньших нормальных нагрузок, чем при ФО инденторами.

Таким образом, ФО инденторами и абразивными частицами позволяет наноструктурировать поверхностные слои даже таких высокопрочных и труднодеформируемых материалов, как закаленные высокоуглеродистые стали. Это дает возможность провести систематическое исследование прочностных и трибологических свойств нанокристаллического мартенсита различного состава. Проведение указанных экспериментов не представляется возможным на объемных нанокристаллических материалах, полученных различными методами ИПД (РКУП, кручение под давлением и др.) [46], область применения которых ограничена лишь относительно пластичными металлическими материалами.

3.4.2. Влияние содержания углерода в закаленных сталях и дополнительного легирования элементами замещения на упрочнение при фрикционной обработке

Приведенные в табл. 3.1 результаты показывают, что ФО инденторами из твердых материалов существенно повышает микротвердость поверхности конструкционных, инструментальных и цементированной сталей, закаленных излучением лазера, а также подвергнутых объемным термическим упрочняющим обработкам. Максимальное деформационное упрочнение (на 4,6–4,9 ГПа), наблюдаемое у закаленных лазером армко-железа и стали 20, обусловлено их повышенной способностью к интенсивной пластической деформации при трении по сравнению с более хрупкими закаленными средне- и высокоуглеродистыми сталями.

Высокая прочность нанокристаллических мартенситных структур, сформированных фрикционным воздействием в закаленных сталях, обусловлена не только большой дисперсностью кристаллитов (см. рис. 3.25–3.28), но также протеканием в пересыщенных углеродом α -твердых растворах при трении процессов деформационного динамического старения, связанных с формированием примесных (углеродных) атмосфер дислокаций [32, 33]. Примесное закрепление многочисленных дислокаций, присутствующих преимущественно в границах фрагментов НКС, обуславливает рост прочности поверхности трения сталей мартенситного класса [33, 70]. Эффект упрочнения нанокристаллической структуры очевидно зависит от общего количества углерода, сконцентрированного в примесных атмосферах, а также от энергии связи дислокаций с атомами углерода, находящимися в дислокационных атмосферах [71].

В условиях реализации при трении ротационной пластичности, приводящей к возникновению НКС, процессы деформационного динамического старения в мартенсите резко активизируются. В приповерхностном слое контактирующих материалов толщиной 1–10 мкм достигается средняя плотность дислокаций $\sim 5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ [72], а фактическая плотность дислокаций в границах нанокристаллов может составлять $\sim 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ [31]. Согласно [72, 73], при плотности дислокаций $(0,5\text{--}1,0) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ их взаимодей-

ствии с атомами углерода резко усиливается, и максимальное суммарное количество углерода, аккумулированное дислокационными атмосферами в α -фазе, может составлять 0,8–1,0 мас. %.

Таблица 3.1

Исходная микротвердость H_1 , микротвердость НКС на поверхности трения H_2 и деформационное упрочнение $\Delta H = H_2 - H_1$ сплавов железа, подвергнутых ФО инденторами из твердого сплава ВК-8 и Al_2O_3

Материал	Состав, мас. %	Термическая обработка	H_1 , ГПа	H_2 , ГПа	ΔH , ГПа
Армо-Fe	0,04C	Лазерная закалка	2,4	7,0	4,6
Сталь 20	0,20C	Лазерная закалка	4,5	9,4	4,9
Сталь 40	0,40C	Лазерная закалка	7,0	10,4	3,4
45X	0,45C- 0,85Cr	Лазерная закалка	8,0	10,8	2,8
65Г	0,63C- 0,92Mn	Лазерная закалка	9,2	11,5	2,3
У8	0,83C	Лазерная закалка	9,9	12,2	2,3
80Ф1	0,82C- 1,21V	Лазерная закалка	9,8	12,3	2,5
80М2	0,82C- 1,86Mo	Лазерная закалка	9,8	12,2	2,4
80Г2	0,83C- 2,0Mn	Лазерная закалка	9,4	12,4	2,6
80С2	0,83C- 1,66Si	Лазерная закалка	9,5	11,4	1,9
9ХС	0,89C- 1,43Si-1,08Cr	Лазерная закалка	9,5	11,5	2,0
ШХ15	1,00C- 1,45Cr	Лазерная закалка	9,3	11,9	2,6
У10	1,00C	Закалка 1050°C, охл. -196°C	9,9	12,1	2,2
У13	1,35C	Закалка 1100°C, охл. -196°C	9,7	12,0	2,3
20ХН3А цементация	0,90C- 0,68 Cr- 2,90Ni	Лазерная закалка	8,9	11,3	2,4
		Закалка 810°C, охл. -196°C	9,6	11,2	1,6

О насыщении атмосфер вокруг дислокаций 3–5 ат.% углерода (1 мас.%C \approx 4,5 ат.%C) в НКС высокоуглеродистых сталей свидетельствуют также данные современного метода объемного атомного зондового анализа (3DAP) [74, 75].

Рис. 3.30 показывает, что с увеличением концентрации углерода в закаленных железо-углеродистых сплавах с содержанием углерода 0,04–1,35 мас.% микротвердость нанокристаллического

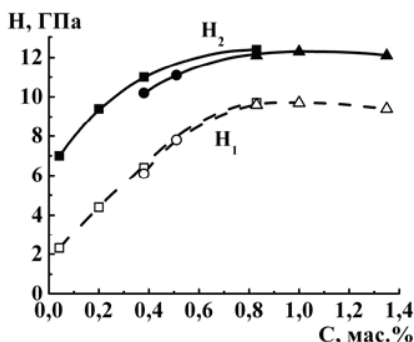


Рис. 3.30. Влияние содержания углерода в закаленных углеродистых сталях на микротвердость нанокристаллического мартенсита H_2 , сформированного в их поверхностных слоях ФО инденторами из Al_2O_3 (■) и твердого сплава ВК-8 (●, ⌘):

H_1 – микротвердость до ФО (□ – лазерная закалка; ○ – объемная закалка; ⌘ – объемная закалка, охлаждение $-196^\circ C$)

жает степень заполнения сегрегаций атомами углерода, вследствие чего падает прочность НКС трения неотпущенного α -мартенсита (см. рис. 3.30, табл. 3.1).

Сравнительный анализ данных по высокоуглеродистым сталям (см. табл. 2.1) свидетельствует об определенном влиянии на микротвердость НКС трения элементов замещения, изменяющих энергию взаимодействия атомов углерода с дислокациями. Так дополнительное легирование кремнием (стали 80С2, 9ХС) или

мартенсита трения возрастает, достигая максимума (11,8–12,3 ГПа) именно при концентрациях углерода 0,8–1,0 мас.%, соответствующих наибольшей «углеродной емкости» сегрегаций в НКС. Указанное количество углерода обеспечивает полное насыщение дислокационных атмосфер атомами углерода, при котором реализуются максимальная степень закрепления дислокационной структуры и, соответственно, предельные значения прочности (твердости) стали с НКС. Уменьшение концентрации углерода в неотпущенном мартенсита сни-

никелем (цементированная сталь 20ХН3А) снижает прочность НКС, что, очевидно, обусловлено отрицательным влиянием кремния и никеля на эффективность блокировки дислокаций атомами углерода [71], а также повышенной хрупкостью кремнистых сталей, препятствующей достижению максимальных степеней пластической деформации поверхностного слоя при ФО. Дополнительное легирование 1-2% ванадия, молибдена, марганца и хрома не оказывает заметного влияния на микротвердость подергнутых ФО закаленных эвтектоидных сталей (см. табл. 3.1).

3.4.3. Влияние структурно-фазового и химического состава сталей на глубину упрочнения при фрикционной обработке

Рис. 3.31 характеризует закономерности упрочнения при ФО поверхностных слоев высокоуглеродистой стали У8, находящейся в двух структурных состояниях (закаленном и низкоотпущенном). Видно, что НКС, возникающие на поверхностях трения у закаленной (см. рис. 3.28, *а, б*) и у дополнительно отпущенной при 200°C (см. рис. 3.28, *в, г*) стали, весьма близки по уровням твердости (см. рис. 3.31, кривые 1 и 2), несмотря на существенно меньший уровень исходной твердости низкоотпущенного мартенсита по сравнению с твердостью высокоуглеродистого неотпущенного мартенсита (см. рис. 3.31, пунктирные линии 1' и 2').

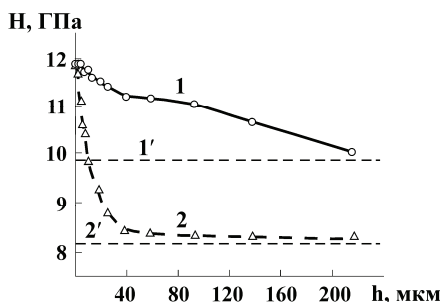


Рис. 3.31. Изменение микротвердости H по глубине h поверхностного слоя стали У8, подвергнутой ФО твердосплавным индентором (1, 2) и в исходном состоянии (1', 2'): 1, 1' – закалка, охлаждение (-196°C); 2, 2' – закалка, охлаждение (-196°C), отпуск 200°C

Чрезвычайно интенсивное упрочнение при ФО отпущенной при 200°C (см. рис. 3.31, кривая 2) свидетельствует о практически полном деформационном растворении (диссоциации) дисперсных частиц ϵ -карбида, выделившихся из мартенсита при низком отпуске, и переходе атомов углерода в примесные сегрегаций на дислокациях. Это вызывает значительный рост ширины рентгеновской линии (110) α низкоотпущенного мартенсита (рис. 3.32, кривая 2; рис. 3.33, дифрактограммы 3, 4).

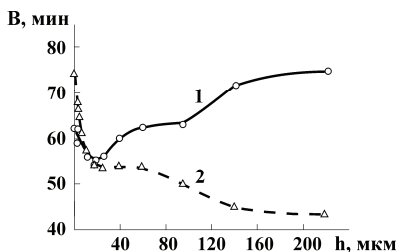


Рис. 3.32. Изменение интегральной ширины B рентгеновской линии (110) α по глубине h поверхностного слоя стали У8, подвергнутой ФО твердосплавным индентором: 1 – закалка, охлаждение (-196°C); 2 – закалка, охлаждение (-196°C), отпуск 200°C

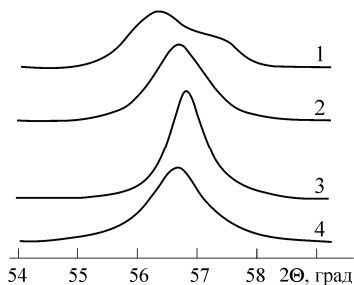


Рис. 3.33. Рентгеновские дифрактограммы линий [(110)-(101)(011)] мартенсита стали У8: 1 – закалка в воде, охл. (-196°C); 2 – закалка, охл. (-196°C) + ФО; 3 – закалка, охл. (-196°C), отп. 200°C ; 4 – закалка, охл. (-196°C), отп. 200°C + ФО

У неотпущенного мартенсита в результате развития при фрикционной обработке деформационного динамического старения и перехода углерода из тетрагональной α -решетки в примесные атмосферы дислокаций, напротив, происходит резкое уменьшение ширины рентгеновской линии (110) α (см. рис. 3.32, кривая 1) и исчезновение дублета тетрагональности (см. рис. 3.33, дифрактограммы 1 и 2). В результате формы линий (110) у деформированных трением низкоотпущенного и неотпущенного мартенситов становятся весьма близки (см. рис. 3.33, дифрактограммы 2, 4). Степень заполнения атмосфер атомами углерода в

НКС трения низкоотпущенной стали очевидно почти столь же велика как и в НКС трения закаленной неотпущенной стали У8.

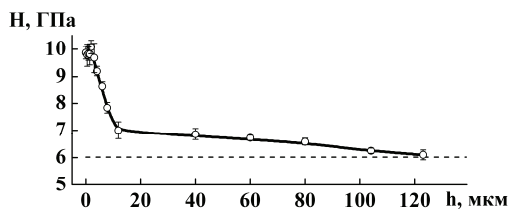


Рис. 3.34. Изменение микротвердости H по глубине h поверхностного слоя закаленной стали 35, подвергнутой ФО твердосплавным индентором

Рис. 3.31, 3.34, 3.35 показывают, что глубина упрочнения и характер распределения микротвердости в упрочненном ФО поверхностном слое в значительной степени зависят от исходной структуры, фазового и химического состава сталей.

У деформированной трением закаленной неотпущенной стали У8 наблюдается не соответствующий экспоненциальному закону плавный характер снижения микротвердости в поверхностном слое толщиной более 200 мкм (см. рис. 3.31, кривая 1), обусловленный эффективным развитием в высокоуглеродистом мартенсите деформационного динамического старения даже при небольших степенях пластической деформации. Вследствие этого глубина упрочненного слоя при ФО закаленной высокоуглеродистой стали значительно превышает глубину деформационного упрочнения в таких более пластичных сталях (у которых следовало бы ожидать большей глубины упрочнения при ФО), как низкоотпущенная высокоуглеродистая (см. рис. 3.31, кривая 2), закаленная среднеуглеродистая (рис. 3.34) и отожженная низкоуглеродистая (см. рис. 3.9) стали.

В низкоотпущенной и отожженной сталях интенсивное упрочнение при ФО во многом связано с процессами диспергирования и деформационного растворения карбидных фаз, которые активно развиваются лишь в тонких наиболее деформированных поверхностных слоях.

Наличие в низкоотпущенной стали 25–30 об.% метастабильного остаточного аустенита обеспечивает существенный рост глубины упрочнения при фрикционной обработке вследствие

деформационного распада аустенита и его превращения в высокопрочный мартенсит деформации (см. рис. 3.35).

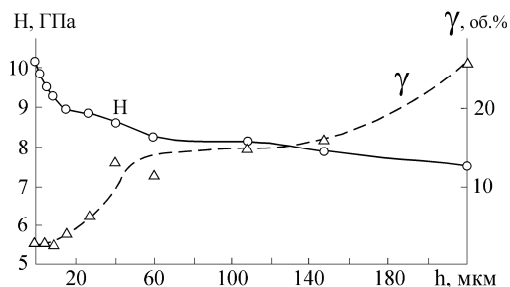


Рис. 3.35. Изменение микротвердости H и количества остаточного аустенита γ по глубине h поверхностного слоя цементированной стали 20ХН3А, подвергнутой закалке от 810°C , отпуску при 180°C и ФО твердосплавным индентором

Рис. 3.31, 3.34, 3.35 свидетельствуют также о наличии у термоупрочненных сталей, подвергнутых ФО, максимального упрочнения непосредственно на поверхности образца, как это отмечалось и для ФО отожженной стали (см. рис. 3.9).

3.5. Влияние фрикционной обработки на сопротивление термическому разупрочнению закаленных сталей

3.5.1. Влияние содержания углерода на теплостойкость закаленных углеродистых сталей, подвергнутых фрикционной обработке

Рис. 3.36 показывает, что ФО существенно повышает сопротивление термическому разупрочнению при нагреве закаленных на мартенсит армко-железа и углеродистых сталей, содержащих 0,20–1,35% углерода. Так, упрочненная трением конструкционная сталь 35 сохраняет микротвердость поверхности на уровне 8 ГПа до $T_{\text{отп}} = 400^{\circ}\text{C}$, а у инструментальной стали У8 микротвердость деформированной поверхности превышает 10 ГПа до $T_{\text{отп}} = 350^{\circ}\text{C}$. Следовательно теплостойкость простых углеродистых сталей после наноструктурирования поверхности ФО возрастает до уровня теплостойкости высоколегированных полутеплостойких сталей.

Показателем эффективности повышения теплостойкости железуглеродистых сплавов при ФО может служить температура

отпуска $T_{эф}$, после которого твердость деформированного материала соответствует твердости неотпущенного недеформированного состояния (см. пунктир на рис. 3.36 и рис. 3.37). Видно, что эффект повышения теплостойкости при ФО непрерывно уменьшается с ростом содержания углерода в сплавах. Это, очевидно, обусловлено снижением стабильности и термической устойчивости дислокационных атмосфер при увеличении степени насыщенности их углеродом, в результате чего примесные атмосферы интенсивнее распадаются (диссоциируют) при нагреве, способствуя карбидообразованию и ускоренному разупрочнению.

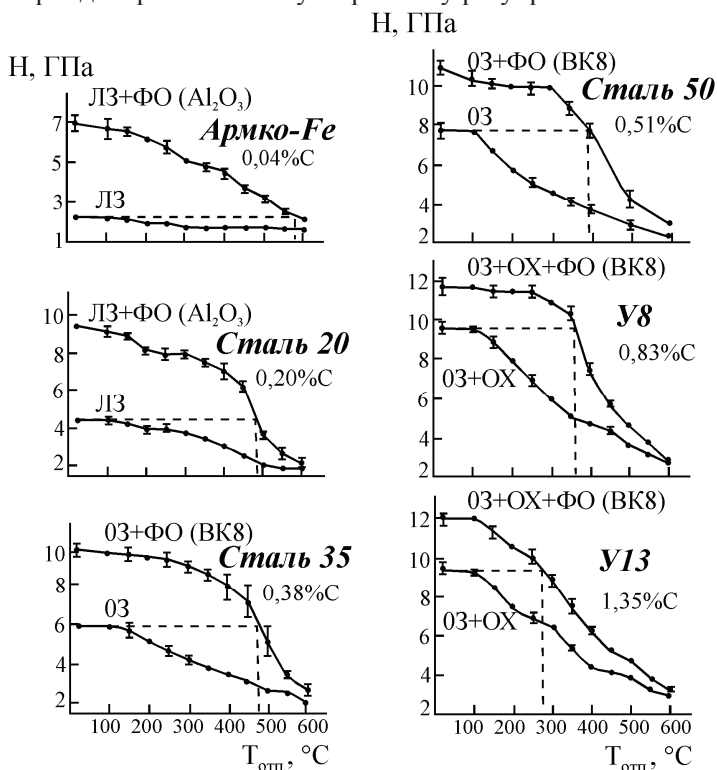


Рис. 3.36. Влияние температуры отпуска (выдержка 1 ч в вакууме) на микротвердость сплавов железа с углеродом: LZ – лазерная закалка; O3 – объемная закалка; OX – обработка холодом при -196°C ; FO – фрикционная обработка инденторами

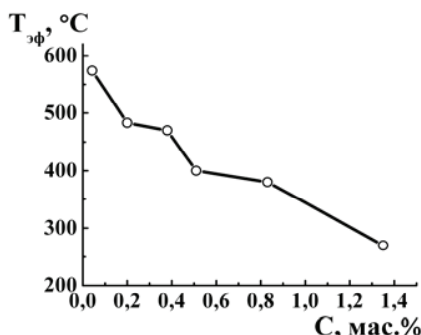


Рис. 3.37. Влияние содержания углерода на эффективность повышения теплостойкости закаленных сплавов железа фрикционной обработкой: $T_{эф}$ – температура отпуска, после которого твердость деформированной стали соответствует твердости закаленного неотпущенного состояния

более высокая дефектность по сравнению с недеформированным состоянием (кривая 1). При нагреве до 400°C сохраняется также обусловленное ФО смещение максимума линии (110) α в сторону меньших углов, свидетельствующее о различиях в структурном и напряженном состояниях деформированной и недеформированной стали.

Результаты рентгеновского исследования стали 35 показывают (рис. 3.38), что ФО приводит к торможению при нагреве до 400°C процессов возврата в α -фазе, связанных с изменением плотности и распределения дефектов в деформированных кристаллах. Действительно, до указанной температуры отпуска у деформированной трением стали (кривая 2) сохраняются повышенные значения ширины рентгеновской линии (110) α и, следовательно,

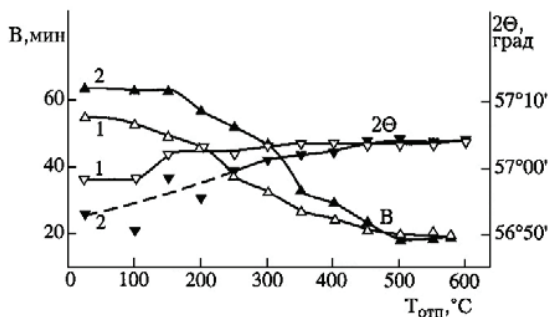


Рис. 3.38. Влияние температуры отпуска (1 ч) на интегральную ширину В и угол 2θ положения максимума рентгеновской линии (110) α стали 35: 1 – закалка от 950°C; 2 – закалка + ФО твердосплавным индентором

Исследования на электронном просвечивающем микроскопе деформированной фрикционной обработкой закаленной стали 35 показало, что после отпуска при 350°C (1 ч) размер кристаллитов α -фазы не превышает, как правило, 100 нм (рис. 3.39, *а, б*).

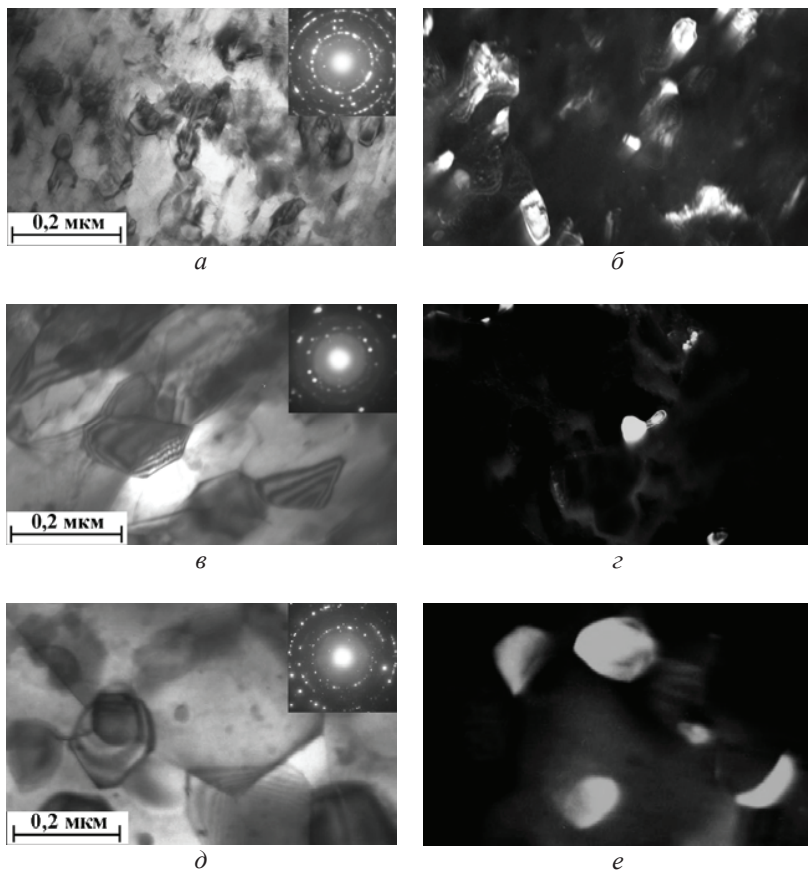


Рис. 3.39. Эволюция в процессе часовых отпусков при 350°C (*а, б*) 450°C (*в, г*) и 500°C (*д, е*) НКС, сформированной в поверхностном слое закаленной стали 35 при фрикционном нагружении твердосплавным индентором: *б* – темнопольное изображение в рефлексе $(110)\alpha$; *г, е* – темнопольные изображения в карбидном рефлексе

Внутри кристаллитов наблюдается снижение плотности дислокаций. Уменьшение на рис. 3.39, *a* азимутального уширения рефлексов α -фазы (в сравнении с рис. 3.25, *a*) связано с протеканием процессов возврата при отпуске НКС. На дифрактограмме присутствуют слабые рефлексы карбидной фазы Fe_3C , значительно более дисперсной, чем в закаленной стали после аналогичного отпуска.

При нагреве до 450°C происходит заметное увеличение размеров кристаллитов α -фазы (рис. 3.39, *в*). На границах многих кристаллитов выявляется полосчатый контраст, характерный для равновесного состояния границ зерен. Наблюдаются отдельные карбиды (рис. 3.39, *з*). Наличие зерен правильной формы с низкой дефектностью свидетельствует о развитии начальной стадии рекристаллизации. Согласно [76], в сильнодеформированной закаленной стали рекристаллизационные процессы развиваются лишь после выделения карбидов, поскольку находящийся в α -твердом растворе углерод препятствует образованию и росту зародышей рекристаллизации.

После отпуска при 500°C структура деформированной трением стали состоит из рекристаллизованной ферритной матрицы с размером зерен до 300 нм и сфероидизированных карбидов размером до 100–150 нм, расположенных как на границах, так и в теле зерен (рис. 3.39, *д*, *е*). Относительно низкая температура рекристаллизации деформированной стали обусловлена общим высоким уровнем дефектности в теле и границах микрокристаллитов в НКС, сформированных при ФО (см. рис. 3.25, *a*).

В наноструктурированном фрикционной обработкой поверхностным слое закаленной лазером стали 20 (см. рис. 3.26) сохранение НКС наблюдается не только после отпуска при 350°C (рис. 3.40, *a*, *б*), но в отдельных участках слоя – и после отпуска при 450°C (рис. 3.40, *в*, *з*, рис. 3.41, *a*, *б*). Области с НКС обнаружены даже в стали, подвергнутой наноструктурированию трением и часовому отпуску при температуре 550°C (рис. 3.41, *в*, *з*).

Сохранение НКС в сильнодеформированном слое низкоуглеродистой стали до температур 350 – 550°C является важнейшей причиной наиболее эффективного повышения при ФО теплоустойкости низкоуглеродистых сплавов железа (см. рис. 3.36,

3.37). Дело в том, что при низком содержании углерода основной вклад в упрочнение сильно деформированных сплавов вносит малый размер кристаллитов. Согласно [77], при размере структурных составляющих ~ 50 нм вклад указанного фактора упрочнения в твердость НКС армо-железа и закаленной низкоуглеродистой стали достигает 64–81%.

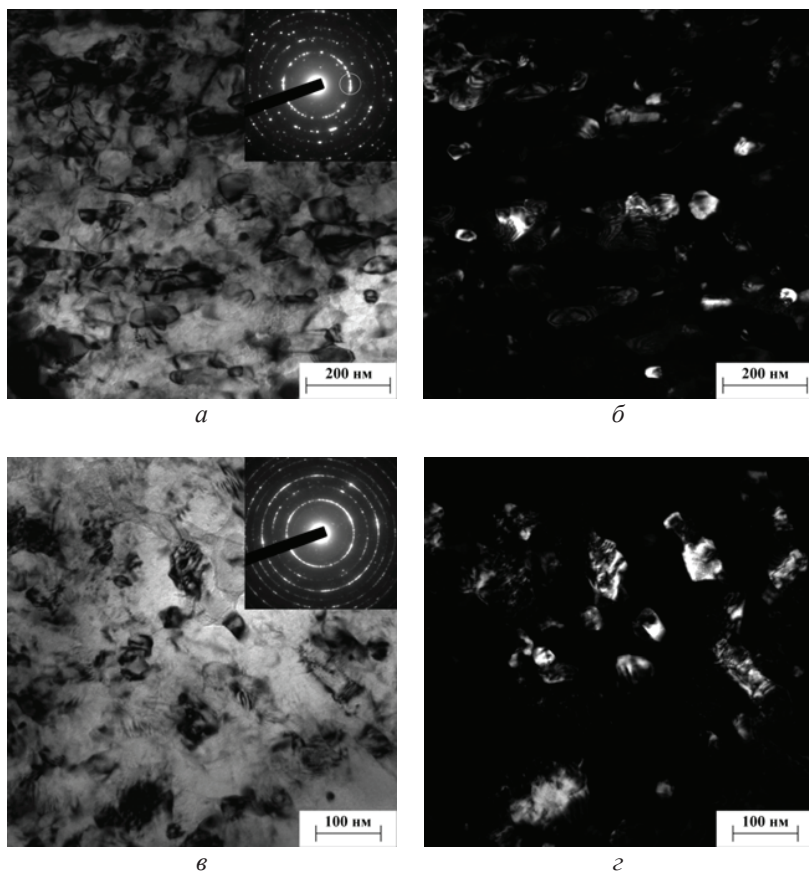


Рис. 3.40. НКС, сохранившиеся после часовых отпусков при 350°C (*a*, *б*) и 450°C (*в*, *г*) в поверхностном слое закаленной лазером стали 20, подвергнутой фрикционной обработке: *б*, *г* – темнопольные изображения в рефлексе (110) α

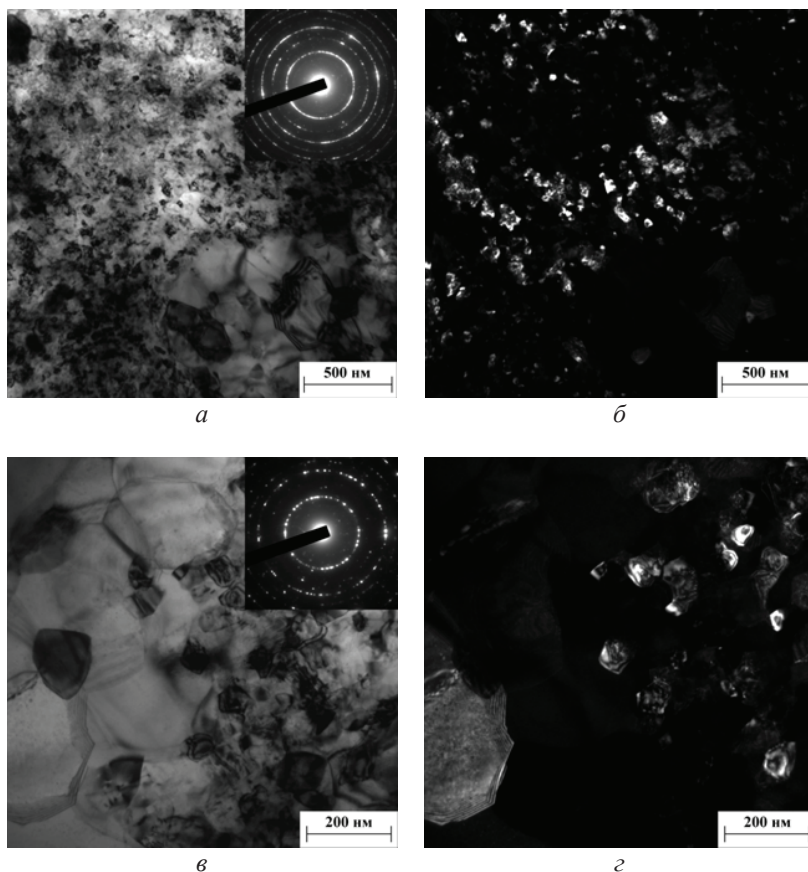


Рис. 3.41. «Бимодальные» структуры, сформировавшиеся после часовых отпусков при 450°C (*а, б*) и 550°C (*в, г*) в поверхностном слое закаленной лазером стали 20, подвергнутой фрикционной обработке:
б, г – темнопольные изображения в рефлексе (110) α

Рис. 3.41, *а, б* показывают, что в стали 20 в результате наноструктурирующей ФО и последующего отпуска при 450°C формируется фактически «бимодальная» структура, состоящая из сильно разориентированных микрокристаллитов нанометрических (≤ 100 нм) размеров (с кольцевой дифракцией) и рекристаллизованной структуры, представленной равновесными зернами субмикронных (0,2–0,4 мкм) размеров. Поверхностный слой с

«бимодальной» структурой имеет значительную прочность (микротвердость составляет 6 ГПа – см. рис. 3.36), которую обеспечивают области с НКС, и, по-видимому, должен обладать высокой пластичностью за счет рекристаллизованных зерен феррита. В [78] приведен обзор некоторых работ по формированию методами ИПД с последующими отжигами в меди, цинке и алюминиевом сплаве «бимодальных» структур, обеспечивающих материалам хороший комплекс пластичности и прочности.

После ФО и отпуска при 550°C в поверхностном слое стали 20 также наблюдается «бимодальная» структура (рис. 3.41, *в, з*), однако ее твердость составляет лишь 2,8 ГПа (см. рис. 3.36) вследствие преобладания в рассматриваемой структуре рекристаллизованных участков.

Важно отметить, что при формировании в низкоуглеродистой стали «бимодальных» структур отсутствует аномальный рост рекристаллизованных зерен (размер которых не превышает, как правило, 300–400 нм – см. рис. 3.41, *а, в*), характерный для чистых металлов, у которых в «бимодальных» структурах отдельные зерна могут иметь размеры в несколько микрон [78, 79].

3.5.2. Влияние длительного нагрева на микротвердость и структуру деформированной трением закаленной эвтектоидной стали

Рис. 3.42 показывает, что во всем диапазоне выдержек продолжительностью от 10 мин до 1200 мин (20 ч) при температурах 350, 450 и 550°C закаленная сталь У8, наноструктурированная ФО (см. рис. 3.28, *а, б*), характеризуется повышенной микротвердостью по сравнению с исходным недеформированным состоянием. В слое с НКС после выдержек до 20 ч при 350 и 450°C сохраняется также повышенная ширина рентгеновской линии (110) α и, соответственно, плотность дефектов кристаллического строения [66]. С ростом температуры длительного нагрева преимущество в микротвердости стали после ФО перед недеформированным состоянием резко снижается (см. рис. 3.42).

Электронно-микроскопическим исследованием установлено, что даже после 20-часового отпуска при 350°C стали, подвергнутой ФО, дисперсность α -фазы сохраняется на высоком уровне – размер кристаллитов не превышает в большинстве случаев 100 нм (рис. 3.43, а, б).

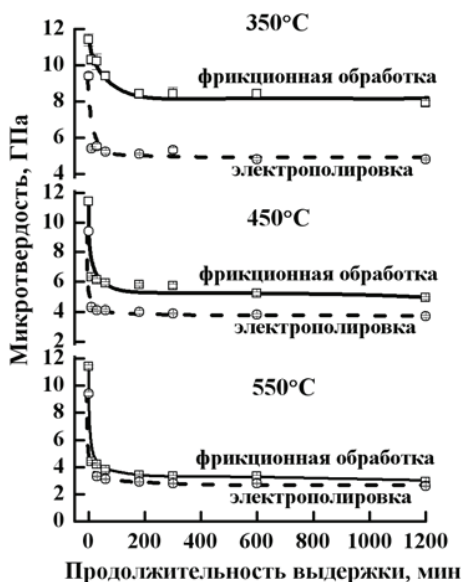


Рис. 3.42. Зависимости микротвердости от продолжительности выдержки при температурах 350°C, 450°C и 550°C закаленной стали У8 в исходном электрополированном состоянии и после ФО индентором из закаленной стали У8 в аргоне

нению с недеформированной сталью (рис. 3.44, б). Рассмотренные результаты согласуются с другими экспериментальными данными об особенностях рекристаллизации и замедленном росте зерна в сильнодеформированных сталях при нагреве. Так, авторы работы [80] отмечают существенно меньший рост зерна при

Отпуск продолжительностью 20 ч при 450°C деформированной стали приводит к развитию начальной стадии рекристаллизации (рис. 3.43, в), однако структура остается значительно более дисперсной по сравнению со структурой отпущенной при 450°C (в течение 20 ч) закаленной стали (рис. 3.44, а).

Структура деформированной стали после отпуска при 550°C свидетельствует об отсутствии даже при продолжительных высокотемпературных выдержках аномально-го роста рекристаллизованных зерен вблизи поверхности трения закаленной стали У8 (рис. 3.43, г) по сравнению с недеформированной сталью (рис. 3.44, б).

600°C (1 ч) в деформированной сдвигом под давлением высокоуглеродистой перлитной стали по сравнению со сталью, подвергнутой менее интенсивной деформации холодной прокаткой. При этом стабилизацию размера зерна связывают с наличием в НКС большого количества зародышей рекристаллизации, а также с выделением дисперсных карбидов при нагреве НКС. В работе [81] увеличение степени деформирования низкоуглеродистой стали при РКУП приводило к замедлению не только процессов возврата, но и кинетики рекристаллизации при нагреве субмикроструктурного феррита.

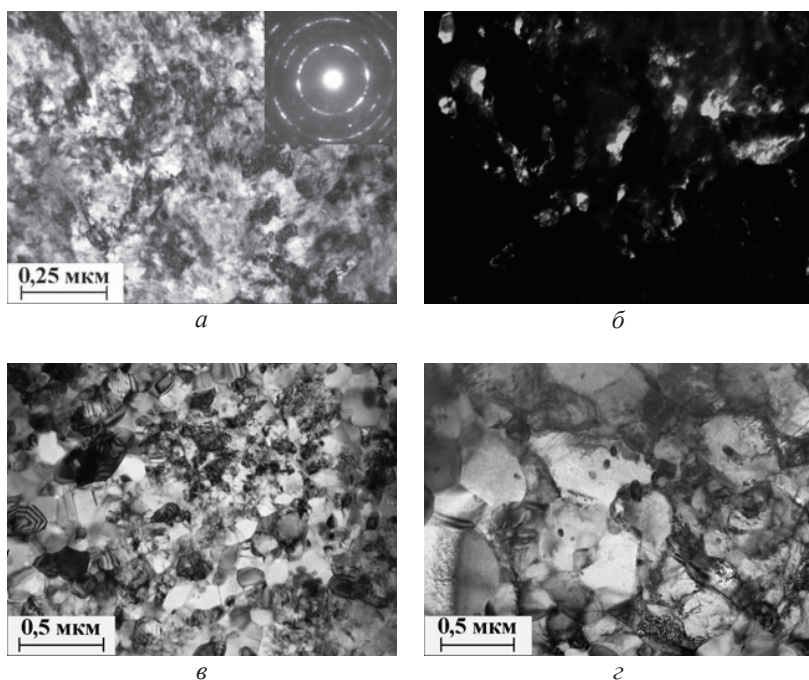


Рис. 3.43. Эволюция в процессе 20-часовых отпусков при 350°C (*а, б*) 450°C (*в*) и 550°C (*з*) НКС, сформированной в поверхностном слое закаленной стали У8 при ФО индентором из закаленной стали У8 в среде аргона: *б* – темнопольное изображение в рефлексе (110) α

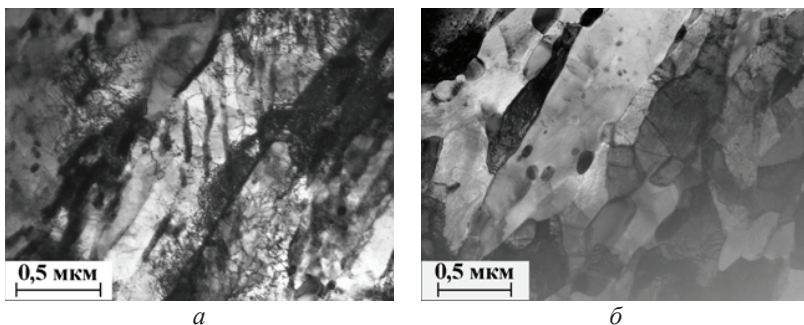


Рис. 3.44. Структура закаленной стали У8 после 20-часовых отпусков при 450°C (а) и 550°C (б)

При отжиге нанокристаллического феррита, сформированного в высокоуглеродистой стали деформацией в шаровой мельнице, наблюдается непрерывный постепенный рост зерен при отжиге (в отличие от обычной ускоренной рекристаллизации деформированного при меньших степенях феррита), что связывают с наличием в НКС свободных от дислокаций сильно разориентированных нанозерен [82].

3.5.3. Влияние дополнительного легирования на разупрочнение при нагреве закаленных углеродистых сталей, подвергнутых фрикционной обработке

Представленные на рис. 3.45 и 3.46 результаты свидетельствуют, что ФО закаленных низколегированных сталей эффективно повышает их сопротивление термическому разупрочнению, однако легирование оказывает влияние на интенсивность разупрочнения на определенных стадиях отпуска. Так, наличие 0,68–1,06% хрома обеспечивает упрочненным ФО сталям 20ХН3А и 40Х менее интенсивное снижение микротвердости при температурах отпуска выше 400°C по сравнению с нелегированными сталями 20, 40 и У8 (см. рис. 3.45, кривые II). Это обусловлено тормозящим влиянием хрома на процессы возврата в α -фазе и рост частиц цементита при нагреве деформированных трением сталей.

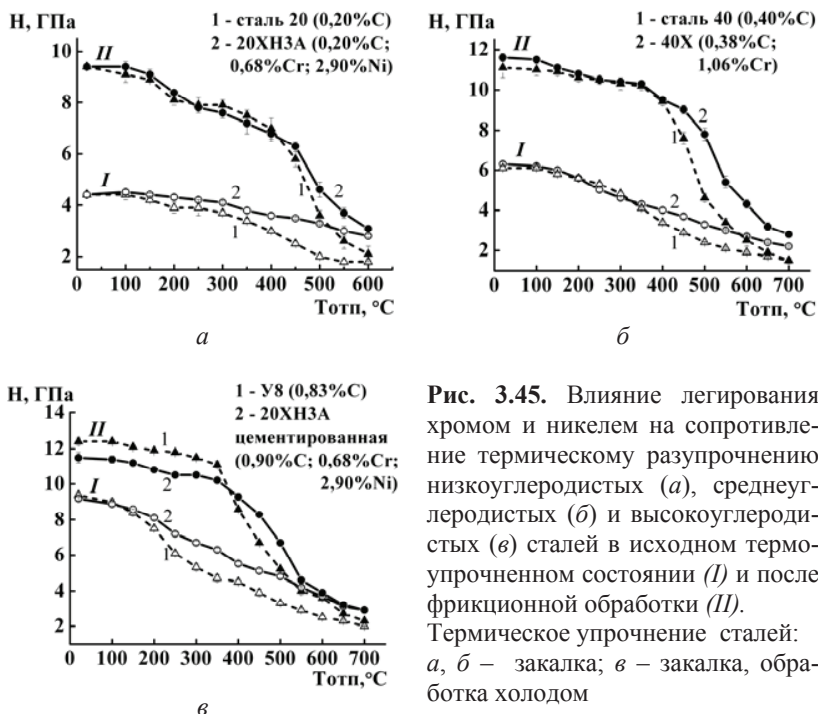


Рис. 3.45. Влияние легирования хромом и никелем на сопротивление термическому разупрочнению низкоуглеродистых (*а*), среднеуглеродистых (*б*) и высокоуглеродистых (*в*) сталей в исходном термоупрочненном состоянии (*I*) и после фрикционной обработки (*II*).
Термическое упрочнение сталей: *а, б* – закалка; *в* – закалка, обработка холодом

Дополнительное легирование никелем (2,90%Ni) или кремнием (1,66–4,20%Si) снижает прочность и сопротивление термическому разупрочнению НКС высокоуглеродистых сталей при нагреве до 100–350°C (см. рис. 3.45, *в*; 3.46) вследствие отрицательного влияния указанных элементов замещения на энтальпию связи дислокаций с примесными атомами углерода [71].

Однако после отпуска при температурах 400–600°C у подвергнутых ФО кремнийсодержащих сталей 80С2 и 80С4 отмечается уже повышенная твердость по сравнению с деформированной сталью У8; с ростом содержания кремния указанное преимущество в твердости возрастает (см. рис. 3.46, кривые *II*). Положительное влияние кремния на теплостойкость эвтектоидных сталей, упрочненных ФО, при температурах нагрева 400–600°C обусловлено тормозящим влиянием кремния на процессы возврата в деформированной α -фазе и рост частиц цементита.

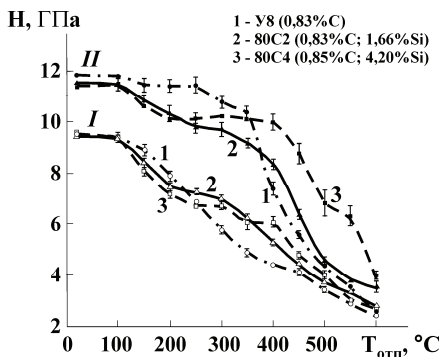


Рис. 3.46. Влияние легирования кремнием на сопротивление термическому разупрочнению высокоуглеродистых сталей в исходном состоянии (закалка, обработка холодом) (*I*) и после фрикционной обработки (*II*)

3.5.4. Причины повышенной теплостойкости НКС, сформированных в закаленных сталях фрикционной обработкой

Проведением электронно-микроскопических и рентгеновских исследований установлены следующие основные причины повышенного сопротивления термическому разупрочнению НКС, сформированных при ФО в поверхностных слоях закаленных, а также низкоотпущенных сталей [16, 18, 32, 34, 66, 83]:

1) сохранение НКС α -фазы до температур нагрева не менее 350°C даже при длительных (до 20 ч) выдержках;

2) формирование в процессе отпуска при 450–550°C «бимодальных» структур, содержащих высокопрочные области с НКС;

3) эффективное закрепление дислокаций углеродом в результате активизации в нанокристаллическом мартенсите процессов деформационного динамического старения и деформационного растворения ϵ -карбидной фазы;

4) торможение формирования и роста карбидных частиц;

5) торможение процессов возврата в α -фазе;

6) отсутствие катастрофического (аномального) роста зерна при рекристаллизации деформированных трением сталей.

3.6. Влияние фрикционной обработки на трибологические свойства закаленных углеродистых сталей

Перевод сталей в нанокристаллическое состояние различными методами ИППД (механическая обработка SMAT [11], бомбардировка стальными частицами в сильном воздушном потоке [8]) может сопровождаться существенным улучшением их трибологических свойств (снижением величины износа и коэффициента трения) в условиях трения скольжения. Повышение трибологических характеристик при измельчении зерна связывают с ростом твердости, диффузионной активности поверхности и, соответственно, ее способности формировать защитный оксидный слой и сопротивляться пластическому передеформированию в процессе трения.

Однако вследствие значительной хрупкости НКС может наблюдаться неоднозначное и даже отрицательное влияние наноструктурирования сплавов железа и сталей на износостойкость в условиях сухого трения скольжения [84, 85].

Рассмотрим влияние ФО на сопротивление закаленных углеродистых сталей изнашиванию закрепленным абразивом (см. рис. 3.1, *в*), а также при испытаниях на трение скольжения по стальной пластине (при средней скорости скольжения 0,07 м/с – без заметного фрикционного нагрева) (рис. 3.47, *а*) и по стальному диску (при скоростях скольжения 0,1–4,5 м/с – в условиях различного фрикционного нагрева) (рис. 3.47, *б*).

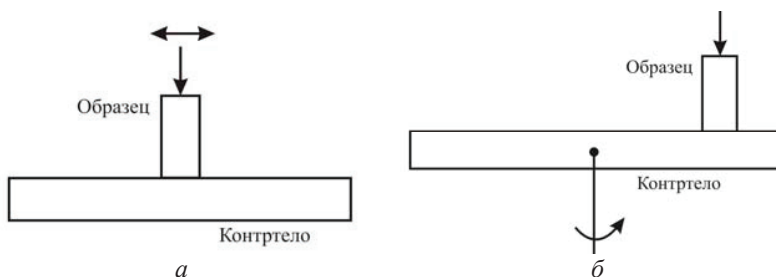


Рис. 3.47. Схемы трибологических испытаний металлических пар на трение скольжения: *а* – схема палец-пластина, *б* – схема палец-диск

Рис. 3.48 показывает, что фрикционная обработка закаленной стали 50 с мартенситной структурой (см. рис. 3.24, *в*), приводящая к наноструктурированию ее поверхностного слоя (см. рис. 3.27), обуславливает существенное (в 1,5–3,0 раза) снижение интенсивности изнашивания в условиях абразивного воздействия, а также при трении скольжения пар металл–металл в присутствии смазки (в условиях граничного трения [42]) и без смазки (в условиях адгезионного изнашивания при отсутствии заметного фрикционного нагрева). Отмеченное преимущество в износостойкости у стали, упрочненной ФО, сохраняется и может даже значительно возрастать после отпуска при 100–600°C в условиях абразивно-гоизнашивания и при трении со смазкой (см. рис. 3.48, *а*, *б*).

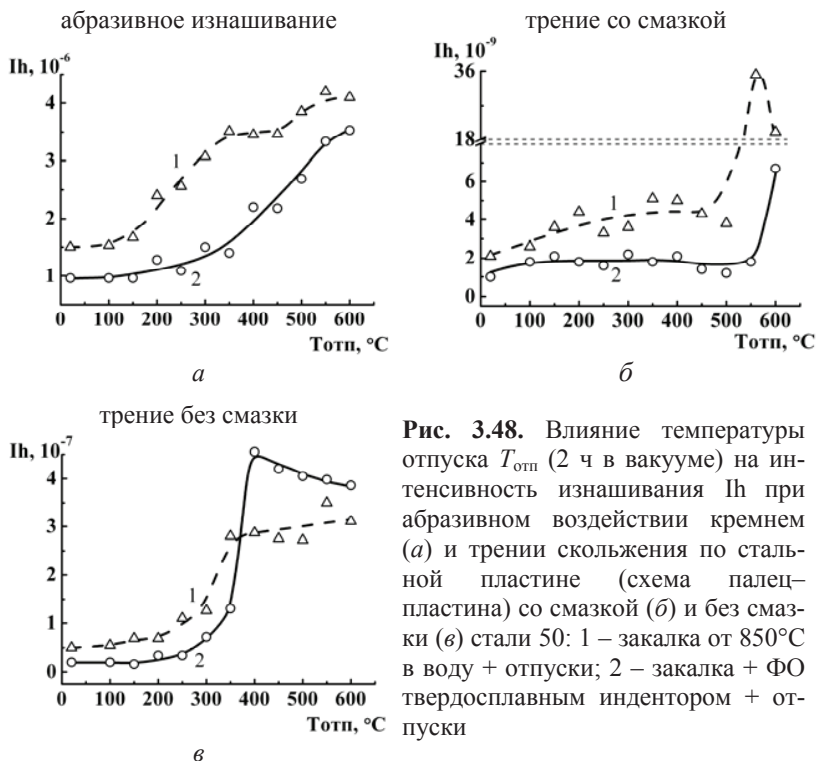


Рис. 3.48. Влияние температуры отпуска $T_{отп}$ (2 ч в вакууме) на интенсивность изнашивания I_h при абразивном воздействии кремнем (*а*) и трении скольжения по стальной пластине (схема палец–пластина) со смазкой (*б*) и без смазки (*в*) стали 50: 1 – закалка от 850°C в воду + отпуск; 2 – закалка + ФО твердосплавным индентором + отпуск

В условиях же адгезионного взаимодействия контактирующих поверхностей (см. рис. 3.48, в) указанное преимущество сохраняется лишь в диапазоне температур отпуска 100–350°C, а после отпуска при 400–600°C подвергнутая ФО сталь (кривая 2) характеризуется более высокой интенсивностью изнашивания, чем недеформированная трением сталь (кривая 1). Это может быть обусловлено разупрочнением закаленной стали в результате нагреве до 400°C (см. рис. 3.36) ниже критического уровня, когда разрушение градиентного поверхностного слоя подвергнутой ФО стали при адгезионном изнашивании начинает развиваться по глубинным менее прочным слоям материала.

ФО приводит также к существенному росту сопротивления закаленных высокоуглеродистых и конструкционных сталей тепловому схватыванию в условиях трения скольжения с большими скоростями (более 2 м/с) в окислительной (воздух) и безокислительной (газообразный азот) средах [15, 16, 20, 33]. Рис. 3.49 показывает, что в интервале скоростей скольжения 2,7–3,4 м/с комбинированная обработка стали У8 (лазерная закалка + ФО) обеспечивает по сравнению с лазерной закалкой не только значительное (на два порядка) повышение износостойкости, но и более низкий коэффициент трения. Важно отметить одинаковый эффект повышения фрикционной теплостойкости закаленной стали У8 при обработке ее поверхности индентором из твердого сплава и абразивными частицами. Данный результат можно объяснить тем, что при воздействии закрепленным абразивом, как и при нагружении индентором, в поверхностном слое стали У8 со структурой неотпущенного тетрагонального мартенсита интенсивно развивается деформационное динамическое старение.

Повышенная фрикционная теплостойкость сталей, упрочненных ФО, обусловлена большой дефектностью сформированных НКС и эффективным закреплением дислокаций в мартенсите углеродом, которое сохраняется и в процессе значительного фрикционного нагрева при трении с большими скоростями.

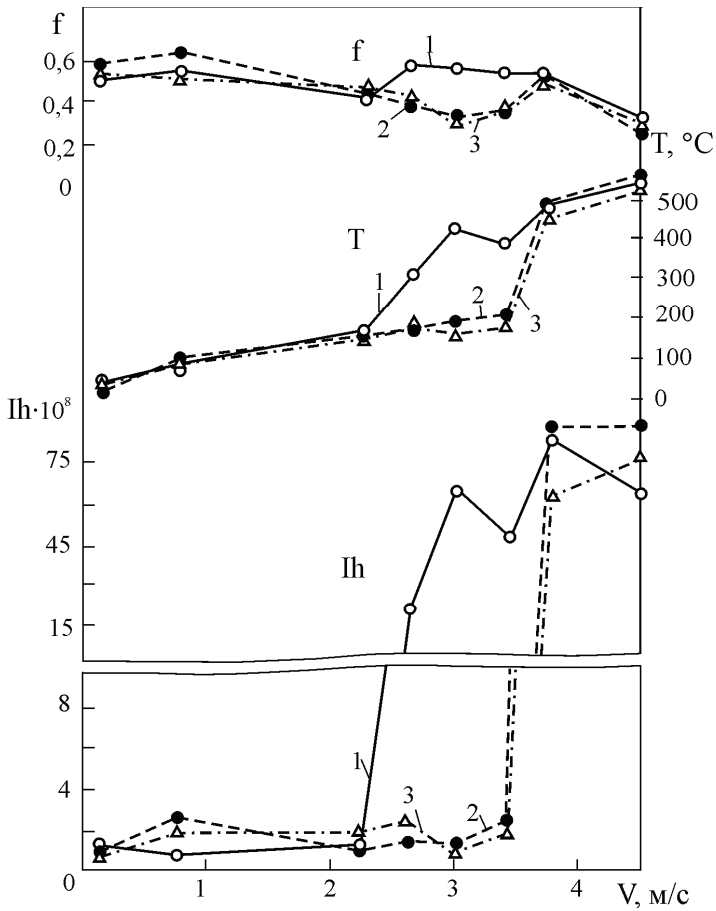


Рис. 3.49. Зависимости интенсивности изнашивания Ih , коэффициента трения f и температуры поверхностного слоя T стали У8 от скорости скольжения V при трении по стальному диску:

- 1 – лазерная закалка (ЛЗ);
- 2 – ЛЗ + фрикционная обработка (ФО) твердосплавным индентором;
- 3 – ЛЗ + ФО абразивными частицами

3.7. Влияние фрикционной обработки на механические свойства и особенности разрушения сталей

3.7.1. Влияние фрикционной обработки на механические свойства и особенности деформирования отожженной низкоуглеродистой стали при статическом и циклическом растяжении

Рассмотрим поведение при статическом и циклическом растяжении плоских образцов из отожженной стали 20 (с размерами рабочей части: длина 25 мм, ширина 7 мм и толщина 3 мм), подвергнутых с двух сторон ФО скользящим цилиндрическим твердосплавным индентором (см. рис. 3.1, б) [17, 19]. ФО обеспечивает сильное диспергирование феррито-перлитной структуры (см. рис. 3.13, 3.14), рост микротвердости поверхности стали от 1,68 до 4,25 ГПа с резким градиентом твердости в слое глубиной ~10 мкм при общей глубине упрочнения 70–80 мкм (см. рис. 3.9).

Рис. 3.50 показывает, что указанная ФО повышает прочностные и снижает пластические характеристики низкоуглеродистой стали при статическом растяжении. При этом наблюдается исчезновение зуба текучести и уменьшение длины площадки текучести на кривой нагружения образцов с упрочненным фрикционной обработкой поверхностным слоем.

Качественно подобный результат повышения прочности при снижении пластичности низкоуглеродистых сталей с феррито-перлитной структурой наблюдался при таких способах ИПД как дробеструйная обработка [4] и РКУП [86]. При обработке по технологии SMAT увеличение предела текучести низкоуглеродистой стали достигалось без изменения величины относительного удлинения [11].

В условиях «жесткого» циклического нагружения (рис. 3.51) на начальных этапах деформирования (при числе циклов $N = 10$ и 50) упрочненный ФО поверхностный слой обладает способностью к дополнительному значительному упрочнению с ростом микротвердости до 5,6 ГПа, а также ширины рентгеновской линии α -фазы (и соответственно, плотности дислокаций в слое) (рис. 3.52). Это свидетельствует о сохранении у сильнодеформированного поверхностного слоя некоторого запаса пластичности.

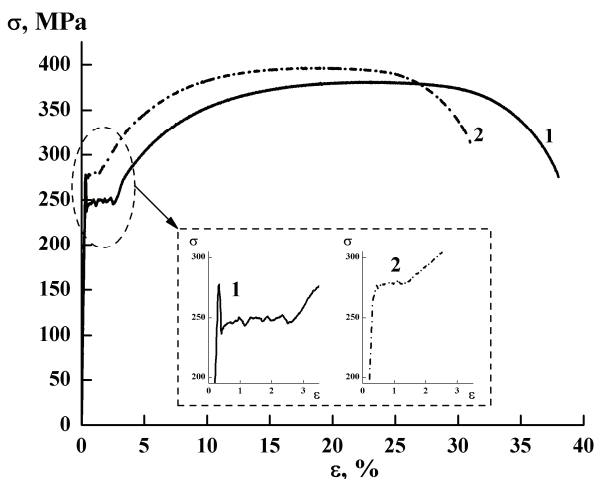


Рис. 3.50. Кривые нагружения стали 20 при одноосном растяжении: 1 – исходное отожженное состояние; 2 – после ФО

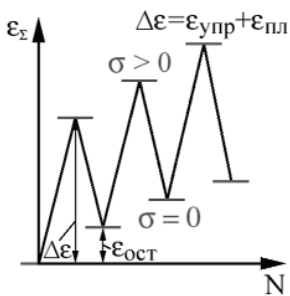


Рис. 3.51. Схема «жесткого» циклического нагружения с контролируемой величиной общей деформации $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{упр} + \varepsilon_{пл} = 0,0056$ ($\varepsilon_{упр}$ – амплитуда упругой деформации цикла; $\varepsilon_{пл}$ – амплитуда пластической деформации цикла), изменением амплитуды деформации цикла по пилообразному закону, частотой нагружения 0,5 Гц

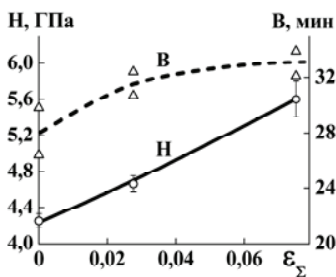


Рис. 3.52. Изменение микротвердости H и ширины B рентгеновской линии $(110)\alpha$ поверхности подвергнутой фрикционной обработке стали 20 на начальных этапах деформирования при «жестком» циклическом нагружении: ε_{Σ} – величина накопленной пластической деформации

При дальнейшем увеличении накопленной деформации происходит снижение до 3,7–4,4 ГПа микротвердости поверхности, подвергнутой ФО [17, 19]. Это может быть связано с растрескиванием (рис. 3.53, *a, в*) и последующим разрушением (рис. 3.53, *б, г*) упрочненного ФО слоя в процессе «жесткого» циклического нагружения, что обусловлено различной пластичностью упрочненного слоя и основного металла образца (см. рис. 3.50).

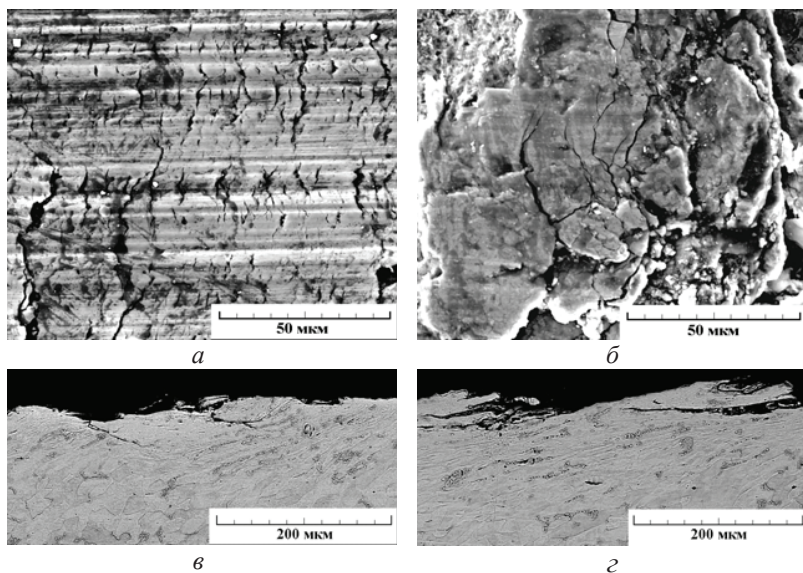


Рис. 3.53. Трещины в упрочненном ФО поверхностном слое образцов из стали 20 после «жесткого» нагружения с числом циклов $N = 50$ (*a, в*) и $N = 750$ (*б, г*): поверхность (*a, б*) и продольный шлиф (*в, г*)

Изучение профиля поверхности образцов на оптическом профилометре после циклического растяжения показывает (рис. 3.54), что ФО изменяет характер развития пластического течения материала на начальных стадиях деформирования. В неупрочненной стали 20 пластическое течение в области малых деформаций протекает за счет фронтального распространения единичной полосы Людерса–Чернова (см. рис. 3.54, *a*). Такой же характер пластического течения проявляется и при статическом растяжении, что приводит к появлению на кривой деформационного

упрочнения отожженной стали зуба и площадки текучести (см. рис. 3.50, кривая 1). У поверхностно упрочненной стали 20 пластическое течение в области малых деформаций при циклическом и статическом нагружении развивается, по-видимому, путем образования множества мезополос локализованной деформации. На это указывает отсутствие у подвергнутой ФО стали полосы Людерса–Чернова на поверхности после циклического нагружения с числом циклов $N = 10$ (см. рис.3.54, б) и зуба текучести на кривой статического нагружения (см. рис. 3.50, кривая 2).

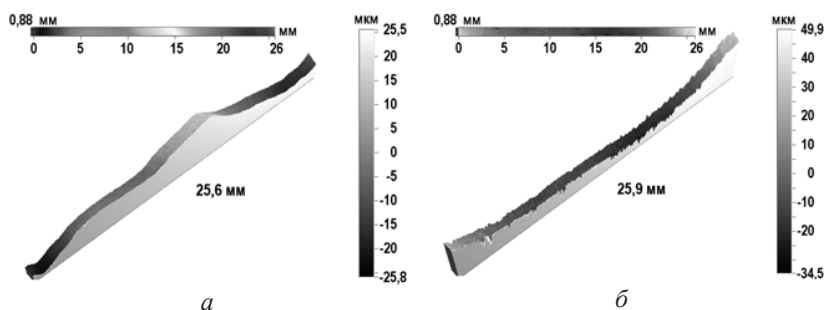


Рис. 3.54. Профилограммы поверхности образцов из стали 20 в исходном отожженном состоянии (а) и после фрикционной обработки (б), подвергнутых «жесткому» циклическому нагружению с числом циклов $N=10$

Ускоренному трещинообразованию при циклическом нагружении упрочненного поверхностного слоя способствует обусловленная фрикционной обработкой поврежденность металла (см. рис. 3.13, б, в; 3.19) и наличие на поверхности трения микротрещин (см. рис. 3.18). Для оценки трещинообразования при циклическом нагружении стали, подвергнутой ФО, может быть использован расчет общей поврежденности, которая обладает свойством аддитивности и накапливается в металле на различных стадиях деформационного воздействия [19]. Склонность к трещинообразованию может быть снижена за счет выбора режимов ФО, уменьшающих поврежденность поверхности.

Испытания на циклическое отнулевое растяжение с контролем по напряжению (рис. 3.55) показали, что упрочняющая ФО

не снижает прочность стали 20 в области малоциклового усталости (рис. 3.56, зона I), что очевидно связано с сохранением у поверхностного слоя после ФО некоторого запаса пластичности.

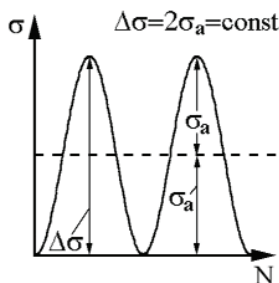


Рис. 3.55. Схема циклического нагружения с контролируемой величиной напряжения $\Delta\sigma = 2\sigma_a = \text{const}$ (σ_a – амплитуда напряжения цикла), коэффициентом асимметрии цикла $R_\sigma = \sigma_{\min}/\sigma_{\max} = 0$ (знакопостоянное отнулевое растяжение), изменением амплитуды напряжения цикла по синусоидальному закону, частотой нагружения 30 Гц

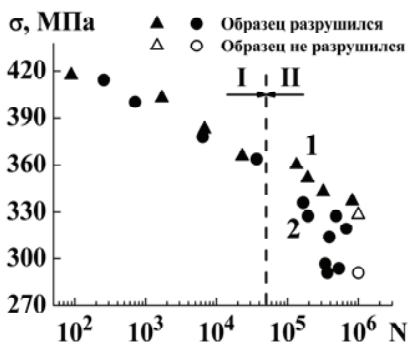


Рис. 3.56. Циклическая прочность образцов из стали 20 в исходном отожженном состоянии (1) и после ФО (2), подвергнутых нагружению в области малоциклового (I) и многоциклового (II) усталости

При наличии у прочного поверхностного слоя определенного запаса пластичности усталостные трещины, зарождаясь на его поверхности, характеризуются замедленным ростом, а также задержкой распространения на границе раздела «поверхностно упрочненный слой – подложка» [87]. Однако в области многоциклового усталостного нагружения наблюдается некоторое снижение циклической прочности образцов с упрочненным поверхностным слоем по сравнению с образцами с электрополированной поверхностью (рис. 3.56, зона II), что во многом может быть следствием наличия мелких микротрещин на поверхности образцов после ФО по использованному режиму (см. рис. 3.18).

3.7.2. Влияние фрикционной обработки и последующего отпуска на механические свойства при растяжении закаленной среднеуглеродистой стали

Для оценки влияния ФО на механические свойства термоупрочненных сталей рабочую часть ($25 \times 7 \times 2,7$ мм) плоских образцов из закаленной стали 50 подвергали с двух сторон сканированию полусферическим твердосплавным индентором (см. рис. 3.1, а). Фрикционная обработка формировала поверхностный слой с НКС (см. рис. 3.27) при общей глубине упрочнения ~ 200 мкм.

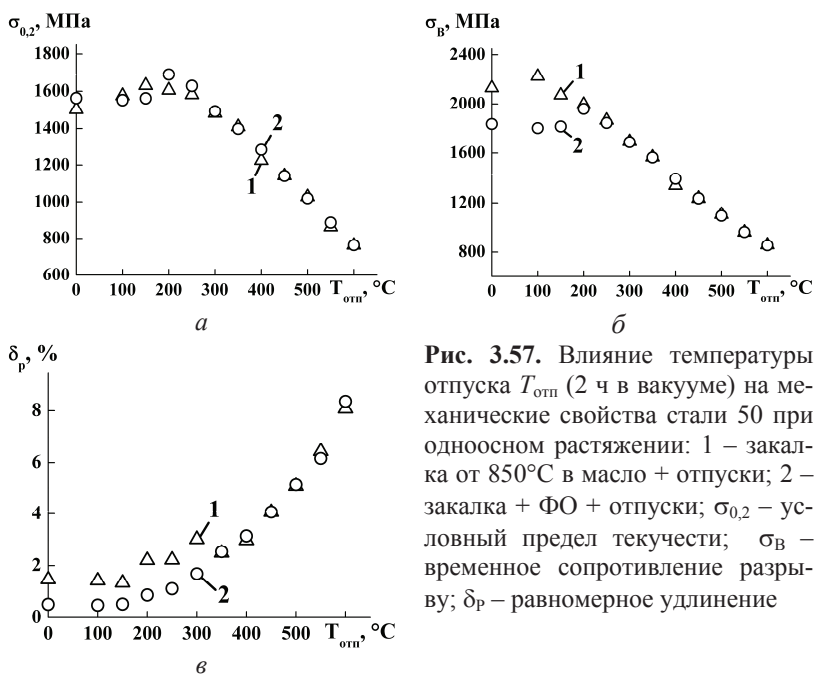


Рис. 3.57. Влияние температуры отпуска $T_{отп}$ (2 ч в вакууме) на механические свойства стали 50 при одноосном растяжении: 1 – закалка от 850°C в масло + отпуск; 2 – закалка + ФО + отпуск; $\sigma_{0,2}$ – условный предел текучести; σ_B – временное сопротивление разрыву; δ_p – равномерное удлинение

Рис. 3.57 свидетельствует, что ФО не оказывает заметного влияния на предел текучести, однако снижает предел прочности и пластичность закаленной стали, охрупчивая ее поверхностный слой. Последующий отпуск при температурах более $200\text{--}300^\circ\text{C}$ устраняет отрицательное влияние ФО на механические свойства.

3.8. Использование микроиндентирования для анализа поверхностей, подвергнутых фрикционной обработке

Для оценки физико-механических свойств поверхностных слоев материалов все большее распространение получает метод кинетического индентирования, который позволяет непрерывно регистрировать кривую $P-h$ (нагрузка на индентор – глубина внедрения индентора) (рис. 3.58) и получать количественные характеристики материала (например, твердость, модуль Юнга и др.) на различных масштабных (нано, микро и макро) уровнях [88]. Например, наноиндентирование использовано для исследования механических характеристик наноструктурного состояния железа, полученного ИПД трением [14], а микроиндентирование – для анализа поверхностных слоев коррозионностойкой стали после алмазного выглаживания [55, 56, 89] и цементированной стали 20Х после наноструктурирующей фрикционной обработки [90].

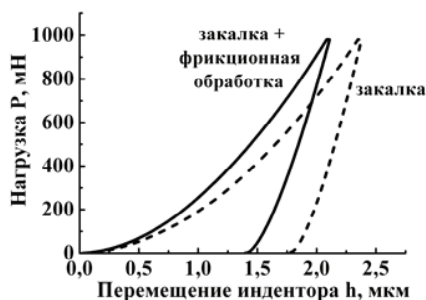


Рис. 3.58. Диаграмма нагружения индентора Викерса в координатах нагрузка P – перемещение индентора h при микроиндентировании стали 50 с нагрузкой 0,98 Н (100 гс) на приборе Fischerscope NM2000 XУm

Способность поверхностных слоев выдерживать в условиях эксплуатации заданные нагрузки без разрушения определяется целым комплексом характеристик, что требует разработки определенных критериев, позволяющих проводить сравнительный анализ различных поверхностных слоев и оценивать возможность их использования в данных условиях

эксплуатации.

В настоящее время на основе определяемых при индентировании характеристик используются такие параметры как отношение твердости к модулю упругости H/E^* , характеризующее стойкость материала к упругой деформации и износостойкость [91, 92], а также отношение H^3/E^{*2} , которое является качественной

сравнительной характеристикой сопротивления пластической деформации [93, 94]. Чем больше величины H/E^* , H^3/E^{*2} и упругое восстановление R_e ($R_e = (h_{\max} - h_p)/h_{\max} \times 100\%$, где h_{\max} и h_p – максимальная и остаточная после снятия нагрузки глубины вдавливания индентора), тем выше способность материалов сопротивляться деформации.

Данный подход, широко используемый для твердых покрытий и пленок [92-95], может быть применен и к деформационной обработке стальных поверхностей [55, 56, 89, 90]. Формируемые ФО нанокристаллические слои можно рассматривать в качестве «естественного» покрытия, резко отличающегося от материала основы морфологическими особенностями и дефектностью структуры, физико-механическими и иными свойствами.

Наноструктурирование фрикционной обработкой поверхности стали 50 (см. рис. 3.27) с исходной структурой неотпущенного мартенсита (см. рис. 3.24, в) заметно изменяет P – h -диаграмму непрерывного вдавливания индентора Виккерса (см. рис. 3.58).

В табл. 3.2 приведены данные микроиндентирования стали 50, определенные согласно стандарту ISO 14577-1:2002 [96]. Видно, что в результате уменьшения после ФО значений максимальной и остаточной глубины вдавливания индентора h_{\max} и h_p упругое восстановление R_e несколько возрастает. ФО закаленной стали обуславливает также рост твердости по Мартенсу НМ (которая учитывает не только пластическую, но и упругую деформации), твердости вдавливания при максимальной нагрузке H_{IT} , а также отношений H_{IT}/E^* и H_{IT}^3/E^{*2} . Рост указанных отношений в результате ФО связан, главным образом, с повышением твердости вдавливания H_{IT} , поскольку контактный модуль упругости E^* почти не изменяется (см. табл. 3.2). В работе [14] отмечалось, что ИПД трением приводит к снижению модуля Юнга железа только при размерах зерен меньше 30 нм. Таким образом, согласно данным микроиндентирования, наноструктурирующая ФО повышает сопротивление поверхности закаленной стали к упругой и пластической деформации.

Таблица 3.2

Результаты микроиндентирования при нагрузке на индентор 0,98 Н (100 гс) образцов из стали 50, подвергнутых закалке и ФО

Состояние образца	h_{\max} , мкм	h_p , мкм	НМ, ГПа	H_{IT} , ГПа	E^* , ГПа	R_e , %	$\frac{H_{IT}}{E^*}$	$\frac{H_{IT}^3}{E^{*2}}$, ГПа
Закалка	2,50	1,86	6,1	8,6	212	25,8	0,041	0,014
Закалка+ФО	2,20	1,46	7,9	12,4	218	33,8	0,057	0,040

Примечание: h_{\max} – максимальная глубина вдавливания индентора; h_p – остаточная глубина вдавливания индентора после снятия нагрузки; НМ – твердость по Мартенсу; H_{IT} – твердость вдавливания; E^* – контактный модуль упругости; R_e – упругое восстановление; H_{IT}/E^* – характеристика стойкости материала к упругой деформации; H_{IT}^3/E^{*2} – характеристика сопротивления материала пластической деформации

3.9. Комбинированная деформационно-термическая обработка сталей

При использовании методов ИПД наноструктурирование осуществляется преимущественно за счет формирования наноразмерной структуры (нанозерен) с чрезвычайно большой плотностью дислокаций в границах нанокристаллов и их сильной разориентировкой относительно других фрагментов. Это приводит к повышению прочности материалов, но одновременно с этим происходит снижение пластичности и увеличивается склонность к разрушению. В частности, такой результат установлен применительно к фрикционной обработке отожженной низкоуглеродистой стали [17, 19] и закаленной среднеуглеродистой стали (см. раздел 3.7).

Перевод материала в предельно деформированное состояние при ИПД может сопровождаться практически полным исчерпанием его запаса пластичности и приводить к снижению долговечности, в частности, при усталостном нагружении [97–99]. Имеются отдельные сведения о возможностях повышения пластичности (при относительно небольшом снижении или даже од-

новременном росте прочности в условиях статического растяжения) в результате дополнительного отжига после наноструктурирования методами ИПД (SMAT и УЗО) поверхностного слоя нержавеющей стали [100], низкоуглеродистой стали [101] и высоколегированной конструкционной стали ЭК-181 [102]. Аналогичный эффект наблюдали при отжиге низкоуглеродистых сталей после РКУП [86, 103].

Проведение комбинированных деформационно-термических обработок позволит расширить сферу применения фрикционной и других деформационных обработок, в частности, для упрочнения валов и других деталей, работающих в условиях статического и циклического нагружения.

Применительно к закаленной конструкционной стали 50, подвергнутой фрикционной обработке полусферическим твердосплавным индентором, на основании установленных зависимостей от температуры отпуска микротвердости (см. рис. 3.36), интенсивностей изнашивания при трении и абразивном воздействии (см. рис. 3.48), а также механических свойств при растяжении (см. рис. 3.57) был выбран оптимальный режим комбинированной деформационно-термической обработки с окончательным отпуском при 350°C (табл. 3.3, 3.4).

Таблица 3.3

Влияние термической и деформационно-термической обработок стали 50 на микротвердость H , интенсивность изнашивания Ih , условный предел текучести $\sigma_{0,2}$; временное сопротивление разрыву σ_b и равномерное удлинение δ_p при испытаниях на растяжение

Состояние образца	H , ГПа	Интенсивность изнашивания, Ih			Механические свойства		
		трение без смазки	трение со смазкой	по кремнию	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ_p , %
Закалка + отпуск 350°C	4,6	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$5,3 \cdot 10^{-9}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	1410	1570	2,5
Закалка+ФО+ отпуск 350°C	8,6	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	1400	1560	2,5

Таблица 3.4

Результаты микроиндентирования при нагрузке на индентор 0,98 Н (100 гс) образцов из стали 50, подвергнутых термической и деформационно-термической обработкам

Состояние образца	h_{\max} , мкм	h_p , мкм	НМ, ГПа	H_{IT} , ГПа	E^* , ГПа	R_e , %	$\frac{H_{IT}}{E^*}$	$\frac{H_{IT}^3}{E^{*2}}$, ГПа
Закалка + отпуск 350°C	2,90	2,33	4,5	5,8	223	19,6	0,026	0,004
Закалка+ФО+ отпуск 350°C	2,33	1,64	7,0	10,4	214	29,7	0,049	0,025

Примечание: расшифровка обозначений h_{\max} , h_p , НМ, H_{IT} , E^* , R_e , H_{IT}/E^* , H_{IT}^3/E^{*2} приведена в примечании к табл. 3.2

Данные таблиц 3.3 и 3.4 показывают, что оптимальная комбинированная обработка, включающая закалку, ФО и последующий отпуск при 350°C (1 ч), обеспечивает по сравнению с закаленной и отпущенной при этой же температуре сталью рост характеристик твердости H , НМ и H_{IT} (в 1,6–1,9 раза), снижение интенсивностей изнашивания Ih при трении и абразивном воздействии (в 2,2–2,9 раза), повышение величины упругого восстановления R_e (в 1,5 раза), а также характеристик стойкости к упругой деформации H_{IT}/E^* (в 1,9 раза) и сопротивления пластической деформации H_{IT}^3/E^{*2} (в 6,2 раза) при отсутствии снижения механических свойств стали $\sigma_{0,2}$, σ_B и δ_P .

3.10. Преимущества фрикционной обработки и перспективы ее использования в инновационных технологиях

Представленные в настоящей главе экспериментальные результаты показывают, что ФО в условиях трения скольжения и абразивного воздействия является эффективным способом формирования НКС с повышенными физико-механическими свойствами на поверхности практически любых сплавов железа, включая высокопрочные и труднодеформируемые термоупрочненные

высокоуглеродистые и цементированные стали. Этим самым ФО расширяет возможности для углубленного исследования свойств наноструктур деформационного происхождения, которые не могут быть созданы другими методами получения объемных наноструктурных материалов (РКУП, сдвиг под высоким давлением, мультиосевая деформация, винтовая экструзия и др.).

Важными технологическими преимуществами ФО являются ее применимость к стальным изделиям практически любых размеров, подвергнутых как объемной, так и поверхностной термической (например, лазерной) или химико-термической обработке, а также относительная простота и дешевизна способа.

К преимуществам ФО в условиях трения скольжения можно отнести достижение наибольших степеней пластической деформации непосредственно на поверхности материала. Это отличает ФО от обкатки или ударных упрочняющих обработок, при которых зоны максимальных касательных напряжений формируются на некотором расстоянии от поверхности и могут инициировать образование подповерхностных трещин [104].

Как и при любом реальном процессе деформирования, накопление деформаций при ФО (с определяющей ролью сдвиговой компоненты деформации) сопровождается возникновением в металле поверхностного слоя микроповрежденности (микродефектов сплошности в виде субмикропор и микротрещин). Поэтому оптимизация режимов ФО (нагрузка, форма индентора, коэффициент трения, количество циклов фрикционного нагружения и др.) для конкретных материалов, изделий и условий их эксплуатации должна проводиться не только по параметрам деформационного упрочнения, но и по параметрам поврежденности поверхностного слоя в процессе накопления пластической деформации.

Поврежденность, накопленная в изделиях с деформационно-упрочненным поверхностным слоем уже при их изготовлении и упрочнении, будет оказывать влияние на процессы деформирования и разрушения в процессе эксплуатации изделий. Так, поврежденность, накопленная при проведении упрочняющей ФО феррито-перлитной низкоуглеродистой стали, способствует ускоренному трещинообразованию при последующем циклическом нагружении. Склонность к трещинообразованию может быть снижена за счет выбора режимов ФО, уменьшающих поврежден-

ность поверхности. Как показывают литературные данные [86, 101, 103], можно ожидать увеличения пластичности феррито-перлитных сталей, упрочненных ФО, при проведении отжига.

Фрикционная обработка закаленных и низкоотпущенных сталей позволяет не только формировать в их поверхностных слоях структуру нанокристаллического мартенсита, но и в полной мере использовать положительное влияние процессов деформационного динамического старения тетрагонального мартенсита и деформационного растворения ϵ -карбидной фазы на прочность и износостойкость. За счет эффективного развития деформационного динамического старения в высокоуглеродистом мартенсита при ФО закаленной высокоуглеродистой стали достигается значительная глубина упрочнения (> 200 мкм), в несколько раз превышающая глубину деформационного упрочнения в более пластичных низкоотпущенных и отожженных сталях.

ФО обеспечивает закаленным углеродистым сталям существенное повышение твердости, сопротивления термическому разупрочнению при длительном нагреве и износостойкости при трении в парах металл-абразив и металл-металл, в том числе в условиях значительного фрикционного нагрева при испытаниях с большими (более 2 м/с) скоростями скольжения. По данным микроиндентирования в результате наноструктурирующей ФО возрастает также сопротивление поверхностного слоя упругим и пластическим деформациям.

Отрицательное влияние ФО на пластичность термоупрочненной стали устраняется проведением дополнительного оптимизированного отпуска (например, при температуре 350°C для стали 50, подвергнутой закалке и ФО). Комбинированная деформационно-термическая обработка стали (закалка + ФО + отпуск) обеспечивает повышенные уровни твердости и износостойкости при отсутствии снижения механических свойств по сравнению с закаленной и отпущенной при этой же температуре сталью.

При оптимизации режимов комбинированных обработок важно учитывать, что в условиях абразивного воздействия и трения со смазкой преимущество в износостойкости стали, упрочненной ФО, перед недеформированной сталью сохраняется или даже возрастает после отпуска в широком интервале температур (100–600°C). В условиях же адгезионного изнашивания эффек-

тивное повышение износостойкости стальных поверхностей при проведении фрикционной или комбинированной обработок достигается лишь при наличии достаточной прочности основного металла, когда не возникает критический отрицательный градиент твердости [42], приводящий к глубинному вырыванию микрообъемов упрочненного поверхностного слоя.

Комбинированная деформационно-термическая обработка закаленных низкоуглеродистых сталей, включающая наноструктурирующую ФО и отпуск при температуре $\sim 450^\circ\text{C}$, может рассматриваться в качестве способа формирования в сталях высокопрочной (твердостью ~ 6 ГПа) «бимодальной» структуры, состоящей из областей с НКС и участков из рекристаллизованных зерен феррита субмикронных (0,2-0,4 мкм) размеров. От поверхностного слоя с «бимодальной» структурой можно ожидать хорошего комплекса прочности и пластичности.

Рассмотренные преимущества ФО были реализованы при разработке способа поверхностного упрочнения стальных изделий (патент 2194773 [105]), включающего комбинированную обработку (объемная или лазерная закалка с дополнительным деформированием в условиях трения скольжения при температуре поверхностного слоя в интервале от -196 до 100°C и возможным последующим отпуском при температурах до 450°C). Способ, обеспечивающий повышение твердости, теплостойкости и трибологических свойств сталей, основан на создании в их поверхностном слое нанокристаллической мартенситной структуры, претерпевшей деформационное динамическое старение.

Возможность осуществления способа [105] при криогенных температурах обусловлена тем, что в результате усиления взаимодействия дислокаций с атомами углерода деформационное динамическое старение и диссоциация карбидов в нанокристаллическом мартенсите трения развивается даже при -196°C [20, 32], когда диффузия атомов углерода в значительной степени подавлена, однако подвижность дислокаций сохраняется весьма высокой. Снижение температуры ИПД до -196°C интенсифицирует формирование НКС в сталях [7]. Обеспечивается также эффективное охлаждение обрабатываемого изделия, что использовано при разработке способа SMGT (surface mechanical grinding treatment) [12], приводящего к наноструктурированию поверхно-

стных слоев тел вращения из металлов (в, частности, меди) при скольжении твердосплавным индентором в среде жидкого азота. Представленные в разделе 3.3 результаты открывают также дополнительные перспективы модифицирования (в частности, низкотемпературного азотирования) поверхностных слоев металлических материалов в процессе их наноструктурирования фрикционной обработкой в жидком азоте [20].

При промышленном освоении наноструктурирующих фрикционных обработок в инновационных технологиях производства прецизионных деталей важным является не только создание функционального слоя с НКС, но и обеспечение высокой чистоты обработки (низкой шероховатости) поверхности изделия. Это может достигаться не только оптимизацией формы, материала и шероховатости индентора, технологических режимов и среды механических обработок, но и как показано В.П. Кузнецовым [56, 89, 90, 106, 107], обеспечением виброустойчивости технологической системы выглаживания при использовании специального инструмента с узлом динамической стабилизации (УДС), а также проведением наноструктурирующих и выглаживающих обработок на современных динамически жестких многофункциональных токарно-фрезерных центрах (рис. 3.59).

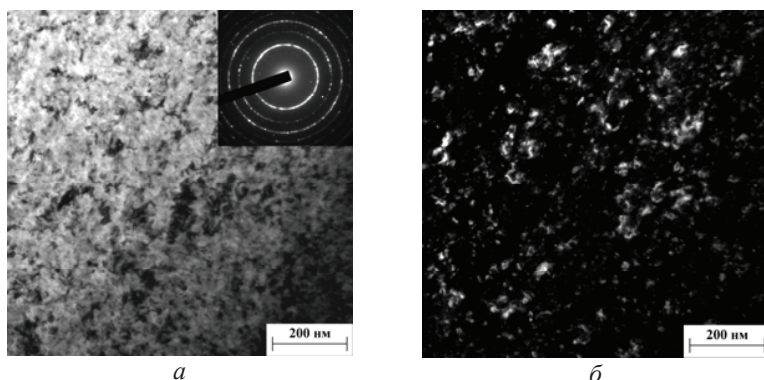


Рис. 3.59. НКС, формирующаяся в поверхностном слое цементированной детали из стали 20X при ФО на токарно-фрезерном центре: б – темнопольное изображение в рефлексе (110)а

Успешная практическая реализация фрикционных и комбинированных упрочняющих технологий может быть достигнута за счет использования адаптированных применительно к градиентным поверхностным слоям неразрушающих методов диагностики. В работах [21, 83] показана возможность использования электромагнитного вихретокового метода для неразрушающего контроля глубины упрочненного фрикционной обработкой слоя (и, соответственно, качества ФО), а также структурного состояния поверхности закаленных и низкоотпущенных сталей, подвергнутых ФО и последующему термическому воздействию. Магнитные и вихретоковые характеристики могут быть использованы в качестве параметров контроля отожженной низкоуглеродистой стали, упрочненной ФО, а также для прогнозирования ее разрушения при циклическом нагружении [108].

При подготовке материалов настоящей главы использованы результаты, полученные при поддержке проектов №№ 09-П-1-1008, 09-Т-1-1002, 09-М-12-2002, 09-С-1-1002 и гранта РФФИ № 11-08-01025-а.

Контрольные вопросы

1. Какой механизм пластической деформации приводит к формированию нанокристаллических структур при фрикционной обработке?
2. Какие технологические параметры фрикционной обработки оказывают сильное влияние на накопление деформации в металле?
3. Почему при проведении фрикционной обработки важно учитывать обусловленную деформацией поврежденность металла?
4. Какие структурные факторы определяют глубину деформационного упрочнения при фрикционной обработке сталей?
5. Как влияет содержание углерода в сталях на микротвердость и сопротивление термическому разупрочнению нанокристаллического мартенсита, формируемого фрикционной обработкой?
6. Каковы основные причины повышения теплостойкости закаленных сталей при фрикционной обработке?
7. Какое влияние оказывает фрикционная обработка на механические и трибологические свойства сталей?

8. Какие параметры, определяемые на основе индентирования, используют для анализа упрочненных поверхностных слоев?
9. По каким критериям может проводиться оптимизация режимов комбинированных деформационно-термических обработок?
10. В чем заключаются важнейшие преимущества фрикционной обработки?

Список литературы

1. В.П. Алехин, М.Х. Шоршоров. Влияние особенностей микропластической деформации вблизи свободной поверхности твердого тела на общую кинетику макропластического течения (обзор) // ФХОМ, 1973. – № 5. – С. 84-101.
2. J. Schijve. *Fatigue of Structures and Materials*. 2nd Edition // Springer, 2009. – 626 p.
3. В.Е. Панин. Физическая мезомеханика поверхностных слоев твердых тел // Физич. Мезомех., 1999.– Т.2, №6.– С.5-23.
4. G. Liu, S.C. Wang, X.F. Lou et al. Low carbon steel with nanostructured surface layer induced by high-energy shot peening // *Scr. mater.*, 2001. – Vol. 44. – P. 1791-1795.
5. В.П. Алехин, О.В. Алехин. Закономерности формирования наноструктурного состояния конструкционных и инструментальных сталей при поверхностной упрочняющей обработке и ее технологические параметры // *Деформация и разрушение материалов*, 2008. – № 9. – С. 32-39.
6. Панин В.Е., Сергеев В.П., Панин А.В. Наноструктурирование поверхностных слоев конструкционных материалов и нанесение наноструктурных покрытий. – Томск: Томск. Политех. Ун-т, 2008. – 286 с.
7. M. Umamoto, K. Todaka, K. Tsuchiya. Formation of nanocrystalline structure in carbon steels by ball drop and particle impact techniques // *Mat. Sci. Eng.: A*, 2004. – Vol.375-377. – P.899-904.

8. Z.B. Wang, N.R. Tao, S. Li et al. Effect of surface nanocrystallization on friction and wear properties in low carbon steel // *Mat. Sci. Eng.: A*, 2003. – Vol. 352, No. 1-2. – P. 144-149.
9. R. Calistes, S. Swaminathan, T.G. Murthy et al. Controlling gradation of surface strains and nanostructuring by large-strain machining // *Scr. Mater.*, 2009. – Vol. 60. – P. 17-20.
10. J.G. Li, M. Umemoto, Y. Todaka, K. Tsuchiya. A microstructural investigation of the surface of a drilled hole in carbon steels // *Acta Mater.*, 2007. – Vol. 55, No. 4. – P. 1397-1406.
11. K. Lu, J. Lu. Nanostructured surface layer on metallic materials induced by surface mechanical attrition treatment // *Mat. Sci. Eng.: A*, 2004. – Vol. 375-377. – P. 38-45.
12. W.L. Li, N.R. Tao, K. Lu. Fabrication of a gradient nano-microstructured surface layer on bulk copper by means of a surface mechanical grinding treatment // *Scr. Mater.*, 2008. – Vol. 59. – P. 546-549.
13. А.И. Юркова, Ю.В. Мильман, А.В. Бякова. Структура и механические свойства железа после поверхностной интенсивной пластической деформации трением. I. Особенности формирования структуры // *Деформация и разрушение материалов*, 2009. – № 1. – С. 2-11.
14. А.И. Юркова, Ю.В. Мильман, А.В. Бякова. Структура и механические свойства железа после поверхностной интенсивной пластической деформации трением. II. Механические свойства нано- и субмикроструктурного железа // *Деформация и разрушение материалов*, 2009. – №2. – С.2-8.
15. А.В. Макаров, Л.Г. Коршунов. Повышение твердости и износостойкости закаленных лазером стальных поверхностей с помощью фрикционной обработки // *Трение и износ*, 2003. – Т. 24, № 3. – С. 301-306.
16. А.В. Макаров, Л.Г. Коршунов, И.Ю. Малыгина, И.Л. Солодова. Повышение теплостойкости и износостойкости зака-

- ленных углеродистых сталей фрикционной упрочняющей обработкой // МиТОМ, 2007. – № 3. – С. 57-62.
17. А.В. Макаров, Р.А. Саврай, И.Ю. Малыгина, Н.А. Поздеева. Влияние упрочняющей фрикционной обработки на механические свойства и особенности деформирования при статическом и циклическом нагружении низкоуглеродистой стали // ФХОМ, 2009. – № 1. – С. 92-102.
 18. А.В. Макаров, Н.А. Поздеева, И.Ю. Малыгина. Повышение микротвердости и теплостойкости низкоуглеродистых сплавов железа при наноструктурировании поверхности фрикционной обработкой // Деформация и разрушение материалов, 2010. – № 5. – С. 32-38.
 19. A.V. Makarov, R.A. Savrai, N.A. Pozdejeva, S.V. Smirnov et al. 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 // Surf. Coat. Technol., 2010. – Vol. 205. – Is. 3. –P. 841-852.
 20. А.В. Макаров, Л.Г. Коршунов, В.Б. Выходец и др. Влияние упрочняющей фрикционной обработки на химический состав, структуру и трибологические свойства высокоуглеродистой стали // ФММ, 2010. – Т. 110, № 5. – С. 530-544.
 21. А.В. Макаров, И.Ю. Малыгина, Р.А. Саврай и др. Влияние упрочняющей фрикционной обработки и последующего отпуска на структуру, твердость и вихретоковые характеристики закаленных конструкционных сталей // Упрочняющие технологии и покрытия, 2011. – № 4. – С. 26-33.
 22. Ю.И. Бабей. Физические основы импульсного упрочнения стали и чугуна. – Киев: Наук. думка, 1988. – 240 с.
 23. Л.М. Рыбакова, Л.И. Куксенова, Ю.А. Назаров. Структура поверхностных слоев и износостойкость закаленной стали 50Г после финишной антифрикционной безабразивной обработки // МиТОМ, 1993. – № 3. – С. 5-9.

24. Л.С. Белевский, В.П. Анцупов, В.А. Досманов. Повышение износостойкости нанесением медьсодержащих покрытий проволочными щетками // Трение и износ, 1989. – Т. 10. – № 1. – С. 119-123.
25. А.Н. Завалицин. Образование диссипативных структур при механическом нанесении металлических покрытий на стальную поверхность // ФММ, 2003.– Т.96, №5.– С.61-66.
26. Ю.К. Машков, В.Р. Эдигаров, М.Ю. Байбарацкая, З.Н. Овчар. Комбинированное фрикционно-электрическое модифицирование стальных поверхностей трения // Трение и износ, 2006. – Т. 27, № 1. – С. 89-94.
27. I. Heilmann, W.A. Clark, D.A. Rigney. Orientation determination of subsurface cells generated by sliding // Acta Metallurgica, 1983. – Vol. 31, No. 8. – P. 1293-1305.
28. Z.Y. Yang, M.G.S. Naylor, D.A. Rigney. Sliding wear of 304 and 310 stainless steels // Wear, 1985. – Vol. 105. – P. 73-86.
29. Л.Г. Коршунов. Структурные превращения при трении и износостойкость аустенитных сталей // ФММ, 1992. – № 8. – С. 3-21.
30. И.И. Гарбар, А.С. Кисель. Прочность фрагментированных структур в поверхностном слое и в объеме металла // Доклады АН СССР. Сер. Техн. физика, 1991. – Т. 318, № 6. – С. 1381-1385.
31. L.G. Korshunov, A.V. Makarov, N.L. Chernenko. Ultrafine Structures Formed upon Friction and Their Effect on the Tribological Properties of Steels // Phys. Met. Metallogr., 2000. – Vol. 90, S. 1. – P. S48-S58.
32. Л.Г. Коршунов, А.В. Макаров, Н.Л. Черненко, С.П. Насонов. Структура, прочность и теплостойкость мартенсита стали У8, деформированной трением // ФММ, 1996. – Т. 82, № 2. – С. 38-48.
33. А.В. Макаров, Л.Г. Коршунов. Прочность и износостойкость нанокристаллических структур поверхностей трения

- сталей с мартенситной основой // Изв. Вузов. Физика, 2004. – № 8. – С. 65-80.
34. А.В. Макаров, Л.Г. Коршунов, И.Л. Солодова, И.Ю. Малыгина. Твердость, теплостойкость и трибологические свойства закаленных углеродистых сталей, упрочненных в условиях трения скольжения // Деформация и разрушение материалов. – 2006. – № 4. – С. 26-33.
 35. T.S. Wang, J. Yang, C.J. Shang et al. Sliding friction surface microstructure and wear resistance of 9SiCr steel with low-temperature austempering treatment // Surf. Coat. Technol., 2008. – Vol. 202. – P. 4036-4040.
 36. В.А. Лихачев, В.Е. Панин, Е.Э. Засимчук и др. Кооперативные деформационные процессы и локализация деформации. – Киев: Наукова Думка, 1989. – 320 с.
 37. В.Е. Панин, П.А. Витязь. Физическая мезомеханика разрушения и износа на поверхности трения твердых тел // Физич. Мезомех., 2002. – Т. 5, № 1. – С. 5-13.
 38. В.И. Владимиров. Проблемы физики трения и изнашивания // В сб. науч. тр. Физика износостойкости поверхности.– Л., 1988. – С. 8-41.
 39. В.И. Владимиров, А.Е. Романов. Дисклинации в кристаллах. – Л.: Наука, 1986. – 224 с.
 40. Л.Г. Коршунов, А.В. Макаров, Н.Л. Черненко. Нанокристаллические структуры трения в сталях и сплавах, их прочностные и трибологические свойства // Развитие идей академика В.Д. Садовского. – Екатеринбург, 2008. – С. 218-241.
 41. Л.Г. Коршунов, В.А. Шабашов, Н.Л. Черненко, В.П. Пилюгин. Влияние напряженного состояния зоны фрикционного контакта на формирование структуры поверхностного слоя и трибологические свойства сталей и сплавов // ФММ, 2008. – Т. 105, № 1. – С. 70-85.

42. И.В. Крагельский, М.Н. Добычин, В.С. Комбалов. Основы расчетов на трение и износ. – М.: Машиностроение, 1977. – 526 с.
43. А.В. Макаров, Л.Г. Коршунов, И.Л. Солодова. Износостойкость и деформационное упрочнение углеродистых и низколегированных инструментальных сталей в условиях трения скольжения с большими контактными нагрузками // Трение и износ, 2000. – Т. 21, № 5. – С. 501-510.
44. А.В. Макаров, Л.И. Анисимова, Л.Г. Коршунов. Влияние больших концентраций водорода (0,10-0,65 мас. %) на трибологические свойства β -титанового сплава ВТ35 // Трение и износ, 2002. – Т. 23, № 5. – С. 541-550.
45. А.В. Макаров, Л.Г. Коршунов, В.М. Счастливец и др. Структура, трибологические и механические свойства азотсодержащих высокохромистых сталей с мартенситной основой // ФММ, 2003. – Т. 96, В. 3. – С. 101-112.
46. Р.З. Валиев, И.В. Александров. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 398 с.
47. K. Dai, L. Shaw. Comparison between shot peening and surface nanocrystallization and hardening processes // Mat. Sci. Eng.: A, 2007. – Vol. 463. – Is. 1-2. – P. 46-53.
48. Д.И. Вичужанин, А.В. Макаров, С.В. Смирнов и др. Напряженно-деформированное состояние и поврежденность при фрикционной упрочняющей обработке плоской стальной поверхности скользящим цилиндрическим индентором // Проблемы машиностроения и надежности машин, 2011. – № 5.
49. J.H. Dautzenberg, J.H. Zaat. Quantitative determination of deformation by sliding wear // Wear, 1973.– Vol.23.– No.1.– P.9-19.
50. A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon. Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications // Progr. Mat. Sci., 2008. – Vol. 53. – P. 893-979.

51. R.Z. Valiev, T.G. Langdon. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement // *Progr. Mat. Sci.*, 2006. – Vol. 51. – P. 881-981.
52. J.G. Li, M. Umemoto, Y. Todaka, K. Tsuchiya. Role of strain gradient on the formation of nanocrystalline structure produced by severe plastic deformation // *J. Alloys Comp.*, 2007. – Vol. 434-435. – P. 290-293.
53. В.И. Владимиров. Физическая природа разрушения материалов. М.: Металлургия, 1984. – 284 с.
54. С.В. Смирнов, В.П. Швейкин. Пластичность и деформируемость углеродистых сталей при обработке давлением. Екатеринбург: УрО РАН, 2009. – 255 с.
55. В.П. Кузнецов, А.В. Макаров, Р.А. Саврай и др. Технологические и материаловедческие аспекты финишной обработки выглаживанием коррозионностойких сталей на токарно-фрезерных центрах // Матер. V Росс. науч.-техн. конф. «Ресурс и диагностика материалов и конструкций», Екатеринбург, 25-29 апр. 2011. – Эл. опт. диск, Статья № 96. – 25 с.
56. В.П. Кузнецов, А.В. Макаров, Р.А. Саврай и др. Финишная обработка термоупрочненной высокохромистой стали однопроводным алмазным выглаживанием на токарно-фрезерном центре инструментом с узлом динамической стабилизации // Вестник научно-технического развития, 2011. – № 5 (45). – С. 20-36.
57. W.H. Jiang, F.E. Pinkerton, M. Atzmon. Deformation-induced nanocrystallization: A comparison of two amorphous Al-based alloys // *J. Mat. Res.*, 2005. – Vol. 20. – Is. 3. – P. 696-702.
58. J. Lamaitre, J. Chaboche. A non-linear model of creep-fatigue damage accumulation and interaction, *Mechanics and viscoplastic media and bodies*, Springer-Verlag, 1975. – P. 291-300.
59. A.G. Atkins. Fracture in forming // *Mat. Proc. Technol.*, 1996. – Vol. 56. – P. 609-618.

60. S.V. Smirnov, T. Domilovskaya. Definition of the kinetic equation form for damage under the plastic deformation // *Fat. Fract. Eng. Mat. Struct.*, 2003. – Vol. 26. – P. 373-379.
61. V.L. Kolmogorov, S.V. Smirnov. The restoration of the margin of metal plasticity after cold deformation // *J. Mat. Proc. Technol.*, 1998. – Vol. 74. – P. 83-88.
62. D.A. Rigney. Transfer, mixing and associated chemical and mechanical processes during the sliding of ductile materials // *Wear*, 2000. – Vol. 245. – P. 1-9.
63. Д. Бакли. Поверхностные явления при адгезии и фрикционном взаимодействии. – М.: Машиностроение, 1986. – 359 с.
64. М.С. Беккер, М.Ю. Куликов. Исследование механизма изнашивания инструмента из быстрорежущей стали // *Трение и износ*, 1987. – Т. 8, № 3. – С. 473-479.
65. J.M. Mayer, E. Rimini. *Ion Beam Handbook for Materials Analysis*. – N.Y.: Acad. Press, 1977. – 308 p.
66. А.В. Макаров, Р.А. Саврай, Н.А. Поздеева, И.Ю. Малыгина. Сопротивление разупрочнению и изменение химического состава поверхности трения высокоуглеродистой стали при длительном нагреве в вакууме // *Изв. Челяб. науч. центра*, 2009. – В. 2 (44). – С. 22-27.
67. Л.Г. Коршунов, Н.Л. Черненко. Влияние ϵ -мартенсита на абразивную износостойкость железомарганцевых сплавов // *ФММ*, 2002. – Т. 94, № 6. – С. 53-61.
68. Л.Г. Коршунов, А.В. Макаров, Н.Л. Черненко. Прочностные и трибологические свойства нанокристаллических структур, формирующихся в сталях и сплавах при абразивном и адгезионном изнашивании // В сб. трудов «Нанотехнология и физика функциональных нанокристаллических материалов». Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – Т. 1. – С. 288-305.
69. А.В. Макаров, Л.Г. Коршунов, В.М. Счастливцев и др. Структура и абразивная износостойкость закаленных и от-

- пущенных заэвтектоидных углеродистых сталей // ФММ, 2004. – Т. 98, № 4. – С. 96-112.
70. Л.Г. Коршунов, А.В. Макаров, Н.Л. Черненко. Структурные аспекты износостойкости сталей мартенситного класса // ФММ, 1994. – Т. 78, № 4. – С. 128-146.
71. В.Т. Гаврилюк. Распределение углерода в стали. – Киев: Наукова думка, 1987. – 208 с.
72. D. Kalish, M. Kohen. Structural changes and strengthening in the strain tempering of martensite // Mat. Sci. Eng., 1970. – Vol. 6. – No. 3. – P. 156-166.
73. H. Swahn, P.C. Becker, O. Vingsbo. Martensite decay during rolling contact fatigue in ball bearings // Met. Trans., 1976. – Vol. 7A, No. 8. – P. 1099-1110.
74. X. Sauvage, X. Quelebec, J.J. Malandain, P. Pareige. Nanostructure of a cold drawn tempered martensitic steel // Scr. Mater., 2006. – Vol. 54. – P. 1099-1103.
75. H.W. Zhang, S. Ohsaki, S. Mitao et al. Microstructural investigation of white etching layer on pearlite steel rail // Mat. Sci. Eng.: A, 2006. – Vol. 421. – P. 191-199.
76. М.В. Дегтярев, Л.М. Воронова, Т.И. Чашухина. Особенности формирования и рекристаллизации субмикроструктурной структуры закаленной стали 20Г2Р. II. Низкотемпературная рекристаллизация // ФММ, 2005. – Т. 99, №4. – С. 83-89.
77. М.В. Дегтярев, Т.И. Чашухина, Л.М. Воронова. Зависимость твердости от параметров ультрадисперсной структуры железа и конструкционных сталей // ФММ, 2004. – Т. 98, № 5. – С. 98-110.
78. Р.З. Валиев, М.Ю. Мурашкин. Объемные наноструктурные материалы: методы получения, необычные свойства и перспективные применения // В кн. Перспективные материалы, том III: Наноматериалы технического и медицинского назначения. Учеб. пособие / Под ред. Д.Л. Мерсона. ТГУ, МИСиС, 2009. – С. 111-170.

79. В.Н. Чувильдеев, В.И. Копылов, А.В. Нохрин и др. Аномальный рост зерен в нано- и микрокристаллических материалах, полученных методами равноканального углового прессования. Ч. I. Структурные исследования // *Материаловедение*, 2003. – № 4. – С. 9-17.
80. Yu. Ivanisenko, R.K. Winderlich, R.Z. Valiev, H.-J. Fecht. Annealing behaviour of nanostructured carbon steel produced by severe plastic deformation // *Scr. Mater.*, 2003. – Vol. 49. – P. 947-952.
81. K.-T. Park, D.H. Shin. Annealing behavior of submicrometer grained ferrite in a low carbon steel fabricated by severe plastic deformation // *Mat. Sci. Eng.: A*, 2002. – Vol. 334. – P. 79-86.
82. Y. Xu, Z.G. Liu, M. Umemoto, K. Tsuchiya. Formation and annealing behavior of nanocrystalline ferrite in Fe-0.89C spheroidite steel produced by ball milling // *Met. Mater. Trans.: A*, 2002. – Vol. 33. – No. 7. – P. 2195-2203.
83. А.В. Макаров, Э.С. Горкунов, Л.Х. Коган, И.Ю. Малыгина. Оценка качества упрочняющей фрикционной обработки и последующего отпуска эвтектоидной стали вихретоковым методом // *Дефектоскопия*, 2009. – № 2. – С. 78-91.
84. L. Zhou, G. Liu, Z. Han, K. Lu. Grain size effect on wear resistance of a nanostructured AISI52100 steel // *Scr. Mater.*, 2008. – Vol. 58. – P. 445-448.
85. X.R. Lv, S.G. Wang, Y. Liu et al. Effect of nanocrystallization on tribological behaviors of ingot iron // *Wear*, 2008. – Vol. 264. – P. 535-541.
86. J.T. Wang, C. Xu, Z.Z. Du et al. Microstructure and properties of a low-carbon steel processed by equal-channel angular pressing // *Mat. Sci. Eng.: A*, 2005. – Vol. 410-411. – P. 312-315.
87. С.В. Панин. Деформация и разрушение на мезоуровне поверхностно упрочненных материалов // *Физич. Мезомех.*, 2005. – Т. 8, № 3. – С. 31-47.

88. Ю.И. Головин. Наноиндентирование и его возможности. – М.: Машиностроение, 2009. – 356 с.
89. В.П. Кузнецов, А.В. Макаров, Р.А. Саврай и др. Формирование высококачественных поверхностей деталей из коррозионностойкой стали выглаживанием специальным инструментом с узлом динамической стабилизации на токарно-фрезерном центре // Упрочняющие технологии и покрытия, 2011. – № 8.
90. В.П. Кузнецов, А.В. Макаров, Н.А. Поздеева и др. Повышение прочности, теплостойкости и износостойкости деталей из цементированной стали 20X наноструктурирующим фрикционным выглаживанием на токарно-фрезерных центрах // Упрочняющие технологии и покрытия, 2011. – № 9.
91. Y.T. Cheng, C.M. Cheng. Relationships between hardness, elastic modulus and the work of indentation // Appl. Phys. Lett, 1998. – Vol. 73. – No. 5. – P. 614-618.
92. A. Leyland, A. Matthews. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimized tribological behavior // Wear, 2000. – Vol. 246. – P. 1-11.
93. P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, J. Musil. Structure-property relationships in single- and dual-phase nanocrystalline hard coatings // Surf. Coat. Technol., 2003. – Vol. 174-175. – P. 725-731.
94. A. Leyland, A. Matthews. Design criteria for wear-resistant nanostructured and glassy-metal coatings // Surf. Coat. Technol., 2004. – Vol. 177-178. – P. 317-324.
95. Д.В. Штанский, С.А. Кулинич, Е.А. Левашов, J.J. Moore. Особенности структуры и физико-механических свойств наноструктурных тонких пленок // ФТТ, 2003. – Т. 45, В. 6. – С. 1122-1129.
96. ISO 14577-1:2002. Metallic materials – Instrumented indentation test for hardness and materials parameters – Part 1: Test method.

97. V. Patlan, A. Vinogradov, K. Higashi, K. Kitagawa. Overview of fatigue properties of fine grain 5056 Al-Mg alloy processed by equal-channel angular pressing // *Mat. Sci. Eng.: A*, 2001. – Vol. 300, No. 1-2. – P. 171-182.
98. T. Hanlon, Y.-N. Kwon, S. Suresh. Grain size effects on the fatigue response of nanocrystalline metals // *Scr. Mater.*, 2003. – Vol. 49. – P. 675-680.
99. H. Mughrabi, H.W. Höppel, M. Kautz. Fatigue and microstructure of ultrafine-grained metals produced by severe plastic deformation // *Scr. Mater.*, 2004. – Vol. 51, No. 8. – P. 807-812.
100. T. Roland, D. Reintant, K. Lu, J. Lu. Enhanced mechanical behavior of a nanocrystallised stainless steel and its thermal stability // *Mat. Sci. Eng.: A*, 2007. – Vol. 445-446. – P. 281-288.
101. А.В. Панин, В.А. Клименов, Ю.И. Почивалов, А.А. Сон. Влияние состояния поверхностного слоя на механизм пластического течения и сопротивление деформации малоуглеродистой стали // *Физич. Мезомех.*, 2001. – Т. 4, № 4. – С. 85-92.
102. А.В. Панин, М.В. Леонтьева-Смирнова, В.М. Чернов и др. Повышение прочностных характеристик конструкционной стали ЭК-181 на основе многоуровневого подхода физической мезомеханики // *Физич. Мезомех.*, 2007. – Т. 10, № 4. – С. 73-86.
103. Е.Г. Астафурова, Г.Г. Захарова, Е.В. Найденкин и др. Структура и механические свойства низкоуглеродистой феррито-перлитной стали 10Г2ФТ после интенсивной пластической деформации и последующих высокотемпературных отжигов // *Физич. Мезомех.*, 2010. – Т. 13, № 4. – С. 91-101.
104. С.В. Пинегин. Контактная прочность в машинах. – М.: Машиностроение, 1965. – 191 с.

105. Патент 2194773, РФ. Способ обработки стальных изделий / А.В. Макаров, Л.Г. Коршунов, А.Л. Осинцева. – Оpubл. в БИМП, 2002. – № 35.
106. В.П. Кузнецов. Методика определения параметров инструмента для упругого выглаживания деталей на основе моделирования нелинейной динамики процесса // Машиностроение и инженерное образование – 2009. – № 3 (20). – С. 18-26.
107. В.П. Кузнецов. Имитационное моделирование влияния параметров технологической системы на виброустойчивость выглаживания поверхностей деталей // Металлообработка. –2010. – № 1. – С. 7-16.
108. А.В. Макаров, Р.А. Саврай, Э.С. Горкунов и др. Влияние упрочняющей фрикционной обработки на особенности магнитного и вихретокового контроля отожженной конструкционной стали, подвергнутой циклическому нагружению // Дефектоскопия, 2008. – № 7. – С. 74-92.

Дополнительная литература

1. Ф.П. Боуден, Д. Тейбор. Трение и смазка твердых тел. – М.: Машиностроение, 1968. – 543 с.
2. Х. Чихос. Системный анализ в трибонике. – Пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 351 с.
3. Л.Г. Коршунов. Испытания металлов на износостойкость при трении // Металловедение и термическая обработка стали. Справ. изд. В 3-х т. / Под. ред. М.Л. Бернштейна, А.Г. Рахштадта. – Т.1. Методы испытаний и исследования. В 2-х кн. Кн.2. – М.: Металлургия, 1991. – С. 387-413.
4. М.А. Смирнов, В.М. Счастливцев, Л.Г. Журавлев. Основы термической обработки стали: Учебное пособие. – Екатеринбург: УрО РАН, 1999. – 495 с.
5. В.Л. Колмогоров. Механика обработки металлов давлением. – М.: Металлургия, 1986. – 688 с.
6. Л.Г. Одинцов. Упрочнение и отделка деталей поверхностным пластическим деформированием: Справочник. – М.: Машиностроение, 1987. – 328 с.
7. В.А. Лихачев, Р.Ю. Хайров. Введение в теорию дисклинаций. – Л.: Ленинградский гос. ун-т, 1975. – 183 с.
8. В.В. Рыбин. Большие пластические деформации и разрушение металлов. – М.: Металлургия, 1986. – 224 с.
9. Р.З. Валиев, И.В. Александров. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000. – 272 с.
10. Ю.Р. Колобов, Р.З. Валиев. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. – Новосибирск: Наука, 2001. – 232 с.
11. Н.И. Носкова, Р.Р. Мулюков. Субмикрокристаллические и нанокристаллические металлы и сплавы. – Екатеринбург: УрО РАН, 2003. – 269 с.
12. Ю.И. Головин. Введение в нанотехнику. – М.: Машиностроение, 2008. – 496 с.
13. В.Ф. Терентьев. Усталостная прочность металлов и сплавов. – М.: Интермет Инжиниринг, 2002. – 288 с.

Глава 4. ВЛИЯНИЕ БОРА НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ

Гринберг Е. М.

Тульский государственный университет, Тула, Россия



Гринберг Евгений Маркусович (родился в 1939 г.) – профессор кафедры «Физика металлов и материаловедение» Тульского государственного университета, доктор технических наук, профессор.

Основное направление научных исследований – закономерности формирования структуры литых и порошковых микролегированных сплавов. Впервые в СССР для качественного и количественного анализа распределения малых содержаний бора в сплавах применил метод трековой автордиографии на твердотельных детекторах. Выполненные исследования позволили выявить природу твердых растворов и установить механизмы диффузии бора в различных фазах железа, разработать физическую модель формирования дислокационной структуры диффузионного слоя при диффузии малорастворимой примеси, обосновать принципы выбора составов и режимов термической обработки борсодержащих сплавов на основе железа и тугоплавких металлов.

Ключевые слова: Борсодержащие стали; структурообразование; микролегирование; конкурентная сегрегация; отжиг; нормализация; закалка; отпуск; прокаливаемость; механические свойства.

Основные термины и определения

Прокаливаемость (hardenability) – глубина закаленного слоя.

Граница зерна (grain boundary) – узкая прослойка материала поликристалла, разделяющая соседние зерна и не принадлежащая по структуре ни одному из них.

Прочность (strength) – способность материала выдерживать при эксплуатации заданный уровень напряжений.

Пластичность (ductility) – способность материала выдерживать приемлемые деформации без разрушения.

Вязкость (toughness) – сопротивляемость материала распространению трещины.

Принятые обозначения

$\sigma_{0,2}$ – условный предел текучести;

σ_b – временное сопротивление разрушению;

δ – относительное удлинение;

ψ – относительное остаточное сужение;

KCU – ударная вязкость;

НВ – твердость по Бринеллю;

HRC – твердость по Роквеллу;

$T_{отп}$ – температура отпуска;

T_z – температура закалки;

d_A – размер зерна аустенита.

Введение

Расширение производства и потребления легированных конструкционных сталей позволяет значительно увеличить надежность и долговечность деталей и механизмов, снизить их металлоемкость. Вместе с тем, возрастающее истощение сырьевых и энергетических ресурсов выдвигает на первый план необходимость удовлетворения постоянно растущих требований к качеству металлических материалов при минимальном расходе дорогостоящих легирующих элементов. В решении этой проблемы ведущая роль принадлежит микролегированным сплавам. Микродобавки некоторых элементов и, в частности, бора позволяют в широких пределах изменять свойства сталей в благоприятном направлении.

Наиболее известным эффектом легирования сталей бором является значительное повышение прокаливаемости. Ни один из известных элементов при содержании порядка $5 \cdot 10^{-4}$ % не может сравниться с бором по эффективности подобного влияния. При этом уже в самых ранних работах, посвященных борсодержащим сталям (БСС), отмечалось, что положительное влияние бора на механические свойства сталей сохраняется только при очень малых его добавках, т.е. по современной терминологии – при микролегировании.

Впервые в промышленных масштабах легирование сталей бором было использовано в США в начале второй мировой войны, когда страна оказалась отрезанной от традиционных источников важнейших легирующих элементов (и, прежде всего, никеля), используемых при выплавке качественных сталей. В Европе первоначально БСС выпускались лишь изредка и только в 60-е годы XX столетия стали производиться в значительных масштабах, особенно, в Швеции, а затем в Италии.

В основе устойчивого и сохраняющего благоприятные тенденции в настоящее время подъема производства БСС лежат следующие факторы:

- сокращение сырьевых запасов традиционных легирующих элементов, сопровождающееся повышением их стоимости. Достаточно большое содержание соединений бора в земной коре и обширная география их месторождений, наряду с малой величи-

ной присадки бора в сталь, делают его сравнительно недорогим легирующим элементом, запасы которого имеются во многих промышленно развитых странах;

- резкое увеличение затрат на обеспечение отжига материалов, используемых для холодной объемной штамповки, связанное с ростом стоимости энергетических ресурсов. Легирование бором позволяет снизить содержание углерода в стали без потери прочности после окончательной термической обработки и, следовательно, исключить операцию отжига в технологическом цикле производства холоднодеформированных изделий;

- благоприятные перспективы в области разработки материалов для сварных конструкций, обусловленные возможностью снижения содержания углерода в стали при микролегировании бором без ухудшения механических свойств;

- эффективное влияние бора на измельчение структуры при ускоренном охлаждении, делающее его обязательным компонентом многих высокопрочных низколегированных (ВПНЛ) сталей, разработка которых, по мнению многих исследователей, является одним из наиболее перспективных направлений развития металлургии;

- значительные успехи в развитии технологии металлургического производства, в результате которых стало возможным стабильное усвоение бора жидкой сталью и надежная защита его от взаимодействия с кислородом и азотом. Достигнуты успехи и в получении непрерывнолитой стали с бором, повысилась надежность способов контроля содержания бора в металле в интервале $10^{-3} \dots 10^{-4} \%$ и т.д.

Проблеме легирования бором чугуна и стали посвящены многочисленные публикации как отечественных, так и зарубежных специалистов. Наиболее полно результаты этих исследований обобщены в монографиях [1–3]. Опыт применения БСС в автомобилестроении проанализирован также в одном из разделов настоящего учебника [4]. Можно считать, что низколегированные борсодержащие стали представляют собой семейство со своими специфическими свойствами и должны быть выделены в специальный класс [5]. Вследствие серьезных трудностей, сопутствующих внедрению БСС в производство, период с начала ис-

следовательских разработок до их стандартизации и массового промышленного использования растянулся на 30–40 лет [6, 7].

Современному развитию производства и применения БСС благоприятствует "удачное" сочетание экономических затруднений и стремления сократить использование дефицитных легирующих материалов со значительным прогрессом в понимании поведения бора в стали, что существенно облегчает управление процессами производства легированной бором стали.

В то же время, до сих пор наблюдается противоречивость в результатах экспериментальных исследований влияния бора на структурообразование и свойства сталей. По некоторым аспектам поведения бора в железе и стали, в том числе, физической природе высокой эффективности влияния бора на прокаливаемость сталей, до сих пор отсутствует единая точка зрения. Применяемые в производственной практике режимы термической обработки БСС не позволяют в максимальной мере использовать положительное влияние бора на формирование структуры и свойств.

4.1. Физическая природа высокой эффективности влияния бора на структурообразование и свойства сталей

На рис. 4.1 представлена диаграмма состояния системы Fe–В, приведенная в одном из последних справочных изданий по двойным диаграммам на основе железа [8]. Система характеризуется незначительной взаимной растворимостью в твердом состоянии и существованием двух соединений – Fe_2B и FeB . Однако эта диаграмма не дает практически никаких сведений об области концентраций бора менее 0,1%. Можно лишь констатировать, что как в α -, так и в γ -железе растворимость бора значительно меньше, чем углерода.

Развитие техники приготовления чистых сплавов, появление новых и повышение точности ранее используемых методов анализа способствовали активному развитию исследований, направленных на уточнение диаграммы состояния системы Fe–В в области малых концентраций бора. Однако результаты экспериментальных исследований, выполненных различными авторами, существенно отличались между собой. С появлением метода трековой автордиографии (ТА) [9, 10], позволяющего с высокой чув-

ствительностью регистрировать малые содержания бора, работы по определению растворимости бора в железе получили как бы "второе дыхание".

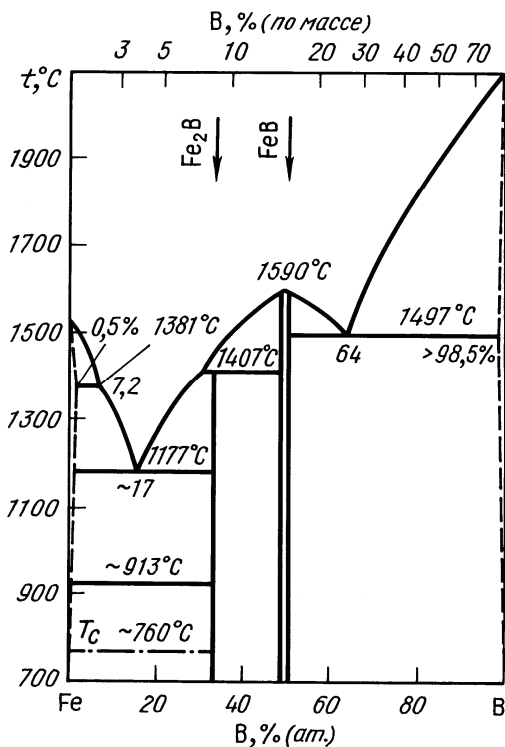


Рис. 4.1. Диаграмма состояния системы Fe–B [8]

На рис. 4.2 сопоставлены результаты измерений растворимости бора в железе с различным содержанием примесей, выполненным методом ТА [11–13]. Видно, что чем чище железо, тем ниже растворимость бора в нем. С ростом содержания примесей их влияние на растворимость бора снижается и при концентрации $(\text{C}+\text{N})$ более $\sim 50 \cdot 10^{-4} \%$ уже не наблюдается. При этом в аустените увеличение растворимости бора с ростом температуры происходит более интенсивно, чем в феррите. Следует заметить, что в феррите бор растворяется по механизму замещения, тогда как в аустените образуется твердый раствор внедрения [13].

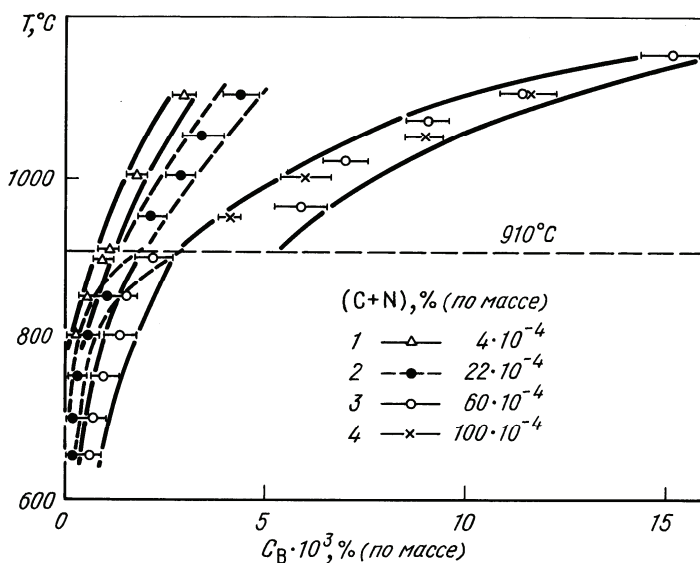


Рис. 4.2. Растворимость бора в железе с различным содержанием примесей внедрения: 1 — [11]; 2 — [12]; 3 и 4 — данные автора

Воздействие бора на формирование структуры и свойства сталей и сплавов имеет сходные черты с действием других поверхностно-активных элементов, используемых в качестве микролегирующих добавок. В сплавах на основе железа бор является одним из наиболее ярко выраженных представителей малорастворимых примесей, для которых эффект образования зернограничных сегрегаций является общим.

Повышение устойчивости переохлажденного аустенита большинство исследователей связывает с адсорбцией бора на границах зерен и снижением в результате этого их избыточной энергии. Последнее обуславливает уменьшение вероятности образования зародышей доэвтектоидного феррита на межзеренных границах в аустените.

С ростом температуры нагрева равномерность распределения бора в структуре сплавов на основе железа повышается. Сильная зависимость растворимости бора в аустените от температуры обуславливает его стремление к сегрегации на структур-

ных дефектах при охлаждении от повышенных температур. Ускорение охлаждения препятствует распаду пересыщенного твердого раствора, однако полностью подавить адсорбцию бора на межзеренных границах в аустените не удастся даже при скоростях охлаждения порядка $1000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$. При этом местами адсорбции бора могут являться не только границы зерен, но и отдельные дислокации и их скопления [14].

Следует заметить, что во всех предложенных теориях не учитывается роль бора, находящегося в твердом растворе в аустените, из-за малости абсолютных значений его концентрации. Однако вследствие крайне низкой растворимости бора этот раствор, очевидно, является сильно пересыщенным. При этом степень пересыщения, определяющая уровень возникающих упругих напряжений, будет тем больше, чем выше содержание бора в исходном аустените и скорость охлаждения.

Особого внимания заслуживает то обстоятельство, что опережающая сегрегация бора на дефектах кристаллической структуры способствует повышению содержания и равномерности распределения углерода в объеме твердого раствора при охлаждении от повышенных температур [15].

Можно считать общепринятым, что преобладающее влияние на структурообразование оказывает только та часть вводимого в сталь бора, которая переводится в твердый раствор в процессе аустенитизации и которая зависит от общего содержания бора (не связанного с азотом в прочные нитриды), температуры и продолжительности нагрева. При данном содержании бора в аустените формирование структуры обусловлено характером перераспределения бора в процессе охлаждения, скорость которого определяется видом термической обработки.

4.2. Влияние бора на критические точки и рост аустенитного зерна при нагреве

Результаты экспериментальных исследований влияния микродобавок бора на критические точки железа являются весьма противоречивыми.

При охлаждении с малыми скоростями ($<10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) влияние бора на превращение не обнаруживается. При более высоких

скоростях охлаждения, когда происходит превращение в равновесный или игольчатый феррит или низкоуглеродистый бейнит, бор снижает температурный интервал превращения железомарганцевых сплавов. Для стали с 0,32% С и 1,5% Мп введение бора снижает температуру γ - α -превращения на ~ 40 °С. Еще сильнее (на ~ 150 °С) она снижается при совместном легировании Nb и В или Ti и В [16, 17]. Дилатометрические измерения, выполненные на трех парах близких по составу сталей (40 и 40P, 35X и 35XPA, 10Г2 и 12Г1Р), показали, что при скоростях нагрева и охлаждения 80–100 °С/мин критические точки A_1 и A_3 для борсодержащих сталей на 15–25 °С ниже, чем для аналогичных сталей без бора [3].

Большинство исследователей придерживается точки зрения, что бор не влияет на критические точки M_n и M_k [2, 5, 18].

Характер изменения размеров аустенитного зерна от температуры и продолжительности нагрева имеют большое значение для объяснения физической природы влияния бора на прокаливаемость стали и выбора рациональных режимов термической обработки. Однако уже в ранних работах, посвященных изучению этого вопроса, проявились противоречивые точки зрения. Часть авторов утверждала, что введение бора не отражается на размерах аустенитного зерна, другие отмечали, что микродобавки бора способствуют укрупнению, а третьи, – наоборот, измельчению зерна [19]. Подобные разногласия сохраняются и до настоящего времени, несмотря на появление новых работ и усовершенствование экспериментальной техники.

На основе анализа опубликованных данных и собственных результатов автор работы [20] приходит к заключению, что количественные оценки влияния бора на склонность аустенитного зерна к росту возможны только в том случае, когда исследование охватывает всю совокупную историю получения, последующего передела и термической обработки стали (каким способом выплавлена, как производилось раскисление, в какой форме вводили бор, каково его содержание, присутствуют ли элементы, компенсирующие воздействие бора, какова температура и продолжительность нагрева при последней термообработке и т.д.).

4.3. Влияние содержания бора и параметров термической обработки на структурообразование при замедленном охлаждении

Высокая эффективность влияния бора на прокаливаемость сталей послужила основой большого количества научных разработок, касающихся исследования структурообразования и свойств легированных бором сталей при ускоренном охлаждении. Значительно менее изученным является воздействие бора на распад аустенита по диффузионному механизму.

Большинство исследователей сходятся на том, что микролегирование бором способствует существенному повышению устойчивости аустенита в области перлитного превращения. На рис. 4.3 приведены диаграммы изотермического распада аустенита сталей 20ХГНМ и 20ХГНМР [2].

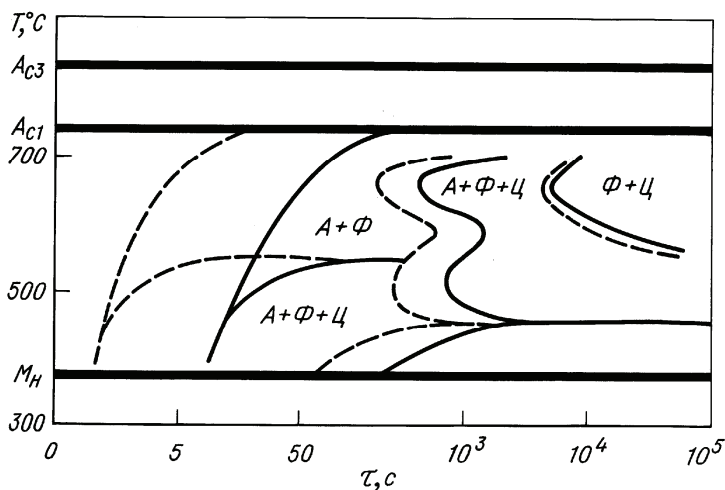


Рис. 4.3. Диаграмма изотермического распада аустенита стали 20ХГНМ с добавками бора (сплошные линии) и без бора (штриховые линии) [2]

Начало распада аустенита в стали с добавкой бора заметно задерживается, особенно в области выделения избыточного феррита. Вместе с тем, начавшись, это превращение в легированной бором стали протекает более интенсивно, в результате чего об-

щая продолжительность превращения при постоянной температуре в сталях с бором и без него оказывается одинаковой. Бор удлиняет латентный период до появления и понижает скорость образования ферритных зародышей, однако значительно ускоряет их рост. В ходе превращения на границе феррит-аустенит происходит выделение цепочек борокарбида $Fe_{23}(C,B)_6$, что способствует отводу углерода из аустенита и повышению скорости роста феррита. При температурах аустенитизации 875–950 °С наиболее сильно образование феррита тормозится при малых содержаниях бора. С повышением температуры максимум интенсивности воздействия смещается в сторону более высоких концентраций бора.

Наличие бора приводит к увеличению доли эвтектоидной составляющей в структуре отожженных или нормализованных доэвтектоидных сталей по сравнению с аналогичными несодержащими бор сталями [21].

В работе [22] исследовали закономерности формирования структуры и свойств борсодержащих углеродистых (15Р, 30Р, 40Р, 50Р) и низколегированных марганцовистых (12Г1Р, 20Г2Р, 30Г1Р, 40Г1Р) и хромистых (30ХРА, 40ХР) сталей при непрерывном охлаждении (полный отжиг, нормализация) и при распаде аустенита в изотермических условиях. В качестве базовых использовали аналогичные по составу несодержащие бор стали (10, 20, 30, 40, 50, 10Г2, 30Х, 40Х). Температура аустенитизации составляла 950 °С, продолжительность – 1 ч, скорость охлаждения при полном отжиге – 50 °С/ч до 600 °С, далее с печью.

Объемная доля перлита в структуре V_n для всех четырех групп отожженных сталей линейно возрастает с ростом содержания углерода (рис. 4.4, а). Независимо от содержания углерода, величина абсолютного прироста количества перлита в структуре углеродистых сталей с микродобавками бора после полного отжига составляет 10–11%, что равноценно (при использованных условиях охлаждения) увеличению содержания углерода в стали на ~0,06%.

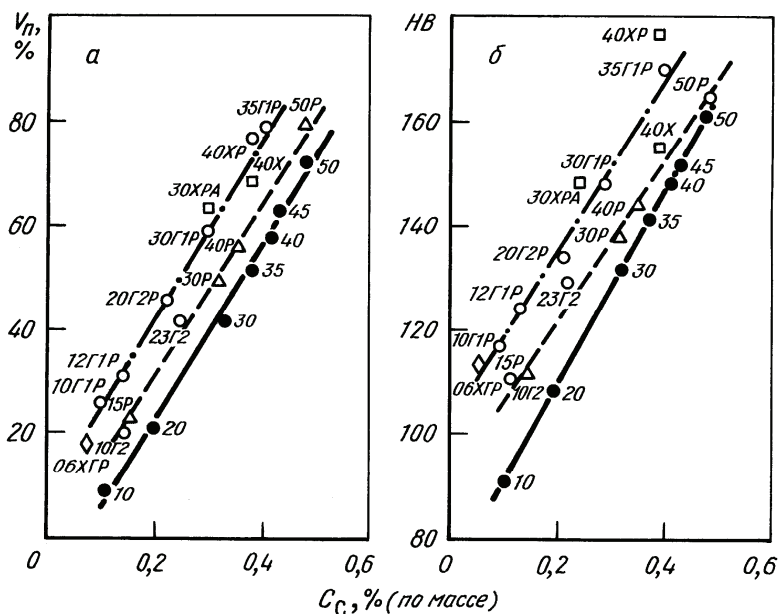


Рис. 4.4. Зависимость объемной доли перлита в структуре отожженной стали (а) и твердости (б) от содержания углерода

Введение наряду с бором Сг или Мп в количестве 1–1,5% увеличивает эту величину примерно вдвое. Наибольший эффект наблюдается для низкоуглеродистых сталей; с увеличением содержания углерода относительный прирост $\Delta V_n = (V_n^B - V_n)/V_n$ (V_n и V_n^B – доля перлита в сталях без бора и с бором, соответственно) интенсивно снижается как при введении только бора, так и при совместном легировании В и Мп или В и Сг (рис. 4.5). При одинаковом содержании углерода для сталей, микролегированных только бором, ΔV_n имеет такую же величину, как и для сталей, легированных марганцем (10Г2, 23Г2) или хромом (40Х). Комплексное легирование Мп, Сг и В (06ХГР, 20ХГР), с точки зрения изменения количества перлита в структуре отожженных сталей, дает такой же эффект, как и введение бора в комбинации только с Мп, или только с Сг. В соответствии с увеличением V_n возрастает и твердость отожженных сталей (рис. 4.4, б). При этом

относительный прирост твердости, как и ΔV_n , максимален для низкоуглеродистых сталей. В связи с последним обстоятельством, для сталей, легированных только бором, при содержании углерода более 0,3% прирост твердости по сравнению с базовыми сталями оказывается соизмеримым с погрешностью измерений.

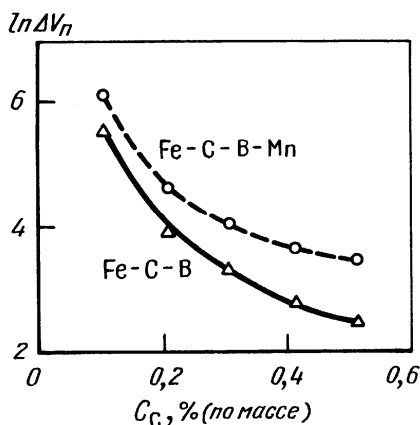


Рис. 4.5. Изменение относительного прироста объемной доли перлита ΔV_n в отожженных борсодержащих сталях в зависимости от содержания углерода

Электронно-микроскопический анализ показал наличие в отожженных углеродистых сталях заметного количества структурно-свободного цементита в виде грубых частиц или пленочных выделений, располагающихся на межзеренных границах в феррите (рис. 4.6, а). Механизм и кинетика образования структурно-свободного цементита в низко- и среднеуглеродистых сталях описаны в работах [23, 24].

Микролегирование бором способствует не только увеличению доли перлита в структуре, но и заметному изменению его морфологии. Межпластиночное расстояние в перлитных колониях стали, микролегированной бором, при одинаковых условиях охлаждения уменьшается почти вдвое по сравнению с аналогичной углеродистой сталью (рис. 4.6), что приводит к возрастанию микротвердости перлита с 180–220 для углеродистых до 230–265

для борсодержащих сталей. Наряду с этим, конкурентная сегрегация бора препятствует образованию выделений цементита по границам зерен. Так, объемная доля структурно-свободного цементита в сталях 40 и 40Р составляет $2,5 \pm 0,1$ и $1,0 \pm 0,1\%$, соответственно. Грубые выделения цементита, типичные для углеродистых сталей, в борсодержащих сталях не наблюдаются. В структуре сталей, легированных одновременно В и Мп или В и Сг, включения структурно-свободного цементита практически отсутствуют.

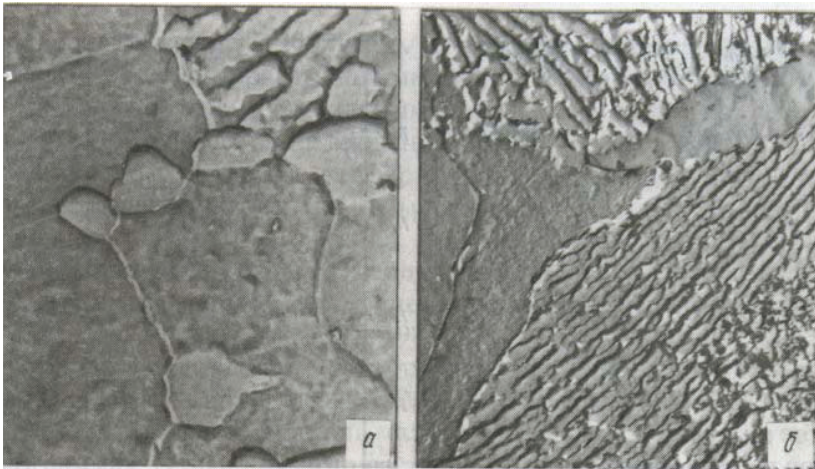


Рис. 4.6. Тонкая структура сталей 40 (а) и 40Р (б) после отжига.
 $\times 10\ 000$

Как отмечалось выше, легирование углеродистой стали бором способствует снижению критических температур A_{r1} и A_{r3} не более чем на $15...25\ ^\circ\text{C}$, что не позволяет объяснить только этим обстоятельством наблюдаемые структурные изменения. Увеличение доли перлитной составляющей при замедленном охлаждении борсодержащей стали может быть достигнуто за счет следующих факторов:

- частичное замещение бором углерода в цементите перлита;
- уменьшение содержания углерода в эвтектоиде;

– высвобождение углерода за счет очистки границ зерен от структурно-свободного цементита.

Известно, что бор может замещать до 80% углерода в цементе без изменения его орторомбической решетки [25]. Авторадиографическое исследование подтвердило отмеченный выше факт [15, 26], что при замедленном охлаждении бор концентрируется, в основном, в перлитных колониях. При этом в отожженных сталях наблюдается ярко выраженная сегрегация бора на границах аустенитных зерен. Однако это не может обеспечить существенного прироста величины V_n вследствие малого содержания бора в стали (<0,005%).

Оценки, выполненные с использованием данных химического анализа (0,42% С в стали 40 и 0,36% С в стали 40Р) и результатов количественного микроструктурного анализа, показали, что содержание углерода в квазиэвтектоиде отожженных сталей 40 и 40Р составило 0,42 и 0,50%, соответственно. С другой стороны, при примерно одинаковой концентрации углерода в этих сталях уменьшение на 1,5% доли структурно-свободного цементита в стали 40Р соответствует увеличению на ~11% объемной доли перлита по сравнению со сталью 40 (при указанных содержаниях углерода в квазиэвтектоиде). Таким образом, основным фактором, обуславливающим увеличение доли перлитной составляющей в структуре, является опережающая сегрегация бора на границах зерен в процессе охлаждения, способствующая повышению содержания углерода в переохлажденном аустените.

Аналогичный характер изменения структуры и твердости имеет место и после изотермического отжига при 650 °С. С увеличением степени переохлаждения количество избыточного феррита в структуре уменьшается, вместо равноосных зерен феррит выделяется в виде сетки по границам перлитных колоний. По этой причине после изотермического отжига при 600 °С, т.е. при температуре, близкой к области минимальной устойчивости аустенита, значимое различие в количественном соотношении структурных составляющих для всех исследованных сталей не обнаруживается.

Таким образом, при **отжиге**, когда скорость охлаждения мала, практически весь содержащийся в аустените бор в процессе

охлаждения сегрегирует на структурных дефектах и, в первую очередь, на границах зерен аустенита. Опережающая сегрегация бора на межзеренных границах обуславливает снижение их избыточной энергии и диффузионной проницаемости, что приводит к подавлению выделения структурно-свободного цементита и повышению концентрации и равномерности распределения углерода в объеме зерен переохлажденного аустенита. Эти факторы, в свою очередь, должны способствовать стабилизации аустенита. После завершения γ - α -превращения (вследствие постепенного "залечивания" дефектов на бывших границах аустенитных зерен и достаточно высокой подвижности бора) будет проходить частичное перераспределение бора, сопровождающееся его сегрегацией на межзеренных границах в образовавшемся феррите.

В соответствии с этим в малоуглеродистых сплавах при такой обработке наличие микродобавок бора почти не сказывается на характере формирующейся ферритной структуры. Для низко- и среднеуглеродистых сталей легирование бором способствует значительному уменьшению количества структурно-свободного цементита в отожженном состоянии. Этот фактор, а также стабилизация аустенита приводят к увеличению объемной доли эвтектоидной составляющей и ее дисперсности после полного или изотермического отжига по сравнению с аналогичными сталями без бора. Введение наряду с бором Mn или Cr усиливает структурные изменения в том же направлении вследствие снижения критической температуры превращения и торможения зародышеобразования избыточного феррита (Mn) или образования специальных карбидов, замедляющего γ - α -перестройку (Cr). С повышением содержания углерода абсолютная величина прироста доли перлитной составляющей в структуре отожженных сталей, обусловленного микродобавками бора, не изменяется, тогда как ее относительный прирост уменьшается. Этим объясняется и характер изменения твердости отожженных БСС с ростом содержания углерода.

При **нормализации** малоуглеродистых сплавов железа добавка бора способствует измельчению ферритной структуры. Для низкоуглеродистых сталей, как и при отжиге, микролегирование бором способствует увеличению объемной доли эвтектоидной составляющей и ее дисперсности, что обуславливает повышение

твердости борсодержащих сталей по сравнению с аналогичными углеродистыми. В среднеуглеродистых сталях наличие бора приводит к смене механизма структурообразования и появлению наряду с продуктами нормального (диффузионного) превращения структурной составляющей, образующейся по сдвиговому механизму (рис. 4.7, *а,б*).

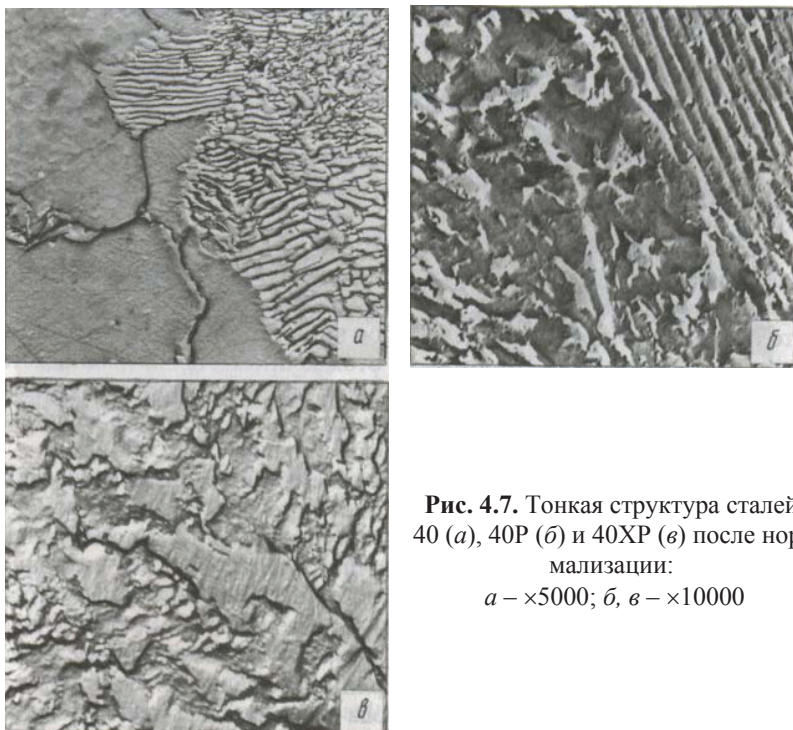


Рис. 4.7. Тонкая структура сталей 40 (*а*), 40Р (*б*) и 40ХР (*в*) после нормализации:
а – $\times 5000$; *б, в* – $\times 10000$

Сопоставление данных микроструктурного, электронно-микроскопического и дюрOMETрического анализов сталей после нормализации и изотермической ($\sim 400^{\circ}\text{C}$) закалки на бейнит указывает на то, что эта составляющая представляет собой верхний бейнит [3]. Количество бейнита существенно возрастает при переходе к сталям, комплексно легированным В и Мп или В и Сг, в которых появление бейнита наблюдается уже при $\sim 0,2\%$ С.

Сталь 40ХР в нормализованном состоянии имеет чисто бейнитную структуру (рис. 4.7, *в*).

Увеличение скорости охлаждения при нормализации (по сравнению с отжигом) приводит к тому, что распад пересыщенного твердого α -раствора в малоуглеродистых сплавах заканчивается уже после завершения эвтектоидного превращения, и часть бора сегрегирует на межзеренных и субзеренных границах феррита (рис. 4.8, *в*), снижая их избыточную энергию и способность к миграции. Это обуславливает измельчение субструктуры феррита, тем более сильное, чем выше было содержание бора в аустените. Конкурентная сегрегация бора на границах аустенитных зерен способствует повышению равномерности распределения углерода в структуре сплава (рис. 4.8, *а, б*).

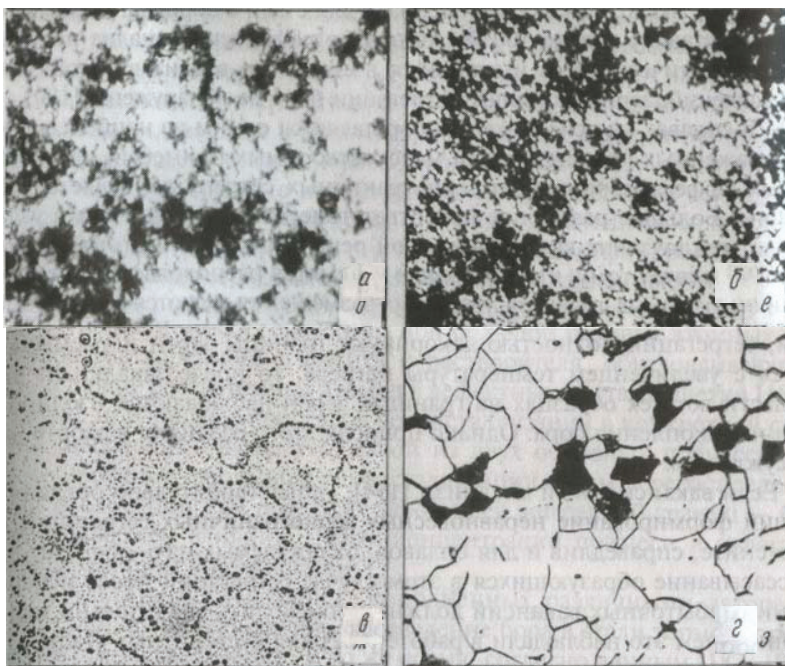


Рис. 4.8. Распределение углерода (*а, б*) и бора (*в*) и микроструктура (*г*) сплавов Fe+0,1% С без бора и с 0,003% В после нормализации. $\times 200$

В низкоуглеродистых сталях сегрегация бора на границах зерен и связанное с этим увеличение концентрации углерода и равномерности его распределения в переохлажденном аустените способствуют дополнительному (по сравнению с отожженным состоянием) повышению доли эвтектоидной составляющей в структуре и ее дисперсности. В среднеуглеродистых борсодержащих сталях действие этих факторов приводит к тому, что превращение не заканчивается в перлитном интервале и дальнейший распад переохлажденного аустенита происходит в бейнитной области. Доля бейнита в структуре увеличивается с повышением содержания углерода и существенно возрастает (вплоть до 100%) в сталях, комплексно легированных В и Mn или В и Cr [22].

Вследствие указанных факторов для микролегированных бором сталей твердость после нормализации, в отличие от отжига, значительно превышает таковую для аналогичных углеродистых сталей во всем исследованном интервале концентраций углерода. Увеличение скорости охлаждения способствует значительному повышению равномерности распределения бора в объеме металла, тем большему, чем выше концентрация углерода в стали, что обусловлено уменьшением подвижности бора в аустенитной матрице.

О характере изменения свойств нормализованных сталей можно судить по данным, представленным в табл. 4.1, для сталей 10Г2 и 12Г1Р, отличающимся по составу, в основном, только наличием бора в последней. Эти изменения связаны, прежде всего, с очисткой границ и подавлением выделения структурно-свободного цементита, что способствует увеличению пластических характеристик и значительному росту ударной вязкости. Повышение прочностных характеристик обусловлено, очевидно, увеличением количества и дисперсности эвтектоидной составляющей в структуре нормализованной борсодержащей стали.

Следует отметить, что в последнее время возрос интерес к изучению влияния микролегирования бором на свойства отожженных и нормализованных конструкционных сталей, предназначенных для холодной деформации, в особенности, высокопрочных низколегированных сталей, получаемых регламентированной прокаткой [4].

Механические свойства нормализованных сталей 10Г2 и 12Г1Р

Марка стали	$\sigma_{0,2}$, Н/мм ²	σ_B , Н/мм ²	δ , %	ψ , %	КСУ, Дж/см ²	НВ
10Г2	285±10	430±20	20,0±0,8	61,0±0,5	195±10	132
12Г1Р	330±10	495±15	30,0±1,0	78,0±1,0	280±10	145

Для низкоуглеродистых сталей с 1,9...3,8 % Mn бор увеличивает прочностные характеристики в нормализованном состоянии на 80...140 МПа, несколько снижая относительное удлинение [27]. Добавление бора в стали, подвергаемые контролируемой прокатке, обеспечивает высокие значения прочности и вязкости толстолистовых сталей с низким и очень низким содержанием углерода, имеющих бейнитную или мелкозернистую феррито-перлитную структуру [28–30]. Для стали 14Х2ГМР контролируемая прокатка обеспечивает получение дисперсной феррито-бейнитной структуры с высоким комплексом механических свойств [31].

4.4. Влияние бора и параметров термической обработки на структурообразование при ускоренном охлаждении

Высокая эффективность влияния микролегирования бором на структуру и свойства термически упрочняемых конструкционных сталей давно и хорошо известна. В то же время, как показали результаты многих исследований и длительная производственная практика, эта эффективность, наряду с технологией самой термической обработки, существенно зависит от металлургических особенностей выплавки и раскисления борсодержащей стали, влияния элементов-спутников и состава используемых при введении бора лигатур, а также других факторов [2].

При закалке сильная склонность бора к сегрегации на структурных дефектах оказывает двойственное влияние на протекание γ - α -превращения. С одной стороны, уход бора на границы зерен из прилегающих объемов твердого раствора облегчает за-

рождение в них феррита. С другой стороны, адсорбция бора на границах зерен, не достигающая стадии образования выделений избыточной фазы, способствует стабилизации аустенита как вследствие снижения зернограницной энергии, так и в результате подавления сегрегации углерода на этих границах.

В малоуглеродистых сплавах, в которых мартенситное превращение протекает при небольших переохлаждениях, при содержании растворенного бора $\sim 10^{-2}$ % и больших скоростях охлаждения аустенит к моменту достижения температуры M_n вследствие малой растворимости бора в нем при этой температуре оказывается сильно пересыщенным, что приводит к росту упругих напряжений. Сегрегация бора на структурных несовершенствах в объеме аустенитных зерен и возникновение обусловленных ею локальных градиентов концентрации способствуют релаксации напряжений с образованием дислокационных скоплений, являющихся центрами зарождения мартенсита.

К числу факторов, благоприятствующих реализации сдвигового превращения, относится, очевидно, и повышение плотности дислокаций в аустените, связанное с диффузионным перераспределением бора при нагреве под закалку. Прочное закрепление бором сформированной в результате сдвигового превращения дислокационной структуры повышает ее устойчивость и препятствует трансформации в результате самоотпуска в процессе охлаждения ниже температуры M_n . Кроме того, развитие самоотпуска должно тормозиться и сменой механизма диффузии бора при изменении типа кристаллической решетки железа. Чем выше скорость охлаждения при закалке, тем меньше пороговая концентрация бора, обеспечивающая получение мартенситной структуры в малоуглеродистых сплавах железа.

При содержании бора ниже порогового значения пересыщение аустенита оказывается недостаточным и превращение протекает по нормальному механизму. Релаксация упругих напряжений осуществляется в этом случае путем перестройки дислокационной структуры с образованием развитой сетки межзеренных или субзеренных (в зависимости от степени пересыщения) границ в феррите. Сегрегация бора на этих границах, снижая их энергию, тормозит протекание процессов, обуславливающих рост зерен и приближение их формы к равновесной, и способст-

вует существенному повышению равномерности распределения углерода (рис. 4.9). Аналогичная ситуация имеет место при снижении скорости охлаждения: пересыщение уменьшается в результате развития сегрегационных процессов. Образование выделений борсодержащей фазы усиливает "сток" атомов бора на возникающую межфазную поверхность.

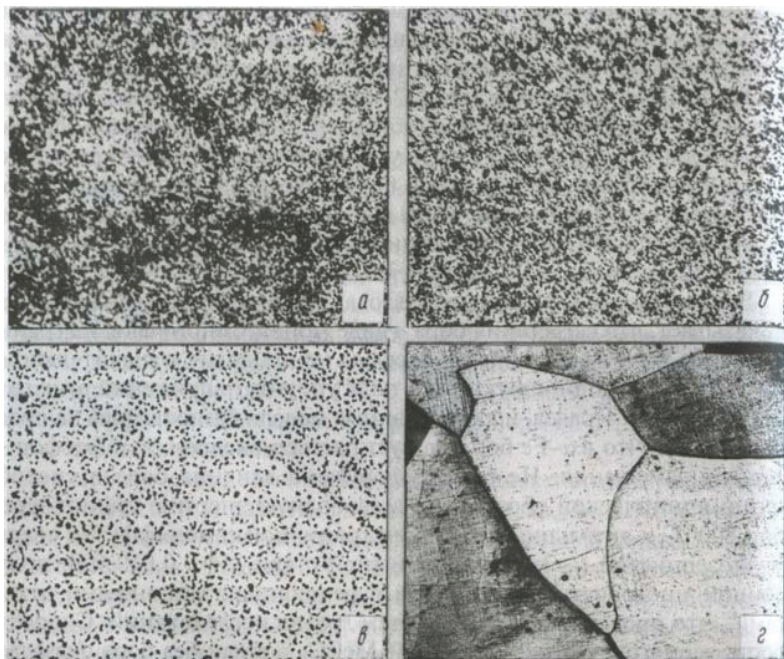


Рис. 4.9. Распределение углерода (*а, б*) и бора (*в*) и микроструктура (*г*) сплавов Fe+0,1% C без бора и с 0,003% В после закалки. $\times 200$

Повышение содержания углерода в борсодержащих сплавах железа способствует увеличению степени пересыщения аустенита как само по себе, так и за счет уменьшения подвижности бора. Опережающая сегрегация бора на структурных дефектах, в свою очередь, препятствует снижению концентрации углерода в растворе. Эти факторы обуславливают уменьшение пороговой концентрации бора и повышение дисперсности (*а*, следовательно, и

твердости) формирующейся структуры в низкоуглеродистых сталях. Дальнейшее увеличение концентрации углерода приводит к уменьшению вклада бора в уровень упругих напряжений, связанных с пересыщением аустенита, и снижению эффективности его влияния на формирование структуры стали при закалке.

Увеличение температуры нагрева под закалку обуславливает снижение дефектности аустенита и, следовательно, уменьшение плотности дислокаций в мартенсите и его твердости. С другой стороны, повышение концентрации и равномерности распределения бора и углерода в переохлажденном аустените должно способствовать возрастанию твердости закаленной стали. Одновременное действие этих факторов объясняет, очевидно, отсутствие разницы в твердости стали после закалки от различных температур.

Механизм влияния бора на структурообразование при **отпуске** закаленной стали определяется тонким строением мартенсита. При "стандартной" закалке (температура нагрева под закалку $A_{c3} + 30-50$ °С, охлаждение в масле [32]) малое содержание бора в пересыщенном растворе не оказывает заметного влияния на механизм и кинетику превращений при отпуске. Повышение температуры нагрева под закалку (до 1050 °С) для борсодержащих сталей, сопровождающееся увеличением легированности аустенита бором, и увеличение скорости закалочного охлаждения (охлаждение в воде) приводят, как это было показано выше, к увеличению плотности хаотичных дислокаций в мартенсите. Конкурентная сегрегация бора на структурных несовершенствах в процессе охлаждения способствует увеличению концентрации и равномерности распределения углерода в мартенсите. Наличие бора сдерживает рост зерна при высокотемпературном нагреве. Эти факторы определяют ускорение распада мартенсита на начальных этапах с образованием большого количества близких по размерам дисперсных карбидных частиц. Этому должно способствовать увеличение подвижности углерода в ОЦК решетке железа в присутствии бора.

Вследствие этого высокотемпературная закалка, не изменяя твердости непосредственно после закалки, способствует замедлению разупрочнения при отпуске борсодержащих сталей (рис. 4.10).

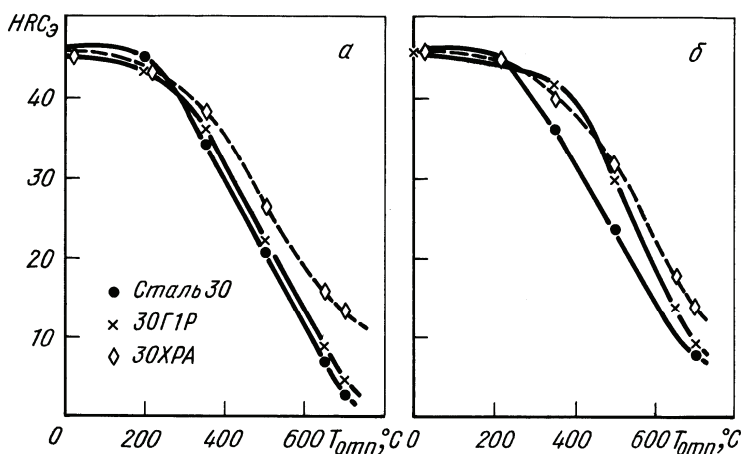


Рис. 4.10. Изменение твердости сталей в зависимости от температуры отпуска после "стандартной" (а) и высокотемпературной (б) закалки

Если в структуре зернистого сорбита углеродистых и марганцовистых сталей после отпуска при 650 °С встречаются только отдельные участки с преимущественной ориентировкой карбидных частиц (рис. 4.11,б), то в борсодержащих сталях после такого отпуска полностью сохраняется нерекристаллизованная матрица (рис. 4.11,в). При этом частицы карбидной фазы в борсодержащих сталях значительно мельче, чем в углеродистых и марганцовистых [33]. Сопоставление результатов автордиографических исследований с данными микроструктурного анализа указывает, что в легированных бором сталях, вероятнее всего, эти частицы представляют собой карбоборид $Fe_3(C,B)$.

Высокая дисперсность выделений препятствует снижению твердости вследствие распада мартенсита. Однородность размеров частиц и повышение термической стабильности цементита при растворении в нем бора сдерживают их коагуляцию при повышении температуры отпуска. Формирующаяся при этом полигональная структура ферритной матрицы, заблокированная дисперсными частицами, отличается высокой стабильностью и сохраняется вплоть до температур отпуска ~ 700 °С.

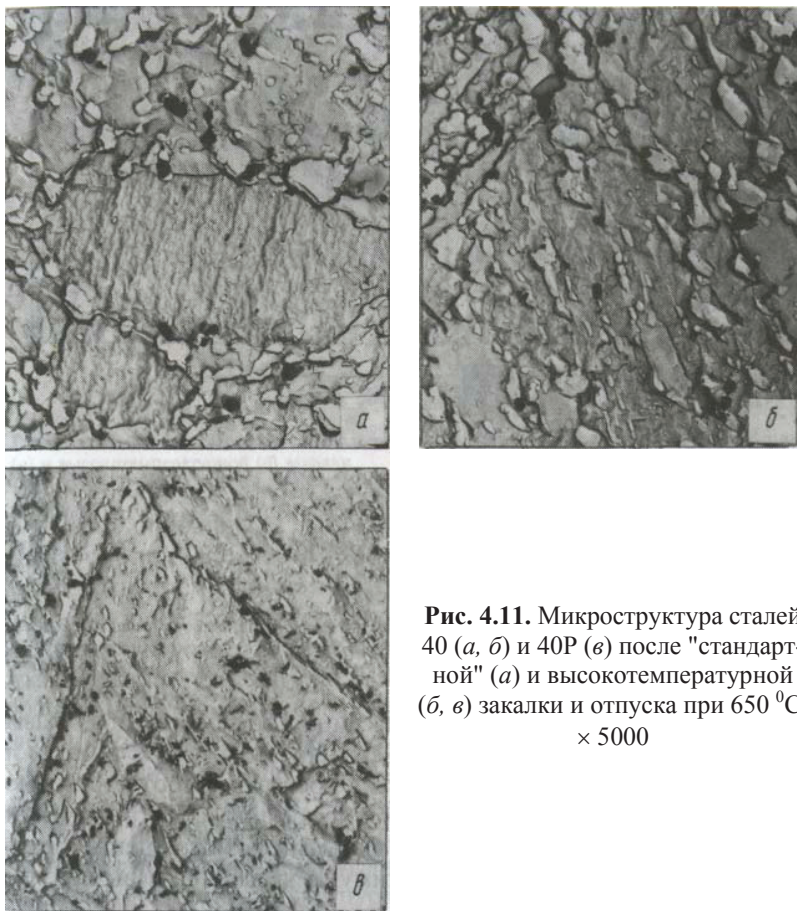


Рис. 4.11. Микроструктура сталей 40 (а, б) и 40Р (в) после "стандартной" (а) и высокотемпературной (б, в) закалки и отпуска при 650 °С. × 5000

Скорость формирования зародышей рекристаллизации в борсодержащих сталях будет снижена и в результате замедления самодиффузии железа вследствие размещения бора в вакантных узлах решетки. По этим причинам при отпуске закаленных от высоких температур борсодержащих сталей полигонизация – процесс, конкурирующий с рекристаллизацией [33].

С ростом содержания углерода эффективность воздействия бора при всех температурах отпуска снижается (рис. 4.12).

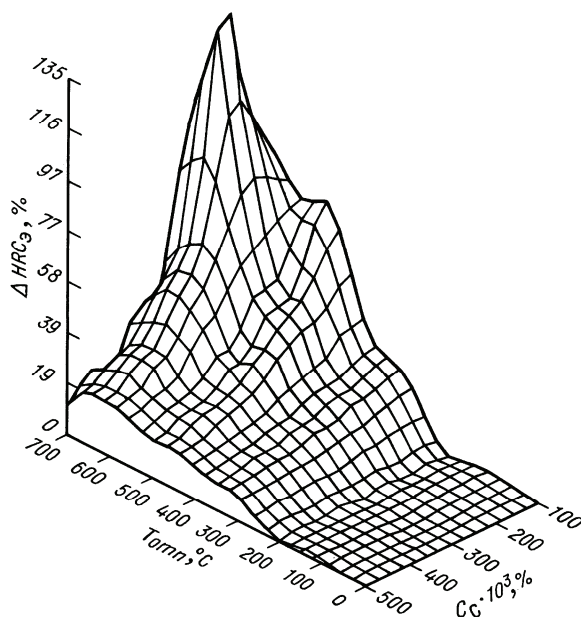


Рис. 4.12. Зависимость относительного прироста твердости, обусловленного легированием бором, от температуры отпуска и содержания углерода в сталях после высокотемпературной закалки

Максимальный эффект влияния бора на задержку разупрочнения при отпуске достигается в сталях с 0,2 % С после высокотемпературной закалки и отпуска при ~650 °С.

4.5. Пути повышения прокаливаемости борсодержащих сталей

В соответствии с предложенным механизмом влияния бора на структурообразование факторы, способствующие увеличению "эффективной", т.е. фиксируемой охлаждением в пересыщенном твердом растворе, концентрации бора, должны приводить к увеличению прокаливаемости углеродистых и низколегированных

сталей. К числу таких факторов относятся: повышение содержания и равномерности распределения бора в аустените, увеличение скорости охлаждения, сокращение до минимума предзакалочной паузы (времени подстуживания).

Увеличение размеров аустенитного зерна, в отличие от несодержащей бор стали, должно способствовать образованию продуктов немартенситного превращения в приграничных объемах вследствие увеличения удельной (на единицу площади границы) сегрегации бора в процессе охлаждения. Отрицательную роль будут играть и не растворившиеся при нагреве под закалку выделения избыточной борсодержащей фазы, поверхность которых является емким стоком для атомов бора при распаде твердого раствора.

Исходя из этих соображений, повышение температуры и продолжительности нагрева под закалку целесообразно до тех пор, пока оно сопровождается увеличением содержания и равномерности распределения бора в аустените и не приводит к сильному росту аустенитного зерна. В борсодержащих сталях, раскисленных алюминием, с ростом температуры аустенитизации равновесие в тройной системе Al–B–N смещается в сторону образования нитрида алюминия. Это способствует переходу бора из соединения BN в твердый раствор и приближению его концентрации в аустените к общему содержанию в стали, что устраняет необходимость весьма сложного и трудоемкого определения содержания «растворимого в кислотах бора» при выборе режима термической обработки. Применение повышенных температур аустенитизации позволяет использовать стали с более высоким, чем обычно рекомендуется, содержанием бора, что обеспечит повышение прокаливаемости при сохранении высокой вязкости в термоупрочненном состоянии.

Исследования, выполненные на сталях 12Г1Р, 20Г2Р, 30ХРА, 50Р промышленной выплавки (в качестве «базовых» использовали стали 10Г2 и 35Х), показали, что с ростом температуры аустенитизации до 1080 °С включительно полумартенситная прокаливаемость – l_{50} – монотонно возрастает (рис. 4.13, а). В отличие от этого глубина зоны, содержащей в структуре $\geq 90\%$ мартенсита – l_{90} , изменяется по зависимости с максимумом, который для всех исследованных сталей располагается при температурах,

существенно превышающих рекомендуемые и используемые в промышленной практике температуры нагрева под закалку [3].

На рис. 4.13,б приведены зависимости изменения борфактора $f_B = (D_{u.k}/D_u)$ ($D_{u.k}$ – идеальный критический диаметр, определяемый из эксперимента по кривым прокаливаемости, D_u – средний критический диаметр аналогичной не содержащей бор стали, рассчитываемый по формуле Гроссмана [1]) и среднего диаметра зерна аустенита d_A от температуры нагрева под закалку. Размер зерна аустенита до определенной температуры изменяется мало, после чего начинается довольно интенсивный рост отдельных зерен по механизму "слияния", приводящий к формированию разноструктурности.

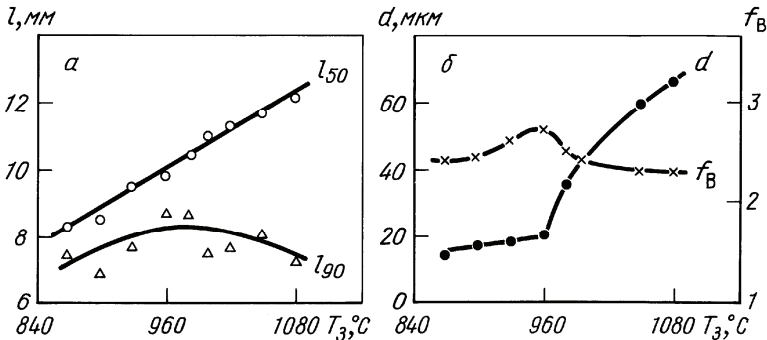


Рис. 4.13. Влияние температуры нагрева под закалку на прокаливаемость борсодержащей стали (а), размер аустенитного зерна и борфактор (б)

Подобное поведение связано с наличием в стали сильных нитридообразователей Ti и Al. Стартовые температуры ускоренного роста зерна, значение которых тем выше, чем меньше содержание углерода (для исследованных сталей – 910–1030 °С), примерно совпадают с положением максимумов l_{90} и f_B . Для сталей с различным содержанием углерода, легированных ~0,003% В, температуры, соответствующие максимальной прокаливаемости на 90% мартенсита (T_{max90}), превышают рекомендуемые для этих сталей температуры нагрева под закалку на одинаковую величину ~80–100 °С (рис. 4.14,а). С ростом содер-

жания бора в стали $T_{\max 90}$ смещается в сторону больших температур.

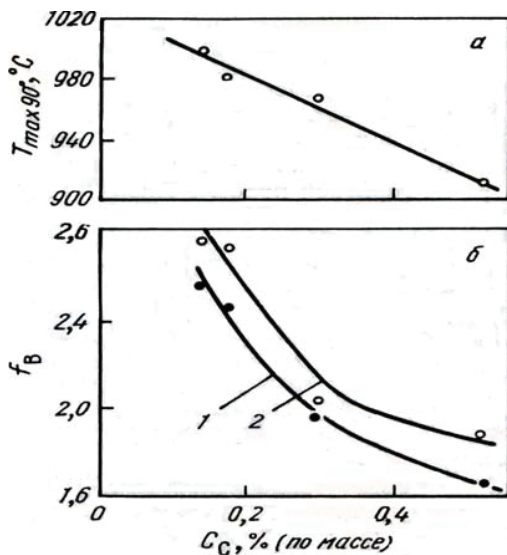


Рис. 4.14. Зависимость $T_{\max 90}$ (а) и f_B (б) от содержания углерода в стали: 1 – закалка от $A_{c3} + (30-50)^\circ\text{C}$; 2 – закалка от $T_{\max 90}$

Эффективность воздействия бора на прокаливаемость с ростом содержания углерода, как и следовало ожидать, уменьшается. При этом величина мартенситной прокаливаемости в случае закалки от температур $T_{\max 90}$ для всех исследованных борсодержащих сталей заметно превышает таковую для "стандартных" температур закалки (рис. 4.14, б).

В не содержащих бор сталях как l_{50} , так и l_{90} с ростом температуры аустенитизации линейно возрастают во всем исследованном интервале. Экспоненциальный характер изменения d_A свидетельствует о наследственной крупнозернистости этих сталей.

Увеличение предзакалочной паузы приводит к снижению однородности распределения бора в аустените, что связано с сег-

регацией бора на границах зерен и обуславливает уменьшение как l_{50} , так и l_{90} [34].

Наличие в стали бора обуславливает различный характер изменения структуры и твердости торцевого образца по сравнению с «базовыми» сталями по мере удаления от закаливаемого торца до зоны с полумартенситной твердостью (рис. 4.15). В последних снижение скорости охлаждения ниже критической приводит к появлению в структуре закаленного слоя троостита и увеличению его доли по мере дальнейшего уменьшения скорости охлаждения, что обуславливает быстрое падение твердости. В борсодержащих сталях при закалке от температур на 30–50 °С выше A_3 вместо троостита образуется бейнит, а при снижении скорости охлаждения ниже «порогового» значения для данной стали развитие сегрегации бора приводит к формированию ферритной прослойки по межзеренным границам аустенита. Повышение температуры нагрева под закалку, способствуя увеличению «эффективной» концентрации бора, обуславливает возрастание доли бейнита в структуре за счет уменьшения количества феррита. В стали 20Г2Р после закалки от 1050 °С структура зоны с полумартенситной твердостью – мартенситно-бейнитная, феррит в этой зоне полностью отсутствует. Это объясняет увеличение эффективности влияния бора на прокаливаемость стали при повышении температуры аустенитизации.

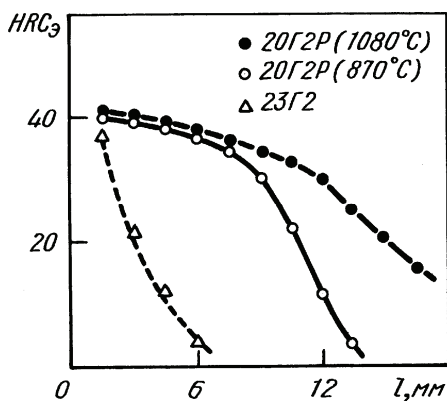


Рис. 4.15. Кривые прокаливаемости сталей 23Г2 и 20Г2Р

Скорость охлаждения, при которой степень развития сегрегации оказывается достаточной для реализации диффузионного превращения в обедненных бором приграничных объемах аустенита, тем выше, чем меньше углерода в стали. С этой точки зрения, часто используемое при закалке низко- и среднеуглеродистых БСС охлаждение в масле, может приводить к образованию выделений борсодержащей фазы на границах аустенитных зерен и формированию троостита и феррита в структуре. В то же время в аналогичных сталях без бора при тех же условиях закалки имеет место чисто мартенситная структура.

Учитывая пониженную склонность борсодержащих сталей к короблению при закалке, для изделий из этих сталей следует рекомендовать использование более энергичных, чем масло, охлаждающих сред, чтобы уменьшить неравновесную сегрегацию бора на межзеренных границах в аустените. Следует также иметь в виду, что, как было показано выше, применение высокотемпературной закалки для борсодержащих сталей способствует повышению вязкости в высокопрочном состоянии и устойчивости против разупрочнения при отпуске.

4.6. Влияние бора и параметров термической обработки на механические свойства сталей

Введение микродобавок бора способствует повышению прочностных характеристик углеродистых и низколегированных сталей в отожженном состоянии вследствие увеличения объемной доли эвтектоидной составляющей в структуре и ее дисперсности. По этим же причинам микролегирование бором приводит к росту прочности низкоуглеродистых сталей и после нормализации (табл. 4.1). Для среднеуглеродистых БСС дополнительным фактором, обуславливающим повышение прочности, является формирование бейнита в структуре нормализованной стали.

Особенностью микролегирования бором является возрастание наряду с прочностными и пластическими характеристиками, а также ударной вязкости нормализованных сталей, что обусловлено очисткой межзеренных границ в результате конкурентной сегрегации бора.

Господствующая довольно долгое время точка зрения о сильном охрупчивающем влиянии бора не способствовала расширению производства и применения БСС. Позднее было показано, что характер влияния бора на вязкость и другие свойства зависит от целого ряда факторов: способа введения и величины легирующей добавки, состава стали, содержания в ней примесей и, прежде всего азота, параметров термической обработки и др.

Характер влияния микродобавок бора на механические свойства термически упрочняемых сталей связывают, прежде всего, с его благоприятным влиянием на прокаливаемость. Бор практически не оказывает влияния (при используемых обычно технологических параметрах термической обработки) на прочностные и пластические характеристики закаленной и отпущенной стали со сквозной прокаливаемостью, тогда как предел упругости и предел выносливости заметно повышаются [2].

Бор оказывает положительное влияние на ударную вязкость стали, закаленной на мартенсит. Способствуя повышению прокаливаемости, микродобавки бора обеспечивают получение однородной мартенситной структуры в закаленных низкоуглеродистых сталях. При этом наибольший прирост вязкости наблюдается после низкого отпуска. Для среднеуглеродистых сталей, у которых прокаливаемость выше, наличие бора приводит к снижению вязкости в улучшенном состоянии.

Как отмечалось выше, эффективность воздействия бора определяется содержанием и равномерностью его распределения в фиксируемом закалкой пересыщенном твердом растворе. С этой точки зрения, применяемые на практике режимы термической обработки конструкционных низколегированных борсодержащих сталей не могут считаться оптимальными, так как они не позволяют в полной мере использовать благоприятное влияние микродобавок бора на структуру и свойства термически упрочняемой стали.

Сравнительно низкие температуры нагрева под закалку БСС сориентированы только на содержание в них углерода. Низкая растворимость бора в железе и повышение устойчивости цемента при замещении части углерода бором ограничивают возможность насыщения аустенита бором при таких температурах. Наличие не растворяющихся при нагреве под закалку выделений

избыточной фазы должно способствовать ускорению распада твердого раствора при охлаждении и охрупчиванию закаленной стали. Этим объясняются многочисленные рекомендации, согласно которым величина оптимальной добавки бора не должна превышать 0,0010–0,0015%. При превышении этих значений наиболее часто используемое охлаждение в масле должно приводить к образованию выделений борсодержащей фазы на границах аустенитных зерен, что отрицательно отразится на прокаливаемости и вязкости термически упрочняемой стали. Повышение скорости охлаждения, обеспечивающее уменьшение сегрегации бора на структурных дефектах, должно не только способствовать росту прокаливаемости, но и приводить к увеличению вязкости закаленной стали, особенно, в высокопрочном состоянии.

Экспериментальная апробация этих положений, выполненная в производственных условиях на широко применяемой конструкционной низколегированной стали 30ХРА, полностью подтвердила их справедливость (таблица 4.2) [3].

Таким образом, результаты экспериментальных исследований подтверждают точку зрения о том, что физическая природа влияния микродобавок бора на структурообразование углеродистых и низколегированных сталей при термической обработке связана не только с опережающей сегрегацией бора на структурных дефектах при охлаждении, но и с уровнем упругих искажений, обусловленных пересыщением твердого раствора бором при ускоренном охлаждении, и прочным закреплением бором формирующейся дислокационной структуры. С этих позиций, термин «эффективная» концентрация бора правильнее относить к содержанию бора, фиксируемому охлаждением в пересыщенном α -растворе.

4.7. Области применения микролегированных бором конструкционных сталей

Важнейшей, с позиций практического использования, особенностью микролегирования бором, является значительное повышение прокаливаемости низко- и среднеуглеродистых сталей.

Размер зерна аустенита и механические свойства сталей 35Х и 30ХРА после различных вариантов термической обработки

Характеристика	Термическая обработка					
	3, 860 °С, 30 мин, м		3, 1100 °С, 60 мин, в		3, 1100 °С, 60 мин, м + 3, 860 °С, 10 мин, в	
	35Х	30ХРА	35Х	30ХРА	35Х	30ХРА
$\sigma_{0,2}$, МПа	1560 ± 20	1400 ± 10	1635 ± 30	1440 ± 20	1630 ± 50	1440 ± 25
σ_b , МПа	1800 ± 15	1650 ± 10	1730 ± 20	1690 ± 15	1790 ± 20	1750 ± 15
δ , %	11,7 ± 1,0	17,1 ± 0,8	16,6 ± 1,0	14,1 ± 1,3	14,5 ± 0,6	16,8 ± 0,5
Ψ , %	45 ± 0,5	40 ± 0,7	40 ± 1,0	45 ± 0,5	45 ± 0,4	50 ± 2,0
КСУ, кДж./м ²	590 ± 25	740 ± 20	650 ± 35	930 ± 35	800 ± 40	920 ± 40
НВ	515	470	505	490	515	480
d_A , мкм	12	15	60	27	19	18
d_A , балл	9	9	4	7	8	8

Примечания: 1. Для всех вариантов: предварительная обработка – Н, 900 °С, 1 ч; заключительная обработка – О, 200 °С, 1 ч. (З – закалка, Н – нормализация, О – отпуск, м – масло, в – вода). 2. d_A – средний размер аустенитного зерна

Добавка 0,001–0,003%В позволяет заменить в зависимости от содержания углерода и базового состава стали 1–2%Ni, 0,15–0,35%Mo, 0,3–0,5%Cr, 0,3–0,8%Mn, ~0,12%V, ~1,6%Si [2]. Усовершенствование технологии выплавки борсодержащих сталей позволило существенно повысить их качественные показатели и стабилизировать состав. Всесторонние исследования позволили выявить те области, где применение борсодержащих сталей является экономически оправданным, а в отдельных случаях даже необходимым. При этом более высокие требования к технологии

производства этих сталей окупаются за счет получения высококачественного металла при значительной экономии дефицитных легирующих элементов.

В производстве изделий, изготавливаемых методом холодной деформации, наибольшее распространение получили стали, легированные марганцем и бором. Введение бора в высокопрочные марганцевые стали, обладающие хорошей свариваемостью и ударной вязкостью при низких температурах, позволяет за счет значительного увеличения прокаливаемости снизить содержание углерода и марганца без потери прочности после окончательной термической обработки. Благодаря этому производители подобных изделий получили возможность эффективной замены некоторых дорогостоящих высокоуглеродистых сталей на боросодержащие. При этом обеспечивается выполнение двух противоречивых требований: легкости деформирования в холодном состоянии, свойственной низкоуглеродистым сталям, и способности к сильному упрочнению, присущей средне- и высокоуглеродистым сталям. Подобная замена представляет возможность (наряду с экономией легирующих добавок) существенно упростить или даже совсем исключить смягчающий отжиг, уменьшить мощность деформирующего оборудования и повысить его производительность и долговечность, улучшить обрабатываемость резанием при одновременном повышении эксплуатационных характеристик [35–37].

Использование микролегированных бором сталей для изготовления высокопрочных крепежных изделий методом холодной объемной штамповки (ХОШ) является, очевидно, одним из наиболее перспективных направлений их применения. Крупнейшими потребителями такого крепежа являются ведущие автомобильные компании. В отечественной промышленности для изготовления высокопрочного крепежа используется несколько десятков марок стали (30, 40, 40X, 40XH, 38XГНМ и др.), что усложняет всю технологическую цепочку от выплавки стали до завершающего термического упрочнения готовых изделий. С целью унификации марок стали, экономии дефицитных легирующих элементов, повышения стойкости формирующего инструмента, исключения смягчающего сфероидизирующего отжига (или уменьшения его продолжительности), повышения прочности и

расширения номенклатуры крепежных изделий разработан непрерывный ряд борсодержащих сталей для ХОШ [38], аналогичный существующим в США, Японии, Италии. В этот ряд вошли стали 12Г1Р, 20Г2Р, 30Г1Р, 35Г1Р, некоторые из которых (например, 20Г2Р) уже хорошо изучены и апробированы промышленностью. Все эти стали имеют одинаковую базу легирования (0,9...1,3 % Mn; 0,001...0,003 % В) и различаются только содержанием углерода. Наличие такого ряда позволяет унифицировать технологию выплавки стали и практически исключить отбраковку по химическому составу. Применение указанных сталей позволило в ряде случаев эффективно заменить более легированные стали, используемые для изготовления высокопрочного крепежа [4, 39, 40].

В российском автомобилестроении БСС применяют для изготовления не только высокопрочного крепежа, но и ряда других деталей, изготавливаемых методом ХОШ [4]. В США борсодержащие стали чаще всего применяют при производстве деталей грузовых автомобилей, тракторов и тяжелого машинного оборудования, для которых ранее использовали средне- и высоколегированные стали, и реже для деталей легковых автомашин [7]. При этом в общем объеме производства сталей с бором более 3/4 приходится на углеродистые и марганцовистые. Среди легированных борсодержащих сталей преобладают хромистые, хромомолибденовые, молибденовые и никельхроммолибденованадиевые стали [1]. Широкое применение легированные бором стали получили в Японии: из девяти основных классов сталей, применяемых в автомобилестроении, три являются борсодержащими (углеродистые, марганцовистые и хромистые).

Возможность снижения содержания углерода в стали при микролегировании бором без ухудшения механических свойств эффективно используется также при разработке сталей для сварных конструкций. Углерод повышает прочность, но понижает низкотемпературную вязкость материала в околошовной зоне вследствие образования локальных участков высокоуглеродистого мартенсита. Поэтому оптимальным содержанием углерода в свариваемых сталях является 0,01...0,03 %, что не позволяет обеспечить требуемый уровень прочностных характеристик без дополнительного легирования. Высокий комплекс свойств высо-

копечных низколегированных (ВПНЛ) сталей обеспечивается наряду со специальной технологией прокатки микролегированием Nb, Ti, V, B, основная цель которого – создание мелкозернистой ферритной структуры, которая дополнительно может быть упрочнена дисперсными выделениями. ВПНЛ стали не уступают по прочности и вязкости термически обрабатываемым легированным сталям и в то же время отличаются хорошей деформируемостью и свариваемостью [41].

Микролегированные бором ВПНЛ стали нашли применение в качестве материала для нефте- и газопроводов, предназначенных для эксплуатации при очень низких температурах. Для строительства магистральных трубопроводов большого диаметра, эксплуатируемых в районах с суровыми климатическими условиями, разработаны микролегированные бором стали, получаемые способом контролируемой прокатки и обеспечивающие высокий уровень эксплуатационных свойств [42]. Толстолистовые борсодержащие ВПНЛ стали применяются также в строительстве, мостостроении, буровой технике, при сооружении морских платформ. Наличие бора в составе толстолистовых термоупрочняемых сталей (например, НТ-60, НТ-80) оказывает положительное влияние на прокаливаемость и вязкость после закалки непосредственно с прокатного нагрева [43].

Таким образом, уникальное сочетание физико-химических свойств бора и технико-экономических факторов делают его одним из наиболее интересных легирующих элементов. Микродобавки бора широко используются для повышения как деформируемости, так и прочностных свойств, как обрабатываемости, так и износостойкости сталей. Борсодержащие стали применяются в качестве материалов для изготовления конструкций, эксплуатируемых как при низких, так и при высоких температурах, как в нейтральных, так и в агрессивных средах. Многочисленные патенты, выданные в различных странах, содержат предложения по составам и технологии производства из борсодержащих сталей броневых листов и лезвий фехтовального оружия, якорных цепей и труб большого диаметра, подшипников и инструмента, упругих элементов и др.

Контрольные вопросы

1. Как зависит растворимость бора в α - и γ -модификациях железа от содержания примесей внедрения?
2. Какова природа твердых растворов в α - и γ - железе?
3. Как зависит эффективность влияния микродобавок бора на структурообразование низколегированных конструкционных сталей от содержания углерода?
4. Как влияет неравновесная сегрегация бора на поверхностях раздела на характер распределения углерода?
5. Как влияет микролегирование бором на образование структурно-свободного цементита в отожженных или нормализованных малоуглеродистых сталях?
6. Как влияет повышение температуры нагрева под закалку на прокаливаемость низко- и среднеуглеродистых борсодержащих сталей?
7. Как влияет повышение скорости охлаждения при закалке на характеристики вязкости низко- и среднеуглеродистых борсодержащих сталей?
8. Как зависит оптимальная температура нагрева под закалку от содержания бора в стали?
9. Какие преимущества обеспечивает применение легированных бором сталей для изделий, получаемых с использованием технологий холодной объемной штамповки?
10. Какие преимущества обеспечивает применение легированных бором сталей для сварных конструкций?

Список литературы

1. Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л., Лаппо С.И. Боросодержащие стали и сплавы.– М.: Металлургия, 1986.–192 с.
2. Гольдштейн Я.Е., Мизин В.Г. Модифицирование и микрорегирование чугуна и стали.–М.: Металлургия, 1986.– 271 с.
3. Гринберг Е.М. Металловедение борсодержащих конструкционных сталей.– М.: МИСИС, 1997.–198 с.
4. Тихонов А.К. Новые конструкционные стали в автомобилестроении // В кн. Перспективные материалы. Т.2: Конструкционные материалы и методы управления их качеством.–ТГУ, МИСИС, 2007.– С.75–110.
5. Koul H.K., McYieker C.L. A new look at boron steels // Metal Progr. –1976.–Vol. 110.–N 6.–P.40–44.
6. Gretu R. Consideratii privind utilizarea otelurilor microaliate cubor in fabricarea organelor de asamblare prin deformare la rece //Cercetari metalurgice, 1978.–Vol.19.–P.373–381.
7. Irving R.R. Boron is Proving to be a Diamond in the Rough // Iron Age.–1982.–Vol.225.–P.75–77.
8. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ.–М.: Металлургия, 1985.–183 с.
9. Криштал М.А., Иванов Л.И., Гринберг Е.М. Трековая автордиография для исследования микрораспределения некоторых элементов в металлах // Атомная энергия, 1970. – Т. 29, вып. 2.– С.128–129.
10. Криштал М.А., Иванов Л.И., Гринберг Е.М. Распределение бора в микроструктуре металла //МиТОМ, 1970. – № 8.–С.74–76.
11. Cameron T.B., Morral J.E. The Solubility of Boron in Iron // Met.Trans.A., 1986 – Vol. 17A.– P.1481–1483.
12. Brown A., Garnish J.D., Honeycombe R.W.K. The Distribution of Boron in Pure Iron // Metal Sci., 1974.– Vol. 8.– N 10.– P.317–324.
13. Гринберг Е.М. Использование трековой автордиографии для изучения растворимости и диффузии бора в железе // Автордиографический метод в научных исследованиях.– М.: Наука, 1990.–С.172–176.

14. Гринберг Е.М., Агеева Н.Р. О дефектно-примесном взаимодействии бора в железе // Изв.ВУЗов. Черная металлургия, 1993.– N 2.– С.47–50.
15. Гринберг Е.М., Мирошник Е.С., Кондарь В.И., Морозов С.И. Применение двухэлементной автордиографии для исследования распределения бора и углерода в сплавах на основе железа // Заводская лаборатория, 1991. – Т.57. – № 6. – С.38–40.
16. Ковальчук Г.З., Ярмош В.Н. Влияние микродобавок бора на структурные превращения и свойства низкомарганцевых сталей // МиТОМ, 1988. – N 7. – С.9–12.
17. Тамехиро Хироси. Влияние совместной добавки ниобия и бора на процесс термомеханической обработки стали // Тэцу то хаганэ., 1986. – Т. 72. – N 3. – С.112–119.
18. Morris K.W. The effect of boron on the properties of carbon manganese steels // Special Steel Technical Rev., 1975. – N 6. – P.16–19.
19. Бор, кальций, ниобий, цирконий в чугунах и сталях: Пер. с англ. /Под ред. С.М.Винарова. М.: Металлургиздат, 1961. – С.7–8.
20. Kraksner D. Uticaj bora na karakteristicue osobine celika (II deo) // Zastita materijala., 1972. – Т. 20. – N 5–6. – S.93–97.
21. Таруи Тошими. Влияние бора на перлитное превращение в среднеуглеродистой стали // Тэцу то хаганэ., 1987. – Т.73. – N 13. – С.1217.
22. Гринберг Е.М., Ларичева Г.Г. Влияние бора на структуру углеродистых и низколегированных сталей, получаемую при замедленном охлаждении // МиТОМ, 1991. – N 3. – С.27–29.
23. Парусов В.В., Бабищ В.К., Подобедов Л.В. и др. Механизм и кинетика образования структурно-свободного цементита в низкоуглеродистой стали // Сталь, 1982. – N 11. – С.59–61.
24. Узов И.Г., Парусов В.В., Сивак А.И., и др. Структурно-свободный цементит в низкоуглеродистых сталях // Изв. АН СССР. Металлы., 1985.– N 2.– С.111–113.
25. Nicholson M.E. Solubility of Boron in Fe 43 0C and Variation of Saturation Magnetization, Curie Temperature,

- And Lattice Parameter of $Fe_3(C,B)$ with Composition // J.Metals., 1957. – Vol.9. – N 1.–Section TWO.–P.1–6.
26. Радин И.В., Рябова Г.Г. Возможности прицельной трековой автордиографии в исследованиях распределения бора и лития в сплавах // Повышение свойств литейных сплавов и совершенствование методов их исследования.– Киев, 1988.–С.78–80.
 27. Brownrigg A., Brown G.G. The Effect of Boron on Transformation and Properties of Low Carbon Fe-Mn Alloys // J.Austr. Inst. Met., 1972. – Vol. 17. – N 4.–P.192–204.
 28. Комацубара Н. и др. Исследование прокатки с непосредственной закалкой / // Тэцу то хаганэ.,1983. – Т. 69. – N 13.– С.1326.
 29. Хасимото Т., Отани Я. Фазовые превращения и механические характеристики стали контролируемой прокатки с добавлением бора // Тэцу то хаганэ, 1983. – Т. 69. – N 10.– С.А309–А312.
 30. Хан Г. и др. Влияние скорости охлаждения из аустенитной фазы на размер зерна феррита в углеродистой стали // Тэцу то хаганэ, 1984. – Т. 70. – N 13. – С.1493.
 31. Большаков В.И., Рычагов В.Н., Смольянинова Н.А. и др. Структура и свойства строительных сталей высокой прочности после прокатки и закалки в межкритическом интервале температур // Металлургическая и горнорудная промышленность, 1988. – N 1. – С.21–23.
 32. Журавлев В.Н., Николаева О.И. Машиностроительные стали: Справочник. М.: Металлургия, 1981.–391 с.
 33. Гринберг Е.М., Ларичева Г.Г., Мирошник Е.С. Влияние бора на превращение сталей при отпуске // МиТОМ, 1991. – N 9.– С.4–6.
 34. Гринберг Е.М., Мирошник Е.С. Влияние продолжительности подстуживания на распределение бора и прокаливаемость низколегированной борсодержащей стали // Изв.ВУЗов. Черная металлургия.–1991.–N 7.–С.80–83.
 35. Guthrie R.M. The effect of annealed vs. nonannealed borontreated steel on cold headers // Wire J. International, 1982. – Vol.15. – N 4. – P.70–80.

36. Cook W.T., Arthur P.T. Influence of boron in heat treatable steels // Heat. Treat. 79. Proc. Int. Conf. Birmingham.– London, 1979. – P.126–131.
37. Reh B., Finger S. Borlegierte Automatenstahle // Stahlberatung, 1981. – В.8. – N 3. – С.10–15.
38. Борсодержащие стали для холодной объемной штамповки // ПРД 37.053.014-89.–М.: НИИАТМ, 1989.
39. В.И.Мокринский, И.К.Сорокин, А.Я.Заславский и др. Применение стали 30Г1Р для холодной высадки болтов / // Сталь, 1988. – N 7. – С.74–75.
40. Золотарева Е.Н., Клячко М.А., Фельдман Б.Л. Выбор оптимального состава борсодержащих сталей для производства высокопрочных крепежных изделий методом ХОШ // Перспективы произв. прочных заготовок и деталей методами объемного деформир.– М.: МДНТП, 1990.– С.58–61.
41. Irving R.R. Microalloying – the route to stronger tougher steels // Iron Age., 1983. – Vol.226. – N 5. – P.41, 44–47.
42. И.И. Франтов, С.А. Голованенко, Б.А. Моисеев, И.И. Бурняшев. Влияние термической обработки на эффективность микрولةгирования трубных сталей / // МиТОМ, 1980.–N 11.–С.51–53.
43. Комацубара Н. Влияние микроэлементов на вязкость толстолистовой стали прямой закалки-отпуска // Тэцу то ханэ, 1981. – Т. 67. – N 13. – С.1324.

Глава 5. ДИСКЛИНАЦИИ И СТРУКТУРА МАТЕРИАЛОВ

Романов А. Е., Колесникова А. Л., Айфантис Э.

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, С.-Петербург, Россия
Институт проблем машиноведения, С.-Петербург, Россия
Аристотелевский университет, Салоники, Греция*



Романов Алексей Евгеньевич – доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник сектора теории твердого тела Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН. Работал в исследовательских центрах Европы и США, включая Макс Планк институт исследования металлов (Штутгарт, Германия) и Калифорнийский университет (Санта Барбара, США). А.Е. Романов стоял у истоков развития теории дисклинаций в СССР. Его ученики успешно работают во многих университетах и лабораториях России и всего мира. А.Е. Романов - автор более 300 научных статей в области физики прочности и пластичности, физики твердого тела и механики наноматериалов, организатор международных конференций, издатель сборников по теории дисклинаций, автор монографии «Дисклинации в кристаллах» и главы в фундаментальной серии «Dislocations in Solids» под редакцией Ф. Набарро.



Колесникова Анна Львовна – российский ученый, специалист в области теории дефектов, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Института проблем машиноведения РАН в С.-Петербурге. Основное направление научных исследований - теория дефектов в твердых телах: тонких пленках, наночастицах, нано- и поликристаллах, сверхпроводниках и фуллеренах.



Айфантис Элиас – известный ученый, профессор Аристотелевского университета в Салониках (Греция) и Мичиганского технологического университета (Хаутон, США). Специализируется в области механики твердого тела и материаловедения. Автор более 450 работ по градиентной теории деформаций, теории дислокаций, неустойчивости в материалах и нано-механике. Организатор международных конференций и издатель ряда книг. Редактор журнала *Journal of Mechanical Behavior of Materials* и член редколлегии нескольких международных журналов по механике материалов.

Ключевые слова: дисклинация; дислокация; упругие поля; упругая энергия; дисклинационные модели

Основные термины и определения

Вектор Бюргерса (Burgers vector) – вектор, определяющий тип и мощность дислокации.

Вектор Франка (Frank vector) – псевдовектор, определяющий тип и мощность дисклинации.

Дисклинация (disclination) – дисторсия Вольтерры ротационного типа, линейный ротационный дефект в упорядоченной среде, в том числе, в кристалле.

Дислокация (dislocation) – дисторсия Вольтерры трансляционного типа, линейный трансляционный дефект в кристалле.

Микрополосы (*microbands*) – области кристалла, у которых имеется различие в ориентации кристаллической решетки.

Упругие поля (elastic fields) – поле смещений (displacements), полей упругих деформаций (elastic strains), поле механических напряжений (stresses).

Частичная дисклинация (partial disclination) – дисклинация, имеющая мощность (величину вектора Франка), не отвечающую ротационной симметрии кристалла

Частичная дислокация (partial dislocation) – дислокация, имеющая мощность (величину вектора Бюргерса), не отвечающую трансляционной симметрии кристалла

Введение

Настоящая глава посвящена исследованию дисклинационного подхода при описании структуры и свойств твердых тел. Будет продемонстрирован дисклинационный подход к дефектным структурам в деформируемых поли- и нанокристаллических телах и наночастицах. Будут приведены примеры ротационных дефектных структур, которые связаны с дисклинациями и которые часто наблюдаются в кристаллических материалах, обсуждены свойства дисклинаций в твердых телах и, в заключение, рассмотрен ряд дисклинационных моделей, развитых для объяснения физических и механических свойств материалов.

5.1. Исторические аспекты дисклинационного подхода

Впервые представление о дисклинации как специфическом источнике внутренних напряжений было введено в механике деформированного твердого тела. Вито Вольтерра [1] рассмотрел ротационные дислокации (известные сейчас как дисклинации) наряду с трансляционными дислокациями (известными сейчас как дислокации) и назвал их дисторсиями.

Рис. 5.1 демонстрирует шесть дисторсий Вольтерры в упругом цилиндре. Мощность дислокации определяется величиной вектора Бюргерса \mathbf{b} , который задает трансляционное перемещение недеформированных поверхностей разреза, ограниченных дислокационной линией (рис. 5.1, $b-d$). Подобно этому мощность дисклинации определяется величиной аксиального вектора ω (вектора Франка), который задает взаимный разворот недеформированных поверхностей разреза, ограниченных дисклинационной линией (рис. 5.1, $e-g$).

Дисторсии Вольтерры – это линейные дефекты в неструктурированном континууме. В таком континууме не существует ограничений, накладываемых на мощность дисклинаций и дислокаций. В кристаллах же периодическая структура инициирует возникновение новых особенностей в свойствах дислокаций и дисклинаций. Величины дислокационного вектора Бюргерса и дисклинационного вектора Франка должны подчиняться симмет-

рии кристалла. Набарро был одним из первых, кто ясно обозначил такое свойство дисклинаций в кристаллах.

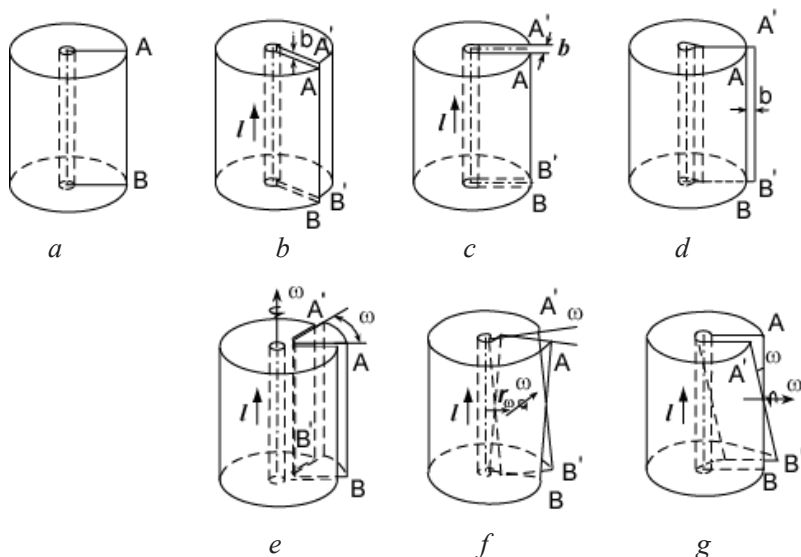


Рис. 5.1. Дисторсии Вольтерры в упругом цилиндре: *a* – начальное неискаженное состояние полого цилиндра; *b* – винтовая дислокация с вектором Бюргерса \mathbf{b} , параллельным оси цилиндра, являющейся линией дефекта l ; *c*, *d* – краевые дислокации с векторами Бюргерса \mathbf{b} , перпендикулярными линии дефекта l ; *e* – клиновья дисклинация с вектором Франка (псевдовектор вращения) ω , параллельным линии дефекта l ; *f*, *g* – дисклинация кручения с векторами Франка ω , перпендикулярными линии дефекта l

Рис. 5.2 представляет картины клиновых дисклинаций, данные в его монографии «Теория кристаллических дислокаций» [2]. Набарро впервые обратил внимание на дисклинации, как на физические объекты, способные играть важную роль при деформации твердых тел. Он же предположил, что движение дисклинаций может внести вклад в процессы мышечных сокращений [3]. Идеи о роли дисклинаций в твердотельных структурах были подхвачены сначала в Ленинграде (С.-Петербурге) [4–8] и затем другими группами ученых в мире [9–15].

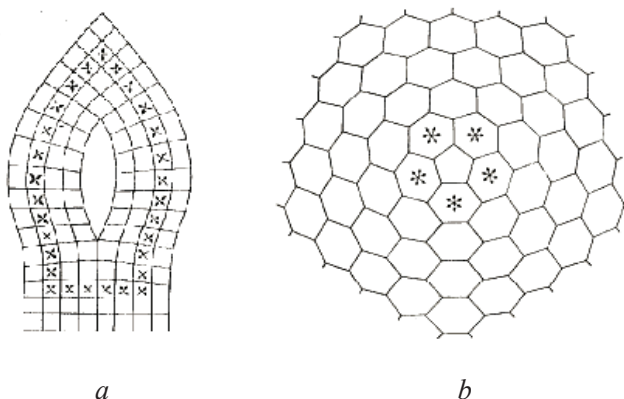


Рис. 5.2. Совершенные дисклинации в кристаллической структуре (согласно Набарро [2]): *a* – положительная клиновидная дисклинация мощностью $\pi/2$ (в обозначениях Набарро – это положительная винтовая дисклинация $+1/4$); *b* – положительная клиновидная дисклинация мощностью $\pi/3$ (в обозначениях Набарро – это положительная винтовая дисклинация $+1/6$)

Дисклинации – это дефекты с дальнедействующим полем упругих искажений [8, 15, 16]. Одиночная прямолинейная дисклинация является сильным источником внутренних напряжений и обладает энергией, много большей энергии стандартной решеточной дислокации. На ранней стадии дисклинационного подхода это свойство рассматривалось, как препятствие для их приложения к моделированию пластичности деформируемых твердых тел наряду или вместо дислокаций [17]. Однако в случае самоэкранированных дисклинационных конфигураций, например, дисклинационных диполей, дисклинационных петель и т.д., запасенная энергия может быть относительно малой [18]. Другая возможность уменьшения энергии дисклинации связана с экранированием упругих полей дисклинации свободными поверхностями [19, 20]. Поэтому присутствие экранированных дисклинаций существенно в приповерхностных слоях, оболочках, тонких пленках и малых кристаллических частицах [21, 22].

Дисклинационная концепция успешно применяется в различных направлениях физики. Наиболее широко она развита для

жидких кристаллов [23–25] (в них дисклинации впервые были введены Франком [26]) и для магнетиков [24]. Дисклинации использовались в описании объемных биологических объектов [27] и двумерных кристаллов: биологических мембран [28], наноконусов и нанотрубок, включая фуллерены [29]. Дисклинационный подход применялся в анализе дифракционных явлений [30], в наблюдении вихревых структур в сверхпроводниках II рода [31, 32] и в сверхтекучем гелии [33], при изучении фазовых переходов [34], землетрясений [35] и пространственно-временных сингулярностей [36].

5.2. Наблюдение дисклинаций в материалах

Дефектные конфигурации, которые мы интерпретируем как дисклинационные, могут быть легко обнаружены в структурах деформированных и выращенных кристаллических материалов. На рис. 5.3–5.6 представлены некоторые примеры экспериментального обнаружения частичных клиновых дисклинаций. Рядом с фотографиями даны дисклинационные схемы, объясняющие трансмиссионные электронно-микроскопические (ТЭМ) изображения.

Типичная картина микрополос разориентации, наблюдаемая в меди после прокатки [12, 14], показана на рис. 5.3, *a*. Микрополосы разориентации – это области кристалла, у которых имеется различие в ориентации кристаллической решетки. Они могут проявляться в контрасте на ТЭМ изображениях. Разориентация в микрополосах достигает величин нескольких градусов. На ТЭМ изображении (рис. 5.3, *a*) показано, что микрополосы формируют стыки. Специальный анализ [12, 14, 37], основанный на экспериментальной методике измерения разориентаций областей, образующих стык, доказывает присутствие дисклинаций мощностью $\sim 1^0$ в соседних стыках. Из схемы 5.3, *b* следует, что стыковые дисклинации образуют квадруполь. Квадруполь создает упругие поля, локализованные в основном в области между дисклинациями, и его упругая энергия зависит только от геометрических параметров квадруполя и мощности дисклинаций.

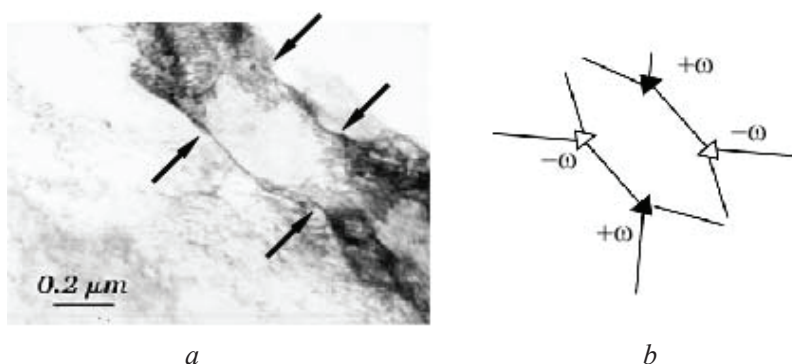


Рис. 5.3. Микрополосы в монокристалле меди после прокатки до 70% уменьшения толщины при комнатной температуре: *a* – ТЭМ изображение [14]; *b* – схема, показывающая стыки стенок ячеек с дисклинационной квадрупольной конфигурацией

Присутствие дисклинаций и связанных с ними оборванных границ разориентации не зависит от типа кристаллической решетки. Они встречаются в никеле и меди, у которых гранецентрированная кристаллическая решетка (гцк), в молибдене и вольфраме с объемно центрированной кристаллической решеткой (оцк), титане, имеющем гексагональную плотно упакованную кристаллическую решетку (гпу) и т.п. [5, 37]. На рис. 5.4, *a* показана микрофотография оборванной микрополосы разориентации, наблюдаемой в молибдене [38]. Обычно протяженные микрополосы начинаются от границ зерен и распространяются в тело зерна. В рамках дисклинационного подхода такие оборванные полосы переориентации эквивалентны диполю частичных клиновых дисклинаций, см. рис. 5.4, *b*.

Наблюдения дисклинационных структур в деформированных металлах, выявили их общую черту: в месте обрыва стенок ячеек и вблизи соседних областей материала может быть неоднородный ТЭМ контраст. Этот контраст связан с упругими искажениями кристаллической решетки, обусловленными дисклинациями [39].

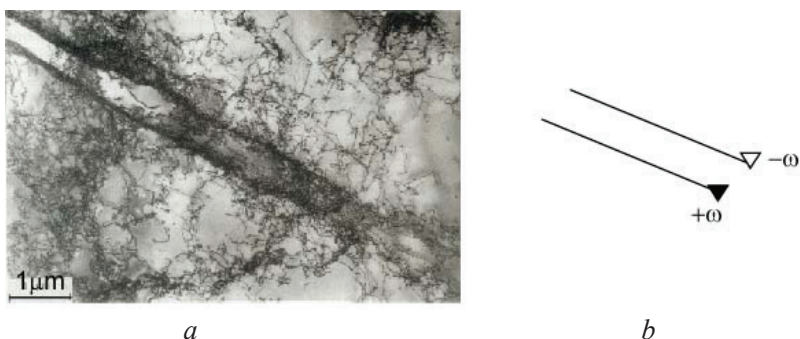


Рис. 5.4. Оборванная микрополоса разориентации, эквивалентная диполью клиновых дисклинаций: *a* – ТЭМ изображение дефектной структуры в деформированном поликристаллическом молибдене [38], *b* – диполь частичных клиновых дисклинаций в месте обрыва полосы

Двойникование представляет собой другой случай возникновения кристаллических областей с разориентированной решеткой. Многие черты двойников, получившихся в результате деформации, могут быть интерпретированы в рамках дисклинационного подхода [14, 10]. Даже такое сложное явление как внутреннее двойникование может быть качественно и количественно объяснено с помощью дисклинаций (рис. 5.5) [9].

Полосовые структуры, например, домены, с разориентированной, точнее, со сдвойникованной кристаллической решеткой, часто формируются в эпитаксиальных ферроэлектрических тонких пленках (рис. 5.6) [40]. Эти доменные структуры возникают из-за релаксации механических напряжений, обусловленных несоответствием параметров кристаллических решеток пленки и подложки и наличием когерентной границы между ними. Типы доменов, сгенерированных в ферроэлектрических эпитаксиальных пленках, зависят от характера фазового перехода в материале пленки и кристаллографической ориентации подложки [41–43]. В местах обрыва доменных плоскостей могут наблюдаться специфические неоднородности упругих дисторсий. Было доказано, что источниками этих неоднородностей являются межфазные дискликации (рис. 5.6,*b*) [40, 44].

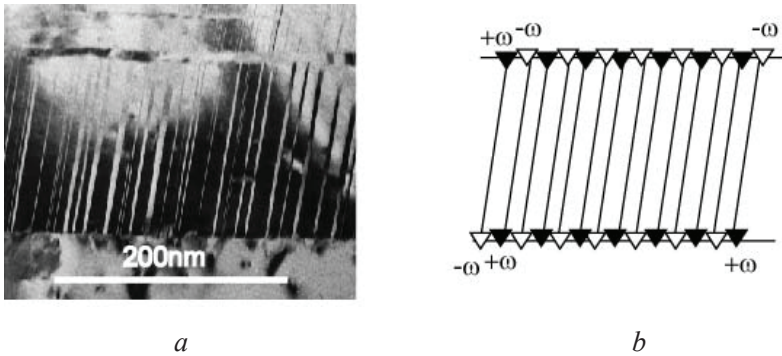


Рис. 5.5. Иерархическая структура двойников [9]: *a* – ТЭМ изображение первичного двойника в аустенитной стали с семейством вторичных (внутренних) двойников; *b* – стенки с дисклинациями противоположных знаков вдоль границ первичного двойника.

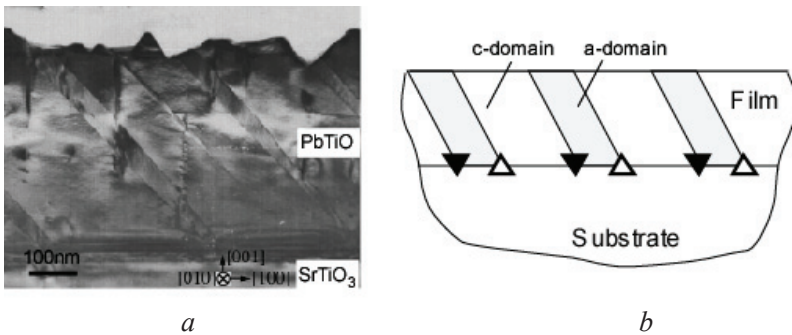


Рис. 5.6. Периодическая ферроэлектрическая доменная структура в эпитаксиальной PbTiO_3 пленке на SrTiO_3 подложке: *a* – ТЭМ изображение поперечного разреза пленки [21], показывающее наклонные двойниковые домены с противоположной по знаку спонтанной поляризации; *b* – дисклинационная схема доменов

Важный пример экспериментального наблюдения частичных дисклинаций дают кристаллические структуры с осями симметрии 5-го порядка. Эти структуры наблюдаются в объеме сильно деформированных (нанокристаллических) материалов [45, 46] и в так называемых пентагональных нано- и микрочастицах [22]. Такие частицы имеют форму правильных многогранников, додека-

эдра и икосаэдра, или призм с осью симметрии пятого порядка, и часто обнаруживаются для гцк материалов. Пентагональные медные микрочастицы могут быть получены в процессе электроосаждения [47–49]. Их возможные виды показаны на рис. 5.7, *a, b*.

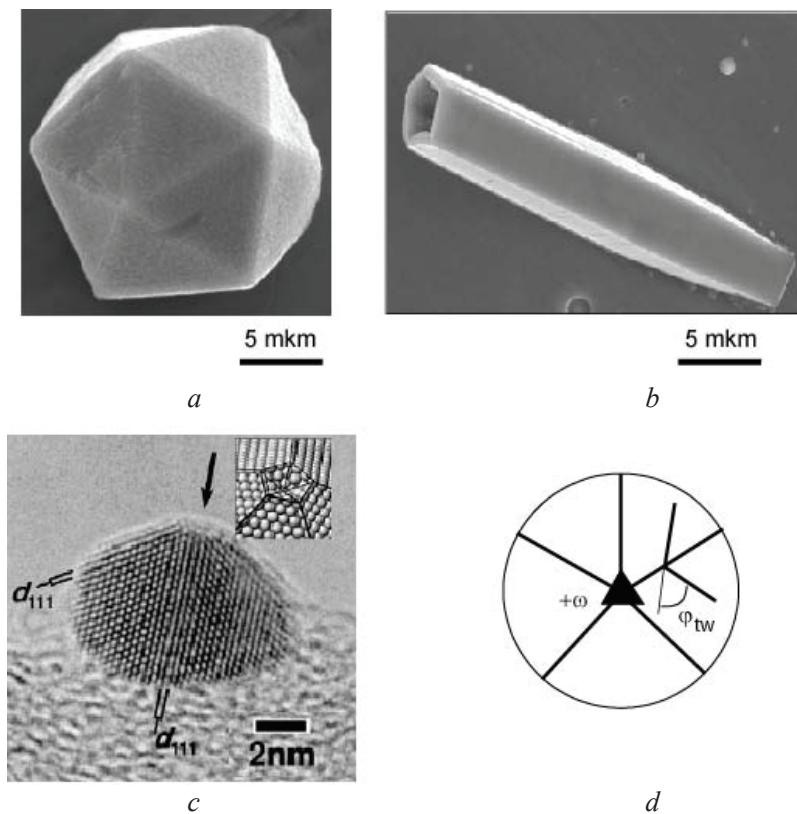


Рис. 5.7. Пентагональная симметрия в малых частицах: *a* – икосаэдрическая медная микрочастица; *b* – пентагональный медный микростержень [48, 49]; *c* – додекаэдрическая золотая наночастица (ТЭМ изображение высокого разрешения) [50]; *d* – дисклинация в узле границ двойников

Электронно-микроскопическое изображение пентагональной золотой частицы дано на рис. 5.7, *c* [50]. Первыми, кто указал на

дисклинационную природу пентагональных частиц, были авторы работ [51, 52]. Расположенная в стыке пяти границ двойников положительная клиновья дисклинация (рис. 5.7, *d*) обеспечивает устранение углового несоответствия и непрерывность в теле частицы.

5.3. Основы теории дисклинаций

5.3.1. Геометрические свойства дисклинаций

Определения

Давайте выполним следующую мысленную процедуру: сделаем разрез вдоль некоторой поверхности в материале, берега разреза сместим друг относительно друга на вектор $[\mathbf{u}]$, вставим материал в образующиеся пустоты и (или) удалим его из перекрывающихся областей и склеим берега разреза по первоначально выбранной поверхности.

Дислокации и дисклинации, в смысле Вольтерры (рис. 5.1), получаются в тех случаях, когда берега разреза в результате процедуры не деформируются, и смещение берегов разреза $[\mathbf{u}]$ представимо с помощью постоянного вектора \mathbf{b} , называемого вектором Бюргерса, и постоянного аксиального вектора $\boldsymbol{\omega}$, именуемого вектором Франка, следующим образом [52, 53]:

$$[\mathbf{u}] = -\mathbf{b} + \boldsymbol{\omega} \times (\mathbf{r}_\omega - \mathbf{r}), \quad (5.1)$$

где \mathbf{r} – текущий радиус-вектор, \mathbf{r}_ω – радиус-вектор, описывающий положение оси поворота. Первое слагаемое в смещении, определенном уравнением (5.1), соответствует трансляции твердого тела. Второе слагаемое в формуле (5.1) отвечает за поворот твердого тела. Это объясняет, почему псевдовектор $\boldsymbol{\omega}$ называется вектором поворота или ротационным вектором. Величина вектора Франка имеет значение мощности дисклинации аналогично тому, как величина вектора Бюргерса характеризует мощность дислокации.

Замечательно то, что в силу недеформируемости берегов разреза при введении *дислокаций и дисклинаций* поверхность раз-

реза оказывается физически невыделенной и никак не проявляется в упругих полях (деформациях и напряжениях) этих дефектов. Для упругих полей имеет значение форма линии, ограничивающей поверхность разреза. Поэтому дислокации и дисклинации определяются как *линейные дефекты, которые ограничивают поверхность разреза в непрерывном теле.*

В общем случае при введении дефекта для конкретизации условия смещения берегов разреза, договариваются о выборе нормали к поверхности разреза, по нормали определяют верхний и нижний берега разреза, и смещают верхний берег относительно нижнего. Для дислокаций и дисклинаций нормаль к поверхности разреза связывают с направлением линии дефекта. Взаимная ориентация линии дефекта и скачка смещений берегов разреза, а значит, вектора Бюргерса и вектора Франка, определяет знак дислокации и дисклинации (подробнее, см. [15]). Знак дислокаций и дисклинаций – это понятие условное. Главное – в согласованности знака дефекта и распределения упругих полей вблизи линии дефекта, т.е. в том, чтобы упругие поля соответствовали соотношениям «растяжение-сжатие» вблизи линии дефекта. Интересен случай прямолинейной клиновидной дисклинации (рис. 5.1, е), для которой изменение направления линии дефекта не влияет на знак дисклинации. Дисклинация отрицательна, если клин (рис. 5.1, е) вставлен в материал.

Все остальные дефекты, которые получаются в результате описанной процедуры, но для которых не выполняется условие недеформируемости берегов разреза, называются дислокациями Соммианы. Они имеют особенности упругих полей на поверхности разреза.

В рамках определения (5.1), данного выше, и дислокационный вектор Бюргерса и дисклинационный вектор Франка заданы для полного дефекта и, следовательно, являются такими же для любого участка линии дефекта. Таким образом, устанавливается правило сохранения вектора Бюргерса вдоль линии дислокации и вектора Франка вдоль линии дисклинации. С точки зрения связи между дислокациями и дисклинациями в твердых телах (эта связь будет обсуждаться ниже) сохранение вектора Бюргерса в кристаллах с дисклинациями должно быть применено к полному дислокационно-дисклинационному дефекту. Это приводит к воз-

возможности обрыва дислокации на дисклинационной линии, испускания дислокаций во время движения дисклинаций и т.д. [15, 16, 25].

Упругие поля в теле, содержащем дисклинацию (или какую-либо другую дисторсию Вольтерры, см. рис. 5.1), не зависят от расположения и формы поверхности разреза, как мы отмечали выше, но определяются величиной, направлением и положением вектора Франка дисклинации, формой линии дефекта и граничными условиями [54]. Рис. 5.1 дает примеры прямолинейных дислокаций и дисклинаций в полом цилиндре с внутренним и внешним радиусами R_0 и R , соответственно. В соответствии с углом между вектором ω и вектором линии дисклинации l , аналогично тому, как это сделано для *винтовой* дислокации (рис. 5.1, *b*) и *краевых* дислокаций (рис. 5.1, *c, d*), определены два основных типа дисклинаций: *клиноватая* дисклинация с $\omega \parallel l$ (рис. 5.1, *e*) и дисклинация *кручения* (рис. 5.1, *f, g*). С точки зрения упругих полей, вызванных дефектами, краевые дислокации, изображенные на рис. 5.1, *c* и рис. 5.1, *d*, эквивалентны. Это же справедливо для дисклинаций кручения, показанных на рис. 5.1, *f* и рис. 5.1, *g*. Различие между этими дефектами состоит в позиции поверхностей разреза, с помощью которых дефекты вводятся. В одном случае поверхность разреза нормальна вектору Бюргера или вектору Франка (рис. 5.1, *c* и 5.1, *f*), во втором случае вектор Бюргера краевой дислокации и вектор Франка дисклинации кручения лежат в плоскости поверхности разреза (рис. 5.1, *d* и 5.1, *g*).

Необходимо подчеркнуть роль полости в цилиндре в процедуре Вольтерры при введении дислокаций и дисклинаций (рис. 5.1). В общем случае, полость в цилиндре предотвращает появление сингулярности в поле смещений на линии дефекта, происходящей из-за взаимного смещения берегов разреза. Клиноватая дисклинация с вектором Франка, соосным линии дефекта (рис. 5.1, *e*), не имеет такой сингулярности в поле смещений даже в сплошном цилиндре, но она имеет логарифмическую сингулярность собственного поля деформаций и напряжений. Однако это особенный случай. Как только вектор Франка будет сдвинут относительно линии клиноватой дисклинации, возникнет сингуляр-

ность в поле смещений. Использование полости в цилиндре предупреждает сингулярное поведения упругих полей дефекта.

Особенности дисклинаций в кристаллических твердых телах и жидких кристаллах

Симметрия кристаллической решетки приводит к существованию *полных* (или совершенных) и *частичных* дислокаций и дисклинаций [15, 53]. Характеристические вектора \mathbf{b} и ω полных дислокаций и дисклинаций должны соответствовать имеющейся симметрии. Это значит, что модуль \mathbf{b} должен быть равен трансляционному периоду кристаллической решетки, тогда как величина ω должна соответствовать порядку n осевой симметрии решетки: $\omega = 2\pi/n$ ($n = 2, 3, 4, 6$).

В зависимости от физических свойств рассматриваемой конденсированной среды возможно образование дисклинаций двух типов: дисклинаций Франка, которые являются сингулярностями поля спиновых (свободных) вращений, и дисклинаций Вольтерры, которые являются сингулярностями поля орбитальных вращений, связанных с неоднородным полем смещений. Дисклинации Франка встречаются в магнетиках, жидких и «пластичных» кристаллах [55, 24, 53, 25]. В некоторых случаях они не имеют верхнего предела мощности ω [56]. Они не связаны с пластическим течением и не имеют дислокационных аналогов. Различие между двумя типами дисклинаций ясно из рис. 5.8.

Связь между дисклинациями и дислокациями

Клиновое дисклинация может быть легко изображена как клин материала, вставленный или изъятый из упругого тела. Рис. 5.9 дает пример так называемой отрицательной клиновой дисклинации, для которой клин с углом ω вставлен в область между берегами разреза. В результате, около линии отрицательной дисклинации (т.е. вблизи вершины клина) материал сдавлен. Для положительных клиновых дисклинаций клин должен быть удален из тела, и материал вблизи линии дисклинаций растянут. Физическое различие между положительной и отрицательной дис-

клинациями связано с тем фактом, что вектор Франка ω – это псевдовектор [15].

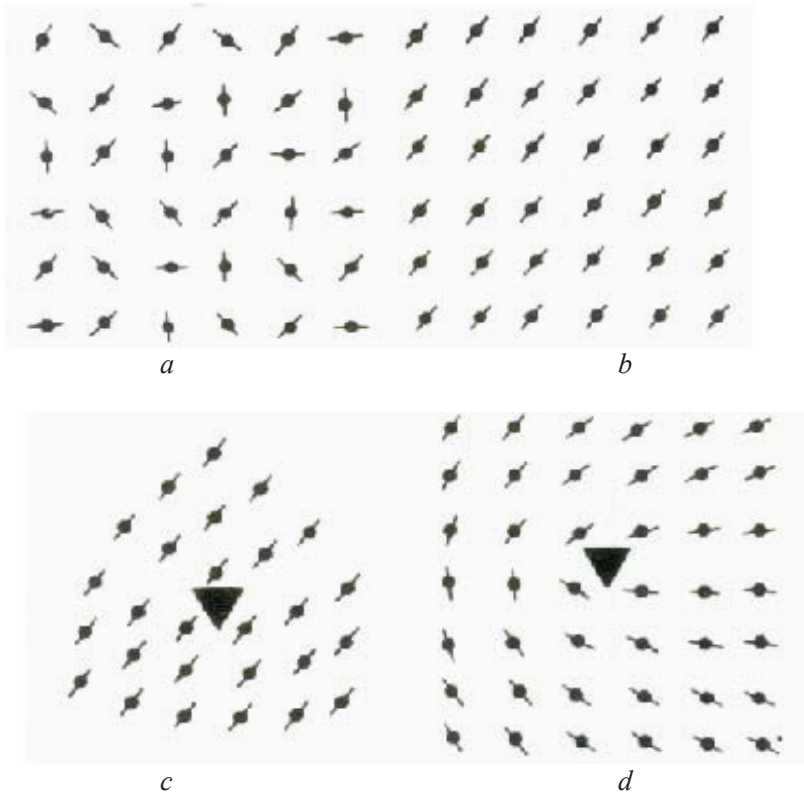


Рис. 5.8. Различие между дисклинациями в обычном и в жидком кристаллах [55]: *a* – неупорядоченное состояние в «пластичном» кристалле; *b* – ориентационное упорядочение; *c* – положительная дисклинация (дислокация Вольтерры) мощностью $\omega = \pi/2$ в решетке точечных масс; *d* – положительная дисклинация (дисклинация Франка) в ориентационном упорядочивании молекул. Мощность дисклинации $\omega = \pi$

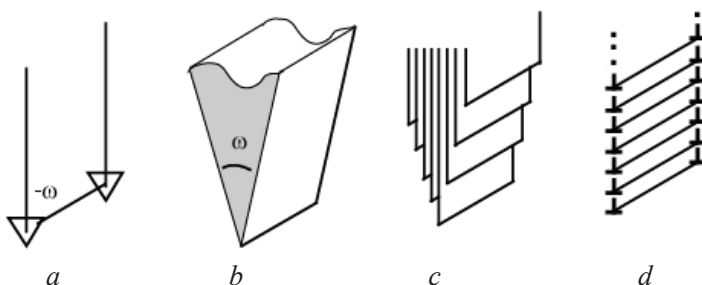


Рис. 5.9. Связь между клиновыми дисклинациями и оборванными дислокационными стенками: *a* – отрицательная клиновая дисклинация мощностью $-\omega$; *b* – клин с углом ω , который должен быть вставлен, чтобы получилась дисклинация; *c* – набор полуплоскостей, моделирующих клин; *d* – оборванная стенка равномерно распределенных краевых дислокаций

Между дисклинациями и дислокациями Вольтерры существует прямая взаимосвязь. Любую дисклинацию можно представить в виде суперпозиции дислокаций. С другой стороны, любой дислокационный дефект допускает эквивалентное представление через набор дисклинаций.

В качестве характерного примера рассмотрим дисклинационный диполь, который определен [15] как две дисклинации с одной дисклинационной линией и двумя осями вращения (рис. 5.10, *a*). В таком дефекте дисклинационные линии совпадают, и вектора Франка ω и $-\omega$ разнесены друг относительно друга на вектор t . В результате одноосный диполь представляется как естественный эквивалент для дислокации с вектором Бюргерса $b = t \times \omega$.

Другими важными дисклинационными дипольными конфигурациями являются двухосные диполи (рис. 5.10, *b, c*). Двухосный диполь клиновых дисклинаций с двумя ротационными осями аналогичен дислокационной стенке (рис. 5.10, *b*). Двухосный диполь клиновых дисклинаций с одной осью ротации демонстрирует свойства дислокационного квадруполь (рис. 5.10, *c*). Подчеркнем, что упругое поле двухосного диполя клиновых дисклинаций на далеком от этого дефекта расстоянии равносильно полю краевой супердислокации, имеющей эффективный вектор Бюргерса

величиной $B_{eff} = 2a\omega$, где $2a$ – плечо диполя. Разнообразие типов дисклинационных диполей обусловлено существованием трех параметров, характеризующих дисклинационный дефект. Это величина и направление вектора Франка ω , положение оси поворота r_ω и положение линии дисклинации.

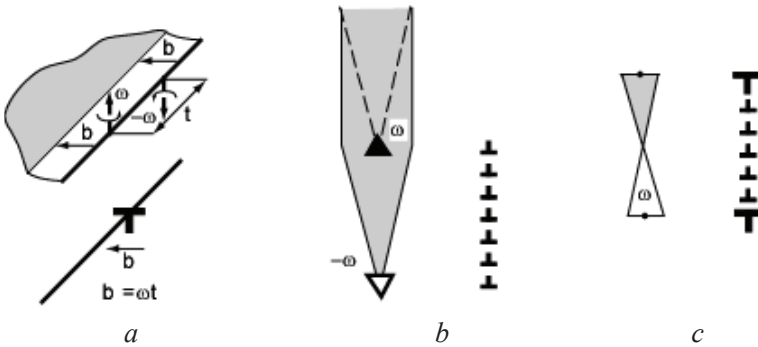


Рис. 5.10. Дисклинационные диполи и их дислокационные аналоги: *a* – диполь дисклинаций кручения с одной линией и двумя осями ротации; *b* – диполь клиновых дисклинаций с двумя линиями и двумя осями ротации; *c* – одноосный диполь клиновых дисклинаций

В петлевой дисклинационной конфигурации линия дефекта образует замкнутый контур в материале, как это показано на рис. 5.11. Принято различать дисклинационные петли *кручения*, у которых вектор Франка нормален плоскости петли, и *клиновые* дисклинационные петли, у которых вектор Франка лежит в плоскости петли. Для последней петли иногда используется термин «петля *наклона*», поскольку не для всех частей замкнутой петлевой линии дисклинация является клиновой. На рис. 5.11, *b* две стороны прямоугольной петли длиной $2c$ – это клиновые дисклинации, а две стороны петли длиной $2d$ представляют собой дисклинации кручения. Для петли произвольной формы с вектором Франка, лежащим в плоскости петли, часть участков петли – клиновые дисклинации, часть участков петли – дисклинации кручения и остальные фрагменты петли – смешанные дисклинации. Это подобно тому, как дислокационная петля скольжения

имеет участки линии, представляющие собой краевые, винтовые и смешанные дислокации.

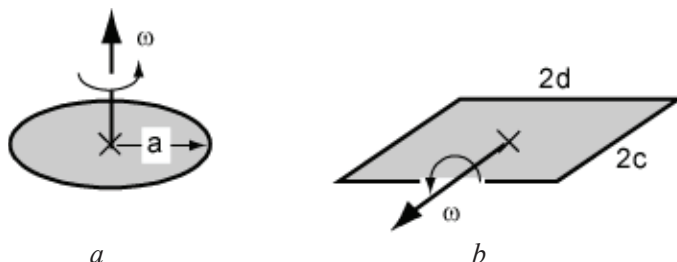


Рис. 5.11. Дислокационные петли: *a* – чистая круговая дисклинационная петля кручения; *b* – чистая прямоугольная клиновидная дисклинационная петля или петля наклона. Для чистых дефектов ротационный вектор находится в геометрическом центре петли

Среди петель значительный интерес представляют собой прямоугольные петли (рис. 5.11,*b*) [57]. Это обстоятельство связано с тем, что прямоугольная петля может быть легко трансформирована в другие дисклинационные дефекты: угловую дисклинацию, дисклинационный диполь, \cup -образный дефект и прямолинейную дисклинацию. В результате, любой дисклинационный дефект может быть построен с заданной точностью из набора прямоугольных петель, имеющих заданный ротационный вектор.

Как уже было показано на рис. 5.9, *d* и 5.10,*b* прямолинейные клиновидные дисклинации могут быть смоделированы оборванными дислокационными стенками. Такие модели порождают идею представления *частичных* дисклинаций, как линейных дефектов ротационного типа с более малыми векторами ω , чем этого требует симметрия кристалла, но связанными с границами разориентации. Обнаружено, что границы разориентации, наблюдаемые в кристаллах, охватывают широкую область углов, невзирая на тип кристалла [5]. Таким образом, нет кристаллографических соображений, которые бы определяли природу ротаций, и может быть сделано заключение, что дисклинации в кристаллах являются *частичными*, то есть несовершенными. Они неизбежно сопряжены с такими поверхностными дефектами, как границы зерен и

субзерен и границы двойников. Мощность частичных дисклинаций ω может колебаться в широких пределах величин. Длины дисклинационных линий также могут иметь разнообразные значения. Однако стоит ожидать, что типичные частичные дисклинации будут соизмеримы с элементами структуры материала: зернами, субзернами или фрагментами [13].

5.3.2. Упругие поля и энергии прямолинейных клиновых дисклинаций

Приближения в анализе упругих свойств дисклинаций

Для вычисления упругих полей и энергий дисклинаций могут быть использованы линейная и нелинейная теории упругости или применена техника компьютерного моделирования. Нелинейная теория упругости и компьютерное моделирование наиболее корректные. Однако сложные проблемы могут быть исследованы полно только в рамках линейной теории упругости. Следовательно, необходимо определить пределы применения и точность вышеупомянутых подходов при анализе свойств дисклинаций.

Если мы берем в расчет геометрическую нелинейность, т.е. используем тензор конечных деформаций вместо тензора малых деформаций, и принимаем во внимание нелинейность связи деформаций и напряжений в материале, например, используем закон Мурнагана вместо закона Гука, то получаем следующее выражение для погонной упругой энергии клиновой дисклинации, соосной цилиндру со свободной боковой поверхностью [58]:

$$E_c^\omega \approx \frac{\pi\mu(\lambda+\mu)}{2(\lambda+2\mu)} \kappa^2 R^2 + \pi\mu \left[\frac{\lambda+\mu}{2(\lambda+2\mu)^2} + \frac{\lambda+\mu}{\mu} (\alpha_2 - \alpha_1) + \frac{3\nu_2 - \nu_1}{3\mu} \alpha^3 \right] \kappa^3 R^2, \quad (5.2)$$

где параметр $\kappa = \frac{\omega}{2\pi} \ll 1$ характеризует мощность дисклинации,

R – радиус цилиндра; α , α_1 , α_2 – комбинации линейных упругих модулей – постоянных Ламе λ и μ , а также упругих кон-

стант второго порядка ν_1, ν_2, ν_3 ; индекс “c” обозначает “cylinder”. Полагается также, что внутренний радиус цилиндра $R_0 = 0$ и, значит, дисклинация сингулярна. В формуле (5.2) первый член дает хорошо известное решение для изотропной линейной упругости. Обычно он записывается в следующей форме [15]:

$$E_c^\omega = \frac{1}{8} D \omega^2 R^2, \quad (5.3)$$

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

Анализ показывает, что для типичных не очень больших мощностей частичных дисклинаций $\omega \leq 10^\circ$ и для констант второго порядка реальных твердых тел напряжения и энергии изолированных дисклинаций описываются в рамках линейной упругости с точностью $\leq 10\%$. Однако существует набор качественно новых нелинейных эффектов для дисклинаций. Как следует из выражения (5.2), существует различие в энергиях положительной и отрицательной дисклинаций. Средняя дилатация δ тела, содержащего клиновую дисклинацию, не равна нулю в нелинейной теории упругости в противоположность линейному подходу. Этот типичный эффект второго порядка является главной причиной приложения нелинейной теории упругости к дисклинационным проблемам. В теории, учитывающей эффекты второго порядка, дилатация δ не зависит от знака ω . Для типичных значений $\omega \approx 10^0$ дилатация δ составляет величину $\approx 10^{-3}$, а для совершенной $\pi/3$ –дисклинации $\delta \approx 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-2}$. Согласно существующим идеям о структуре аморфных и нанокристаллических материалов, этот результат может быть взят в качестве приближенной оценки различия плотности аморфного и кристаллического состояний материалов [59].

Был получен ряд решений нелинейной упругости для дисклинаций в гиперэластичных материалах, называемых неогуками (резина, полимеры), например, подчиняющихся базовым соотношениям Муни–Ривлина [60]. Эти материалы переносят большие сдвиги, но могут рассматриваться как несжимаемые, т.е. для них упругая деформация происходит с нулевой локальной дила-

тацией. Уместно заметить, что для однородных упруго изотропных несжимаемых тел клиновые дисклинации и винтовые дислокации относятся к категории универсальных решений упругости [61]. Поля деформаций, соответствующих этим решениям, таковы, что распределение напряжений, удовлетворяющее условию статистического равновесия, может быть найдено для каждого закона состояния, совместимого с базовыми требованиями изотропности и несжимаемости. В рамках нелинейной упругости было проанализировано взаимодействие между вышеупомянутыми универсальными решениями [62]. Отметим, что в телах, подчиняющихся закону Гука, соосные клиновидная дисклинация и винтовая дислокация не взаимодействуют. Комбинация этих дефектов составляет дефект, называемый диспирацией [56].

В качестве примера нелинейного анализа ниже мы дадим выражение для полной энергии $E_c^{\omega+d}$ цилиндра, содержащего дислокацию и дисклинацию. При этом материал цилиндра подчиняется закону состояния типа неогука. Энергия деформации для неогуков «пН» имеет простую форму [63]:

$$w_{nH} = N(I_1 - 3), \quad (5.4)$$

где I_1 – первый инвариант тензора деформаций и N – упругий коэффициент, который может быть связан с модулем сдвига. Для несжимаемых материалов $N = G/2$. Тогда $E_c^{\omega+d}$ имеет вид [62]:

$$E_c^{\omega+d} = \frac{N}{2\pi} b^2 \ln \frac{R}{R_0} + N\pi \kappa^2 \left(R^2 - R_0^2 - \frac{4R^2 R_0^2}{R^2 - R_0^2} \ln^2 \frac{R}{R_0} \right) - \frac{N}{2\pi} b^2 \kappa \left[1 - \frac{\kappa}{2} \left(1 + \frac{R^2 + R_0^2}{R^2 - R_0^2} \ln \frac{R}{R_0} \right) \right] \ln \frac{R}{R_0}, \quad (5.5)$$

где b – величина вектора Бюргерса дислокации; R_0 – внутренний радиус цилиндра. Другие обозначения соответствуют обозначениям в формулах (5.2)–(5.4). В уравнении (5.5) первый и второй члены – это собственные энергии винтовой дислокации и клиновидной дисклинации в полном цилиндре соответственно. Тре-

тый член представляет собой энергию взаимодействия, которая исчезает в приближении малых деформаций.

Существует иной способ учета нелинейности при исследовании свойств дисклинаций – это компьютерное моделирование [64, 65]. Идея молекулярной динамики состоит в конструировании начальной атомной конфигурации для дисклинации, задании потенциала взаимодействия между атомами и осуществлении процесса релаксации для отыскания локального минимума энергии для заданной атомной конфигурации. Было показано, что для потенциалов, характеризующих металлы, компьютерное моделирование дисклинаций находится в хорошем согласии с линейной теорией упругости для энергии и напряжений дефекта. В то же самое время результаты нелинейного приближения также подтверждаются. Энергии положительной и отрицательной дисклинаций отличаются, и существует ненулевая полная дилатация.

С помощью компьютерного моделирования были предсказаны новые эффекты экранирования упругих полей дисклинации. Эти эффекты включают аморфизацию дисклинационного ядра [66] за счет возникновения новых дисклинаций вблизи исходного дефекта и появление дислокационного облака, сформированного с помощью дефектов, зародившихся у поверхности кристаллита и проникших к дисклинационному ядру [65]. Эффект аморфизации был изучен более детально при моделировании трещины в наностержнях. Образование дислокационных облаков вблизи клиновых дисклинаций было подтверждено и в рамках дислокационной динамики [67]. И аморфизация ядра дисклинации и образование дислокационного облака приводят к уменьшению энергии кристаллита с дисклинацией при возрастании общего числа дефектов.

Сопоставление упругих полей дисклинаций и дислокаций

Упругие поля прямолинейных дисклинаций в неограниченном упругом континууме могут быть найдены в аналитической форме из основных уравнений теории дефектов [52, 54]. Например, положительная дисклинация мощности ω и линией, ориентированной вдоль оси z , обладает следующим полем напряжений:

$$\sigma_{xx} = D\omega \left(\ln r + \frac{y^2}{r^2} \right); \quad (5.6 a)$$

$$\sigma_{yy} = D\omega \left(\ln r + \frac{x^2}{r^2} \right); \quad (5.6 b)$$

$$\sigma_{zz} = D\omega \nu (2 \ln r + 1); \quad (5.6 c)$$

$$\sigma_{xy} = -D\omega \frac{xy}{r^2}, \quad (5.6 d)$$

где $r^2 = x^2 + y^2$, (x, y, z) – декартовы координаты, другие обозначения те же, что и в выражении (5.3). Типичным для клиновой дисклинации является логарифмическая расходямость напряжений в ядре дефекта и на больших расстояниях от линии дефекта. Добавим, что дисклинации кручения обладают также линейной расходямостью вдоль своей линии. Можно отметить, что координатная зависимость под логарифмами в уравнениях (5.6 a)–(5.6 c) не нормализована. Это значит, что напряжения от дисклинаций в бесконечной среде определены с точностью до постоянной, которая должна быть найдена в результате решения конкретной граничной задачи.

В табл. 5.1 для сравнения даны характерные зависимости напряжений и упругих энергий дисклинаций и дислокаций. Линии дефектов расположены вдоль оси z цилиндрической системы координат (r, φ, z) .

Очевидно, что прямолинейные дисклинации демонстрируют расходямость напряжений не только в ядре дефекта, но и на больших расстояниях от него. Энергия дисклинаций пропорциональна квадрату характерного радиуса экранирования, следовательно, дисклинации могут существовать в упругом континууме только в экранированном состоянии, когда их энергия уменьшена.

Таблица 5.1

Характерные дисклинационные и дислокационные члены в напряжениях и упругих энергиях в зависимости от расстояния от линии дефекта и радиуса экранирования

	Дисклинация	Дислокация
Напряжения	$\sim G\omega \ln \frac{r}{R_s}$	$\sim G \frac{b}{r}$
Энергия	$\sim G\omega^2 LR_s^2$	$\sim Gb^2 L \ln \frac{R_s}{R_c}$
<p>G – модуль сдвига s, ω – величина вектора Франка дисклинации, b – величина вектора Бюргерса дислокации, L – дисклинационная или дислокационная длина, R_s - радиус экранирования R_c - радиус ядра дислокации</p>		

5.3.3. Экранирование дисклинаций

Самозэкранирование: дисклинационные диполи и квадруполь, дисклинационные петли

Логарифмическая расходимость далекодействующих напряжений дисклинации (см. формулу (5.6) и таблицу 5.1) может быть устранена с помощью объединения прямолинейных дисклинаций в дипольные и другие мультипольные конфигурации. Упругие поля этих конфигураций могут быть получены как суперпозиция вкладов от отдельных дисклинаций. Одноосные диполи и квадрупольные клиновых дисклинаций являются самоэкранированными конфигурациями. Их энергия определяется только расстояниями между дисклинациями внутри конфигураций.

Было показано [15], что для диполя общей конфигурации, имеющего оси ротации, смещенные на расстояния t_1 и t_2 для каждой дисклинации, энергия равна:

$$E^{\omega\omega} = D\omega^2 \left[3a^2 + 2a(t_2 - t_1) + (2a(a + t_2 - t_1) - t_2 t_1) \ln \frac{R_s}{2a} + \frac{t_2^2 + t_1^2}{2} \ln \frac{R_s}{R_c} \right], \quad (5.7)$$

где $2a$ – плечо диполя; R_c – радиус ядра дисклинаций диполя, аналогичный внутреннему радиусу R_0 полого цилиндра; R_s – параметр внешнего экранирования, например, размер тела. Формула (5.7) при $t_1 = t_2 = 0$ дает энергию двухосного диполя, показанного на рис. 5.10, *b*:

$$E^{\omega\omega} = D\omega^2 a^2 \left(2 \ln \frac{R_s}{2a} + 3 \right). \quad (5.8)$$

В этой формуле легко узнать хорошо известное соотношение для энергии краевой дислокации (см. Табл. 5.1). Как уже отмечалось, по своим дальнедействующим упругим полям такой дисклинационный диполь эквивалентен супердислокации с величиной эффективного вектора Бюргера $B_{\text{eff}} = 2a\omega$.

В случае $t_1 = -t_2 = a$, формула (5.7) задает энергию одноосного диполя, показанного на рис. 5.10, *c*:

$$E^{\omega 0} = D\omega^2 a^2 \left(2 \ln \frac{2a}{R_c} - 1 \right). \quad (5.9)$$

Очевидно, что в этом случае энергия дисклинационного диполя не зависит от параметра внешнего экранирования R_s . Это же свойство присуще дисклинационным квадруполям и мультиполям более высокого порядка. Для квадрупольной конфигурации, схематично изображенной на рис. 5.3, *b*, энергия удовлетворяет простому соотношению:

$$E^{\omega q} = 2D\omega^2 \left(a_1^2 \ln \frac{a_2^2 + a_1^2}{a_1^2} + a_2^2 \ln \frac{a_2^2 + a_1^2}{a_2^2} \right), \quad (5.10)$$

где $2a_1$ и $2a_2$ – длины двух сторон квадруполя.

Дисклинационные петли оказываются дефектными конфигурациями с максимальным экранированием. При этом наиболее удобно исследовать свойства круговых и прямоугольных дисклинационных петель [15].

Упругая энергия круговой дисклинационной петли кручения (*CTL*), показанной на рис. 5.11, *a* и круговой клиновой дисклинационной петли (*CWL*) равны, соответственно [69]:

$$E^{CTL} = \frac{G\omega^2 a^3 \pi}{2} J(2, 2; 0) \Bigg|_{z=0}^{r=a-R_c}, \quad (5.11 a)$$

$$E^{CWL} = \frac{G\omega^2 a^3 \pi}{4(1-\nu)} J(2, 2; 0) \Bigg|_{z=0}^{r=a-R_c}, \quad (5.11 b)$$

где *a* – радиус петли; *R_c* – радиус ядра дисклинации;

$J(m, n; p) = \int_0^\infty J_m(\kappa) J_n(\kappa \frac{r}{a}) e^{-\kappa \frac{|z|}{a}} \kappa^p d\kappa$ – интегралы Липшица–Ханкеля [70], *J_m*(*κ*) – функция Бесселя.

В приближении *R_c* << *a*, т.е. для больших дисклинационных петель член *J*(2,2;0) упрощается и выражения для энергий петель ф.(5.11 a,b) принимают более простую форму:

$$E^{CTL} = \frac{G}{2} \omega a^3 \left(\ln \frac{8a}{R_c} - \frac{8}{3} \right); \quad (5.12 a)$$

$$E^{CWL} = \frac{G}{4(1-\nu)} \omega a^3 \left(\ln \frac{8a}{R_c} - \frac{8}{3} \right), \quad (5.12 b)$$

В свою очередь, упругие поля и энергии прямоугольных дисклинационных петель могут быть выражены через элементарные функции [57]. Анализ полей прямоугольных петель более прост, спользует только элементарные функции, тогда как для круговых петель используются специальные функции (см. формулы 5.11 a,b). Энергии квадратных дисклинационных петель со стороной квадрата *2c* × *2c* равны:

$$E^{STL} = \frac{3G}{\pi} \omega c^3 \left(\ln \frac{8c}{R_c} - 2.92 \right), \quad (5.13 a)$$

$$E^{SWL} = \frac{2G}{\pi} \omega c^3 \left(\ln \frac{8c}{R_c} - 2.80 \right), \quad (5.13 b)$$

где STL и SWL обозначают квадратную петлю кручения и квадратную клиновую петлю соответственно, а величина коэффициента Пуассона была выбрана как $\nu = 1/3$. Из анализа следует, что квадратные петли обладают большей энергией, чем круговые той же площади, что также очевидно из общих физических соображений. Однако в большинстве приложений это различие, не превышающее 25%, не существенно. Важным оказывается одинаковая зависимость от размера петли, т.е. пропорциональность c^3 или a^3 . Асимптотики напряжений для круговых дисклинационных петель совпадают с асимптотиками для квадратных петель с точностью до множителя $\pi/3$. Прямоугольные дисклинационные петли позволяют определить влияние формы на упругие поля и энергии дисклинационных петель. В целом, все характеристики и свойства дисклинационных петель оказываются сильно зависимыми от их формы. При изменении формы петли может измениться даже знак энергии взаимодействия дисклинационной петли с источником внутренних напряжений.

Экранирование дисклинаций свободными поверхностями

Решения граничных задач теории упругости для дисклинаций около свободных поверхностей и поверхностей раздела в твердых телах были получены для следующего набора геометрий: для прямолинейных дисклинаций, линии которых параллельны свободной поверхности (рис. 5.12, *a*); для прямолинейных клиновых дисклинаций, нормальных поверхности упругого полупространства; для прямолинейных дисклинаций, их диполей и дисклинационных петель в пластине конечной толщины (рис. 5.12, *b*); для дисклинаций в однородном и неоднородном цилиндре (рис. 5.12, *c*); для прямолинейной клиновой дисклинации и петли кручения в упругом шаре (рис. 5.12, *d*); для дисклинаций около границ зе-

рен и для дисклинационных петель вблизи включений и пор [15, 69, 71].

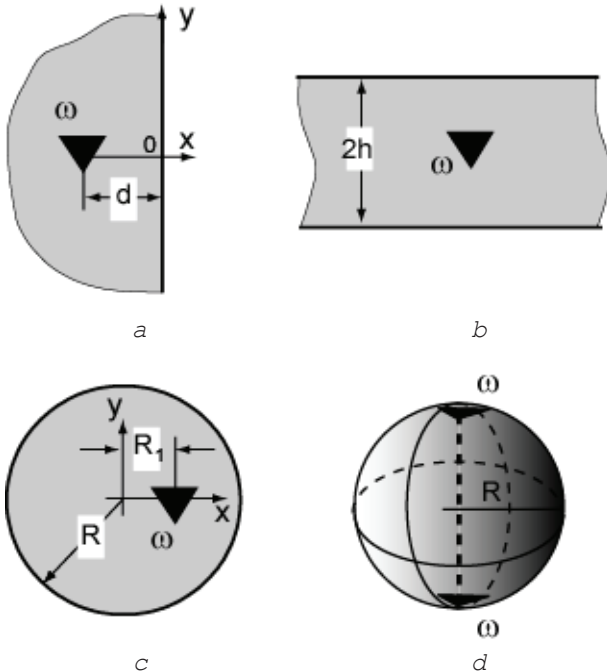


Рис. 5.12. Внешнее экранирование клиновых дисклинаций: *a* – дисклинация параллельна поверхности полупространства; *b* – дисклинация в пластине; *c* – дисклинация сдвинута относительно оси цилиндра; *d* – дисклинация в шаре

Ниже приведены решения для клиновой дисклинации, помещенной на расстоянии d от плоской свободной поверхности (рис. 5.12), и для клиновой дисклинации, смещенной на расстояние R_1 от оси цилиндра (рис. 5.12, *c*).

Для положительной клиновой дисклинации функция напряжений Эйри, позволяющая определять напряжения в случае плоской деформации, равна [15]:

$$\chi = \frac{D\omega}{2} r_+^2 \ln \frac{r_+}{r_-}, \quad (5.14)$$

где $r_+^2 = (x+d)^2 + y^2$, $r_-^2 = (x-d)^2 + y^2$, $D = G/[2\pi(1-\nu)]$, начало координат расположено на свободной поверхности (рис. 5.12, а). Тогда напряжения клиновой дисклинации равны:

$$\sigma_{xx} = D\omega \left(\ln \frac{r_+}{r_-} + \frac{y^2}{r_+^2} - \frac{y^2}{r_-^2} + 2xd \frac{y^2 - (x-d)^2}{r_-^4} \right), \quad (5.15a)$$

$$\sigma_{yy} = D\omega \left(\ln \frac{r_+}{r_-} + \frac{(x+d)^2}{r_+^2} - \frac{(x-d)^2}{r_-^2} + 2d \frac{(x-d)^2(2d-x) + (2d-3x)y^2}{r_-^4} \right), \quad (5.15b)$$

$$\sigma_{zz} = 2D\omega \nu \left(\ln \frac{r_+}{r_-} - d \frac{(x-d)}{r_-^2} \right), \quad (5.15c)$$

$$\sigma_{xy} = -D\omega \left(\frac{(x+d)y}{r_+^2} - \frac{(x-d)y}{r_-^2} - 2yd \frac{d^2 + y^2 - x^2}{r_-^4} \right). \quad (5.15d)$$

Функция напряжения Эйри для клиновой дисклинации в цилиндре (рис.5.12с) задается следующей формулой [15]:

$$\chi = \frac{D\omega}{4} \left[\left((x-R_1)^2 + y^2 \right) \ln \frac{R^2 \left((x-R_1)^2 + y^2 \right)}{\left(xR_1 - R^2 \right)^2 + y^2 R_1} + \frac{(x^2 + y^2)(R_1^2 - R^2)}{R^2} \right]. \quad (5.16)$$

При выводе формулы (5.16) предполагалось, что начало координат декартовой системы (x, y) находится на оси цилиндра, положительная клиновая дисклинация проходит через точку $(R_1, 0)$, а R – радиус цилиндра. В случае, когда $R_1 = 0$, линия дисклинации совпадает с осью цилиндра, и функция напряжений Эйри упрощается:

$$\chi = \frac{D\omega}{2} \left(r^2 \ln \frac{r}{R} - \frac{r^2}{2} \right). \quad (5.17)$$

Напряжения приобретают следующий вид [15]:

$$\sigma_{xx} = D\omega \left(\ln \frac{r}{R} + \frac{y^2}{r^2} \right), \quad (5.18a)$$

$$\sigma_{yy} = D\omega \left(\ln \frac{r}{R} + \frac{x^2}{r^2} \right), \quad (5.18b)$$

$$\sigma_{zz} = D\omega \nu \left(2 \ln \frac{r}{R} + 1 \right), \quad (5.18c)$$

$$\sigma_{xy} = -D\omega \frac{xy}{r^2}, \quad (5.18d)$$

$$\sigma_{yz} = \sigma_{xz} = 0. \quad (5.18e,f)$$

Наличие поверхности любого типа приводит к появлению внешнего экранирования. Очевидно, что различные поверхности по-разному влияют на упругие свойства дисклинаций в зависимости от геометрии и физических свойств поверхностей. Менее тривиальным оказывается факт более сильного экранирования для дисклинаций по сравнению со случаем дислокаций. Если для дислокаций вместо зависимости напряжений $\sigma \propto \frac{1}{r}$ на больших расстояниях $r \gg d$, где d – расстояние от линии дефекта до поверхности полупространства, появляется зависимость

$\sigma \propto \frac{1}{r^2} - \frac{1}{r^3}$, то для дисклинаций вместо расходимости напряже-

ний $\sigma \propto \ln r$ появляются асимптотики $\sigma \propto \frac{1}{r^2} - \frac{1}{r^3}$ в зависимости от типа дисклинаций и рассматриваемых компонент тензора напряжений [15].

Погонная энергия клиновой дисклинации пропорциональна квадрату характерного параметра экранирования: расстояния до плоской свободной поверхности d , полутолщины пластины h или радиуса цилиндра R .

В зависимости от формы тела степень экранирования изменяется в следующей последовательности:

полупространство:

$$E_d = \frac{1}{2} D \omega^2 d^2; \quad (5.19)$$

пластина:

$$E_h \approx 0.182 D \omega^2 h^2; \quad (5.20)$$

цилиндр, см. также (5.3):

$$E_c^\omega = \frac{1}{8} D \omega^2 \frac{(R_1^2 - R^2)^2}{R^2}. \quad (5.21)$$

Для упругого шара с дисклинацией (см. рис. 5.12d) энергия пропорциональна ω^2 и R^3 [72].

Внешнее экранирование упругих полей дефектов в малых частицах, тонких пленках и приповерхностных слоях приводит к уменьшению энергии дисклинаций до величин, сравнимых с энергиями обычных решеточных дислокаций. Межзеренные и межфазные границы обладают низкой экранирующей способностью для индивидуальных дисклинаций, но могут вызывать дополнительные конфигурационные силы, действующие на дисклинационные диполи и петли.

5.4. Дисклинационные модели структуры и пластической деформации твердых тел

В ходе экспериментального и теоретического анализа пластической деформации твердых тел могут быть выделены четыре структурных уровня (или масштаба) [73, 15]: (i) атомный уровень, для которого характерным масштабом является параметр кристаллической решетки; (ii) нано- или мезоскопический уровень, для которого характерным масштабом является размер дислокационных субструктур; (iii) структурный уровень, для которого характерным масштабом является размер зерен в поликристаллах; (iv) макроскопический уровень, для которого масштабом является характерный размер усреднения физических и механических параметров.

ческих свойств (рис. 5.13). Каждый из уровней твердотельных структур требует использования специфических физических моделей и математического описания для понимания пластичности и деформационных характеристик, присущих соответствующему уровню. Нано- или мезоскопический уровень обусловлен коллективными эффектами в ансамбле дефектов атомного уровня. Его характерный масштаб есть:

$$l_{\text{meso}} = \frac{Gb}{\sigma_l}, \quad (5.22)$$

где b – величина вектора Бюргерса решеточных дислокаций, σ_l – сопротивление движению отдельной дислокации (например, напряжения Пайерлса), G – упругий модуль. Обычно $l_{\text{meso}} = 10 \text{ нм} - 1.0 \text{ мкм}$. Для каждого структурного уровня могут быть введены элементарные линейные дефекты: дислокации и дисклинации. Элементарными дефектами для кристаллической решетки оказываются обычные трансляционные решеточные дислокации. Для мезоскопического уровня этими дефектами будут частичные дисклинации, дислокационные ряды и дислокационные скопления.

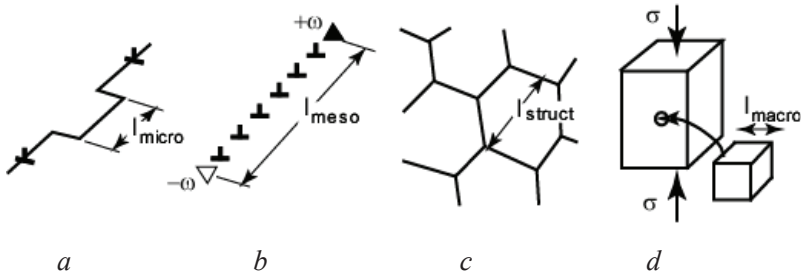


Рис. 5.13. Структурные масштабные уровни в деформированных материалах: a – атомный уровень с характерным масштабом $l_{\text{micro}} = 1 - 10 \text{ нм}$; b – нано- или мезоскопический уровень с характерным масштабом $l_{\text{meso}} = 10 \text{ нм} - 1 \text{ мкм}$; c – зеренный структурный уровень с характерным масштабом $l_{\text{struct}} = 1 - 100 \text{ мкм}$; d – макроскопический или неструктурированный уровень с характерным масштабом $l_{\text{macro}} \geq 100 \text{ мкм}$

В следующем разделе мы приведем примеры использования дисклинационной концепции для объяснения физических и механических свойств твердых тел, включая обычные поликристаллы, массивные наноструктурированные материалы и малые частицы.

5.4.1. Ротационные структуры в твердых телах

По определению частичные дисклинации ассоциируются с оборванными границами разориентаций [15]. Клиновая дисклинация, как было показано выше, может быть рассмотрена как мезоскопическая модель оборванной границы наклона. Границы разориентации, связанные с дисклинациями, имеют различную природу. Они могут представлять собой малоугловые дислокационные стенки с углом разориентации ϕ_{DW} (рис. 5.14, *a*), высокоугловые межзеренные границы с разориентациями ϕ_{GB} (рис. 5.14, *b*), а также двойниковые границы или границы полосы разориентации с углами ϕ_{TB} или ϕ_{MB} , соответственно.

$$\omega = \phi_{DW} \cdot \quad (5.23)$$

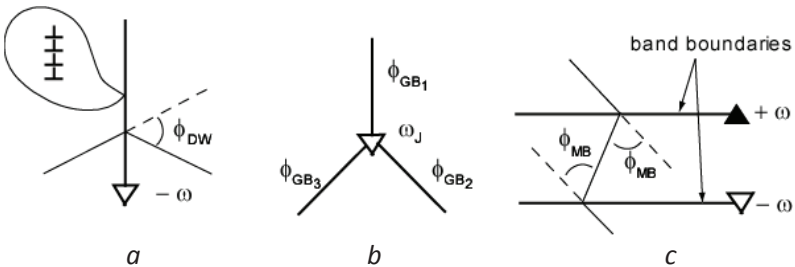


Рис. 5.14. Дисклинационные модели оборванных границ наклона в структуре деформированных материалов: *a* – одиночная оборванная дислокационная стенка с разориентацией ϕ_{DW} ; *b* – тройной стык высокоугловых границ зерен; ϕ_{GB_i} ($i = 1, 2, 3$) – разориентации отдельных границ зерен; *c* – полоса перегиба с ориентационным углом ϕ_{MB}

Геометрия оборванных границ разориентации может быть различной. Для одиночной оборванной границы наклона мощность дисклинации точно равна углу разориентации. На рис. 5.14,а показана отрицательная клиновая дисклинация мощностью ω . На стыке нескольких границ (рис. 5.14, б) может появиться результирующая дисклинация мощностью ω_j , которая удовлетворяет следующему условию:

$$\omega_j = \sum_i \omega_i = \sum_i \phi_{GB_i} \neq 0 \quad (i = 1, 2, 3), \quad (5.24)$$

т.е. в случае так называемых некомпенсированных стыков [4, 74]. Дипольные дисклинационные конфигурации могут быть связаны с оборванными ламелями (пластинками) с разориентированной кристаллической решеткой. Это могут быть *полосы разориентации или сброса (перегипа) или двойники*, как показано на рис. 5.14,с. При этом две оборванные границы разориентации принадлежат дисклинационному диполю.

Концепция экранированных дисклинаций позволяет описывать свойства оборванных границ разориентации. Наиболее эффективным здесь является применение дисклинационной модели к высокоугловым границам зерен, где дислокационное описание не работает [75, 76]. В рамках этой модели и с использованием некоторого числа экспериментально полученных параметров была получена зависимость энергии границы E_g от угла разориентации ϕ для симметричных границ. Например, было показано, что рассчитанные зависимости $E_g(\phi)$ для симметричных равновесных границ наклона в Al хорошо согласуются с экспериментом [77].

Дисклинационные модели применялись для многомасштабного анализа свойств границ зерен (рис. 5.15) [78, 79].

Дисклинационные модели открывают возможность исследовать так называемые неравновесные границы зерен [80]. Для этой цели рассматривается неупорядоченное распределение дисклинационных диполей. Благодаря неравномерности дипольного расположения граница зерна обладает избыточной энергией, которая сравнима с энергией границы зерна, находящейся в низшем энергетическом состоянии. В рамках дисклинационного подхода анализировались и квазипериодические границы зерен [81].

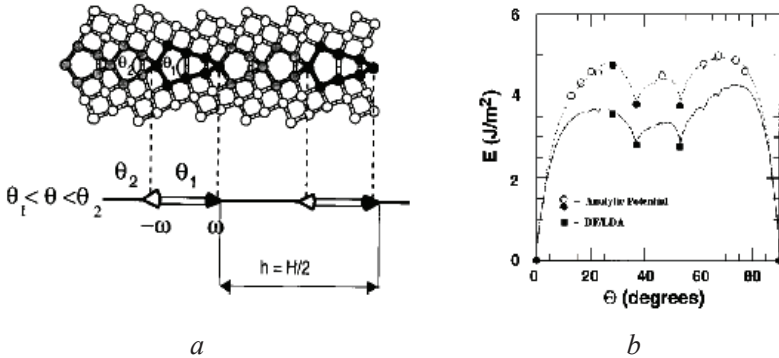


Рис. 5.15. Дислокационная модель границ зерен. *a* – Пример дислокационной структуры для $\Sigma 29$ высокоугловой границы в алмазе. *b* – Зависимость энергии от угла для $\langle 001 \rangle$ симметричной зеренной границы наклона в алмазе: результаты дислокационной модели (пунктирная и сплошная линии) в сравнении с результатами компьютерного моделирования (пустые кружки и черные квадраты). Графики рассчитаны с использованием разных потенциалов [78]

5.4.2. Пластическая деформация и упрочнение

При своем движении дисклинации дают вклад в пластическую деформацию. Для расчета величины пластической деформации ε должна быть задана геометрия дисклинационного движения. Для простейшей оценки может быть использовано следующее соотношение [18]:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \theta \omega l_r V, \quad (5.25)$$

где θ – плотность экранированных дисклинационных систем мощностью ω , V – их скорость и l_r – характерный размер (плечо диполя $2a$).

Движение диполей частичных клиновых дисклинаций, как это показано на рис. 5.16, является основным механизмом ротационной пластической деформации. Оборванная полоса переори-

ентации моделируется как дисклинационный диполь. Было предложено [82], что движение диполя происходит за счет перемещения краевых дислокаций к плоскостям залегания дисклинаций (см. рис. 5.16, *b*).

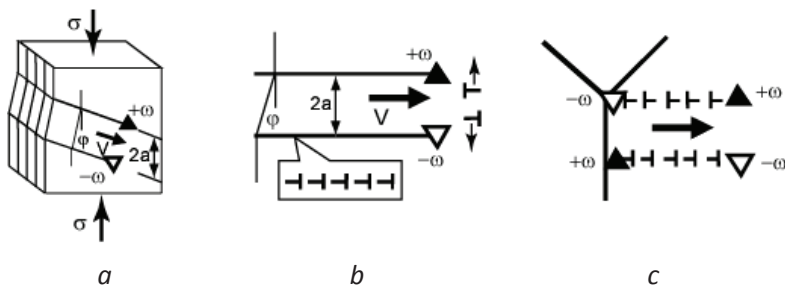


Рис. 5.16. Дисклинационный вклад в пластическую деформацию: *a* – макроскопическое изменение формы, обусловленное движением дисклинационного диполя; *b* – микроскопический механизм движения дисклинационного диполя, связанного с перераспределением дислокаций на фронте диполя; *c* – образование дисклинационных диполей на тройном стыке границ зерен

Дисклинационный подход позволяет описать детали распространения полос переориентации в кристаллах и других твердых телах. Он обеспечивает связь между параметрами полосы (толщина $2a$ и разориентация $\phi = \omega$) с плотностью подвижных дислокаций ρ и приложенных напряжений σ_e .

Зарождение дисклинационных диполей и связанных с ними полос разориентации обычно происходит в местах концентрации напряжений, см. [5, 15]. Стыки границ зерен и другие несовершенства структуры границ зерен служат такими концентраторами; пример показан на рис. 5.16, *c*. Модели, описывающие зарождение диполей клиновых дисклинаций в тройных стыках дают величину критического сдвигового напряжения τ_g [83]. Численные оценки дают величину $10^{-3}G$, что соответствует деформирующему напряжению на стадии III диаграммы $\sigma - \varepsilon$. Было показано, что критическое напряжение τ_g сильно зависит от гео-

метрии и мощности дисклинаций, изначально находящихся на границе.

Двойникование деформационного происхождения также может быть смоделировано в рамках дисклинационного подхода [8, 9, 83–86]. Существенная часть этих моделей основана на представлении деформационного фронта двойника в виде дисклинационного диполя. Различные особенности двойникования, такие как пересечение двойников и вторичное двойникование, могут быть объяснены в рамках дисклинационных моделей [15, 9, 86].

Деформационное упрочнение на стадии появления ротационных структур может быть связано с сопротивлением движению дислокаций в таких структурах [15]. На стадии активной ротационной деформации упрочнение обуславливается упрочнением между дисклинациями [86]. Характерной для дисклинационного упрочнения оказывается следующая зависимость деформирующего напряжения [18]:

$$\sigma = \beta G \omega, \quad (5.26)$$

где β – геометрический фактор, зависящий от типа взаимодействующих дисклинаций. Использование этого соотношения помогает объяснить отклонение от хорошо известной зависимости деформирующего напряжения от плотности дислокаций ρ :

$$\sigma = \alpha G b \sqrt{\rho}. \quad (5.27)$$

Для дисклинационных механизмов упрочнения $\sigma \sim \rho^n$, где $\frac{1}{2} < n \leq 1$. Такие аномалии часто наблюдаются при переходе к стадии III деформационной кривой $\sigma(\epsilon)$.

Для описания связи структуры с механическими свойствами необходимо сформулировать соответствующие определяющие соотношения [86, 87]. В частности было показано, что дисклинационные модели обеспечивают очень хорошее согласие с экспериментальными наблюдениями деформационных кривых для монокристаллов Cu, деформируемых сжатием при комнатных температурах [13].

Дисклинационный подход позволяет объяснять другие деформационные явления: текстурообразование [88, 89], сверхпластичность [90] и переход к вязкому разрушению [5, 91–95].

5.4.3. Дисклинации в объемных нанокристаллических материалах

При анализе свойств объемных нанокристаллических материалов в последнее время используются дисклинационные модели [96–98]. В целом, наноструктурные материалы относятся к широкому классу твердых тел с характерным размером от 1 до 100 нм. Наноструктурные материалы включают объемные наноструктурные материалы, нанополенки и наночастицы. Было показано [99–101], что объемные нанокристаллические материалы обладают уникальным набором физических и механических свойств, что обусловлено: (i) размерными эффектами и (ii) наличием высокой плотности внутренних границ раздела. В однофазных нанокристаллических материалах (нанокристаллах) границы зерен образуют трехмерную сетку с линейными стыками и точечными узлами. Плотность стыков и узлов существенно увеличивается при уменьшении размера зерна. В нанокристаллических материалах, получаемых с помощью больших пластических деформаций, измельчение зеренной структуры имеет место в процессе их обработки. Таким образом, свойства нанокристаллических материалов и способы их получения не могут быть проанализированы без детального изучения границ зерен и зернограничных дефектов.

Границы зерен в материалах, полученных интенсивной пластической деформацией, находятся в неравновесном состоянии [101]. Такие неравновесные границы генерируют дальнедействующие напряжения, которые ответственны за измененные свойства объемных нанокристаллов [102]. Как уже упоминалось, структура неравновесных границ зерен может быть смоделирована с помощью неупорядоченных ансамблей дислокаций и (или) дисклинаций. Другими важными источниками внутренних напряжений в нанокристаллах являются стыковые дисклинации [59], см. рис. 5.14, *b*. Они возникают в результате несовместной пластической деформации в соседних зернах [103].

В рамках дисклинационного подхода были оценены различные механические характеристики в нанокристаллических материалах [102]. Эти свойства включают среднеквадратичную деформацию, дилатацию и запасенную энергию. Например, дис-

клинационный вклад в дилатацию δ в ультра мелкозернистом Al (с размером зерна меньше 100 нм) оказывается порядка 10^{-4} . Можно ожидать, что дисклинации будут давать более существенный вклад при измельчении зерна. Энергия, запасенная в стыковых дисклинациях, может трансформироваться в энергию других дефектов [104–106]. Например, было показано, что в поле стыковой дисклинации возможно образование нового зерна (см. рис. 5.17), приводящее к уменьшению накопленной упругой энергии. Это уменьшение обусловлено экранированием упругих полей стыковой дисклинации дефектами, связанными с новым зерном.

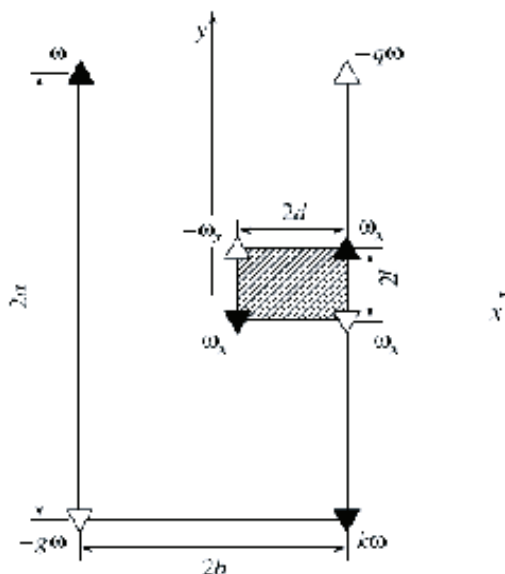


Рис. 5.17. Схема, иллюстрирующая образование нового зерна у одной из граней первичного зерна. Параметры g , q , и k характеризуют асимметрию квадрупольной дисклинационной конфигурации в первичном зерне [106]

Дисклинационный механизм играет важную роль в упрочнении нанокристаллов [107]. В частности отклонение от хорошо известной зависимости Холла–Петча для деформирующего напряжения (например, [108]) находит объяснение в рамках дис-

клинационного подхода. Для иллюстрации проанализируем эстафетный дислокационно-дисклинационный механизм пластической деформации [109, 110]. Эстафетный механизм рассматривает распространение локализованного сдвига в нанокристаллическом материале, см. рис. 5.18, *a*.

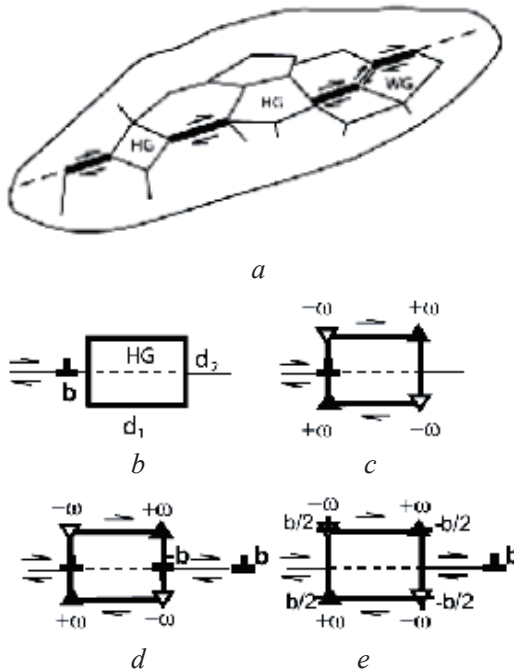


Рис. 5.18. Эстафетный дислокационно-дисклинационный механизм пластичности в нанокристаллических материалах [110]. *a* – Схема продвижения локализованного сдвига в нанокристалле с «жесткими» (HG) и «мягкими» (WG) зернами; *b* – *e* – распространение сдвига через «жесткое» зерно

Предполагается, что некоторые границы имеют низкое сопротивление σ_{gb} зернограничному сдвигу: $\sigma_{gb} < \tau$, где τ – внешнее приложенное сдвиговое напряжение. Однако другие границы еще сопротивляются такому приложенному напряже-

нию. В некоторых местах локализованный зернограничный сдвиг может быть перенесен вдоль подходящих «слабых» границ, а в других местах сдвиг не может быть перенесен вдоль границ. Такие «жесткие» зерна служат местами для работы дислокационно-дисклинационного эстафетного механизма. В простейшем случае модель подразумевает прямоугольное сечение зерна со сторонами d_1 и d_2 (см. рис. 5.18, *b*). Локализованный сдвиг моделируется с помощью дислокации с вектором Бюргерса $+b$. Такая дислокация затормаживается на левой границе «жесткого» зерна НГ. Плоскость первоначального сдвига совпадает с плоскостью легкого межзеренного скольжения. Из-за геометрических и структурных ограничений дислокация не может попасть в «жесткое» зерно. Тем не менее, первоначальный сдвиг может быть перенесен к правой границе «жесткого» зерна путем образования квадрупольных клиновых дисклинаций, расположенных в межзеренных стыках (рис. 5.18, *c*) и имеющих мощность ω . Такая возможность проистекает из дисклинационного механизма пластической деформации. Условие сохранения величины сдвига b , передаваемого через «жесткое» зерно, может быть записано в следующем виде:

$$\omega = b / d_2 . \quad (5.28)$$

Образование дисклинационного квадрупольного поля может происходить, например, путем проскальзывания в «жестком» зерне по плоскостям, наклоненным по отношению к первоначальным направлениям сдвига, или оно может быть активировано с помощью диффузионных процессов по границам нанозерна. В результате трансляционная мода деформации заменяется ротационной ($T \rightarrow R$). В этом случае кристаллографические плоскости в выделенном зерне оказываются наклоненными. Повороты кристаллической решетки в нанозерне подтверждаются прямыми наблюдениями пластической деформации нанокристаллических металлов [111, 112]. После прохождения ротационной деформации через «жесткое» зерно локализованный сдвиг продолжается в первоначальной плоскости или в плоскости, параллельной первоначальной плоскости сдвига (рис. 5.18, *d*). В этом случае на межзеренной границе появляется краевая дислокация с противополож-

ным знаком вектора Бюргерса $-b$. Дислокация (пластический сдвиг) $+b$ распространяется далее в нанокристалле вдоль границы легкого сдвига. Ротационная мода пластической деформации передает эстафету трансляционной моде ($R \rightarrow T$). После прохождения сдвига в зеренной структуре остаются дисклинационный квадруполь и дислокационный диполь (рис. 5.18, *d*). Их энергия зависит только от зеренной геометрии, размера зерна и его неравноосности, и от величины локализованного сдвига b . Уменьшение запасенной упругой энергии может быть достигнута путем диссоциации (расщепления) граничных дислокаций при их превращении в стыковой дислокационный квадруполь $\pm \frac{b}{2} / \mp \frac{b}{2}$ (рис.

5.18, *e*). Следует отметить, что превращение из одной конфигурации в другую связано с переползанием дислокаций и таким образом контролируется зернограничной диффузией.

Предложенный эстафетный дислокационно-дисклинационный механизм позволяет определить критическое деформирующее напряжение [109,110]. Например, для равноосного зерна, критическое напряжение имеет вид:

$$\tau_c = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)d} \ln\left(\frac{\beta d}{b}\right), \quad (5.29)$$

где $d_1 = d_2 = d$ и $\beta \approx 1$ – параметр, учитывающий вклад ядра дислокации и расщепление.

Из формулы (5.29) следует, что имеется критический размер зерна, при котором зависимость $\tau_c(d)$ становится спадающей. Это качественно объясняет аномалию в зависимости Холла-Пэтча деформирующего напряжения « $\tau \sim d^{-1/2}$ » для нанокристаллических материалов [108]. С уменьшением зерна деформирующее напряжение перестает расти по закону « $\tau \sim d^{-1/2}$ », а начинает уменьшаться (обратный эффект Холла-Пэтча).

5.4.4. Модели реакции-диффузии для дисклинаций

Кинетический подход может быть применен при обсуждении коллективных явлений и взаимодействий в ансамбле дефектов (дислокаций, дисклинаций и других дефектов) при монотонной и циклической пластической деформации моно-, поли- и нанокристаллов [113, 114]. Стартовой точкой многокомпонентного кинетического подхода является подразделение структурных дефектов на различные типы и популяции согласно их геометрии, подвижности и другим свойствам, например, дальнедействующим упругим полям. Каждая популяция может быть охарактеризована своей парциальной плотностью ρ_i . Эти плотности эволюционируют в пространстве и времени согласно следующим уравнениям:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = I(\rho_i, \rho_j) + D_i \Delta \rho_i, \quad i, j = 1, 2, \dots, N. \quad (5.30)$$

Интегралы столкновений, или другими словами, функции-источники $I(\rho_i, \rho_j)$ включают в себя в общем случае нелинейные члены, которые описывают процессы рождения, размножения и аннигиляции дефектов, а также реакции между дефектами различных популяций. Член с лапласианом описывает диффузионно-подобное перераспределение дефектов при пластической деформации. Следует отметить, что уравнение (5.30) содержит только диффузионно-подобные градиентные члены (с коэффициентами диффузии D_i) без явного появления дивергентного транспортного члена. Такое описание наиболее подходит для скалярных плотностей дефектов, поскольку дефекты и антидефекты (дефекты противоположного знака) перемещаются в противоположных направлениях с помощью прыжкового механизма, приводя в итоге к эффективному диффузионно-подобному движению. Коэффициенты диффузии для такого движения могут быть непосредственно связаны со средней длиной свободного пробега дефектов [114]. Вычисление интегралов столкновений возможно из микроскопического рассмотрения взаимодействия дефектов и определения поперечного сечения этих реакций. Так-

же следует отметить, что существование популяций дефектов с различной подвижностью позволяет использовать адиабатическое приближение, при котором устраняются быстрые переменные, что существенно упрощает решение и анализ стабильности соответствующих уравнений реакции-диффузии.

Рассмотренная общая схема может быть применена при моделировании нанокристаллов, состоящих из разориентированных зерен с типичным размером d . В этом случае следующие популяции дефектов могут быть выделены в структуре и охарактеризованы соответствующими плотностями:

ρ – подвижные дислокации, они зарождаются и перемещаются внутри зерен;

ϕ – малоподвижные или неподвижные дислокации в виде дислокационных диполей, они также эволюционируют внутри объема зерен;

ψ – зернограничные скользящие (подвижные) дислокации, обладающие вектором Бюргерса, параллельным плоскостям межзеренных границ, такие дислокации перемещаются только по границам зерен;

θ – стыковые дисклинации. Их происхождение связано с зернограничными дислокациями с векторами Бюргерса, нормальными плоскости границ зерен. Каждая фасетка границы зерна может обладать только двумя дисклинациями на своих концах. Мощность дисклинаций ω связана с изменением средней разориентации на границе зерен.

Тогда на основании уравнений (5.30) может быть предложена следующая система уравнений реакции-диффузии для упомянутых плотностей дефектов ρ , ϕ , ψ , θ :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = A_{\rho} \rho - B_{\rho} \rho^2 - C_0 \frac{\rho}{d} + C_3 \rho \phi + \omega M \vartheta + N \frac{\psi}{d} + D_{\rho} \Delta \rho, \quad (5.31,a)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = A_{\phi} \rho - B_{\phi} \rho^2 - C_4 \rho \phi - K \phi + D_{\phi} \Delta \phi, \quad (5.31,b)$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = C_1 \frac{\rho}{d} + A_{\psi} \psi - B_{\psi} \psi^2 + D_{\psi} \Delta \psi, \quad (5.31,c)$$

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = C_2 \frac{\rho}{\omega d^2} - P_1 \rho \vartheta - P_2 \psi \vartheta - G \vartheta + D_9 \Delta \vartheta. \quad (5.31,d)$$

Размножение дислокаций описывается первым членом уравнения (5.31,a). Размножение подвижных дислокаций также дает вклад в производство неподвижных дислокаций, как это следует из первого члена уравнения (5.31,b). Зернограницные дислокации также могут размножаться аналогичным способом, о чем свидетельствует второй член в уравнении (5.31,c). Мобильные дислокации аннигилируют, согласно второму члену уравнения (5.31,a) и, соответственно, их аннигиляция дает вклад в производство неподвижных диполей (второй член уравнения (5.31,b)). Зернограницные скользящие дислокации также способны аннигилировать, на что указывает третий член в уравнении (5.31,c). Подвижные внутризеренные дислокации также захватываются границами зерен, на что указывает третий член уравнения (5.31,a). Важно, что в этом случае размерный эффект непосредственно учтен с помощью зависимости d^{-1} . Эти захваченные дислокации превращаются в зернограницные скользящие дислокации (первый член уравнения (5.31,c)) и в стыковые дисклинации (первый член уравнения (5.31,d)). Другие источники подвижных дислокаций включают: 1 – диссоциирующие дислокационные диполи, 2 – активацию дислокационных источников дисклинационными дефектами и 3 – активацию дислокационных источников скоплениями зернограницных дислокаций. Это четвертый, пятый и шестой члены в уравнении (5.31,a). Имеется соответствующая реакция уменьшения плотности дислокационных диполей, на что указывает третий член в уравнении (5.31,b). Дополнительно дислокационные диполи исчезают в ходе распада, инициируемого точечными дефектами (четвертый член в уравнении (5.31,b)). Также предполагается, что стыковые дисклинации экранируются как подвижными внутризеренными дислокациями, так и зернограницными скользящими дислокациями, что описывается первым и третьим членами в уравнении (5.31,d). Наконец, стыковые дисклинации утрачивают свою активность при поглощении точечных дефектов, что учитывается четвертым членом в уравнении (5.31,d).

Подвижность рассматриваемых популяций дефектов описывается с помощью диффузионно-подобных членов, т.е. с помощью последних членов в уравнениях, содержащих лапласиан. Диффузионно-подобные коэффициенты $D_p, D_\varphi, D_\psi, D_\vartheta$ должны быть найдены путем анализа подвижности индивидуальных дефектов, их геометрии и их взаимодействия с кристаллической решеткой. Нахождение этих коэффициентов и решение системы уравнений (5.31) является сложной математической задачей, которую мы здесь не рассматриваем. Целью этого раздела было продемонстрировать возможность использования уравнений кинетики для описания многокомпонентных ансамблей дефектов, включая дисклинации.

5.4.5. Дисклинации в тонкопленочных гетероструктурах

Дисклинационный подход оказывается весьма эффективным при описании доменных структур в тонких ферроэлектрических пленках [40, 42–44]. При эпитаксиальном росте ферроэлектрических пленок возникают упругие деформации, обусловленные изменением параметров решетки пленки при фазовом превращении (из кубической решетка превращается в тетрагональную или ромбоэдрическую). Связанные с этими деформациями напряжения могут быть понижены путем образования доменных структур в пленке (рис. 5.6).

К настоящему времени исследованы эпитаксиальные ферроэлектрические пленки, подразделяемые по взаимному расположению и ориентации доменов на несколько типов.

Для тетрагональных пленок (F_T) с ориентацией (001) существуют две возможности доменного формирования: тип a_1/a_2 с доменными границами $\{110\}$, нормальными к интерфейсу пленка/подложка, и тип a/c с границами $\{101\}$, наклонными к интерфейсу пленка/подложка [40, 41, 44, 115]. Полезно подчеркнуть, что отдельные домены в типе a_1/a_2 механически эквивалентны, тогда как a и c домены в типе a/c энергетически не эквивалентны [40, 44]. Это приводит к тому, что размеры доменов для типа a_1/a_2 одинаковы, а размеры доменов в типе a/c различны. Более того, свободная поверхность доменной пленки типа a_1/a_2 плоская,

в то время как пленка типа a/c имеет «складчатую» поверхность [40, 116].

Для тетрагональных пленок (F_T) с ориентацией (111) все три возможных домена d_i ($I = 1, 2, 3$) механически эквивалентны, и домены всегда имеют равную толщину [43]. Возможные доменные границы в пленках типа d_i/d_j являются границами с ориентацией (110). Пленки с наклонными $\{110\}$ границами имеют плоскую поверхность, а пленки с границами доменов $\{110\}$, нормальными поверхности интерфейса пленка/подложка имеют «складчатую» свободную поверхность.

Наконец, для ромбоэдрических ферроэлектрических пленок (F_R), ориентированных в направлении (001), упорядочения доменов и, значит, типы доменных пленок, подобны типам F_T пленок, ориентированным по направлению (111). Различие состоит в том, что существует четыре возможных механически эквивалентных доменных варианта r_i ($I = 1, 2, 3, 4$), и доменные границы располагаются по плоскостям $\{001\}$ или $\{101\}$ (в псевдокубических кристаллографических обозначениях). И вновь доменные пленки типа r_i/r_j с доменными границами, нормальными интерфейсу пленка/подложка, приводят к «сморщиванию» свободной поверхности пленки [117].

Геометрия и энергетика пленок возможных доменных типов могут быть наиболее просто описаны в рамках приближения когерентных дефектов. Было показано, что когерентные межфазные дефекты имеют свойства дисклинаций и дислокаций Соммианы. [42, 43]. Для домена с плоско параллельными границами вдоль всей толщины пленки остаточные напряжения различных доменных типов могут быть описаны как набор сдвиговых дислокаций Соммианы и клиновых дисклинаций, залегающих вдоль интерфейса пленка/подложка (см. рис. 5.19).

Обратимся к доменным пленкам описанных типов:

Пленка (001) F_T типа a_1/a_2 . Деформационное состояние в таких пленках может быть описано цепочкой винтовых дислокаций Соммианы, имеющих противоположные знаки и мощности $\omega_s = \varepsilon_T$ (рис. 5.19,а). Тетрагональная деформация ε_T определяется формулой:

$$\varepsilon_T = \frac{c-a}{b^*}. \quad (5.32)$$

Она характеризует дисторсию для F_T фазы с тетрагональными параметрами решетки a и c и эффективным параметром решетки подложки b^* [118].

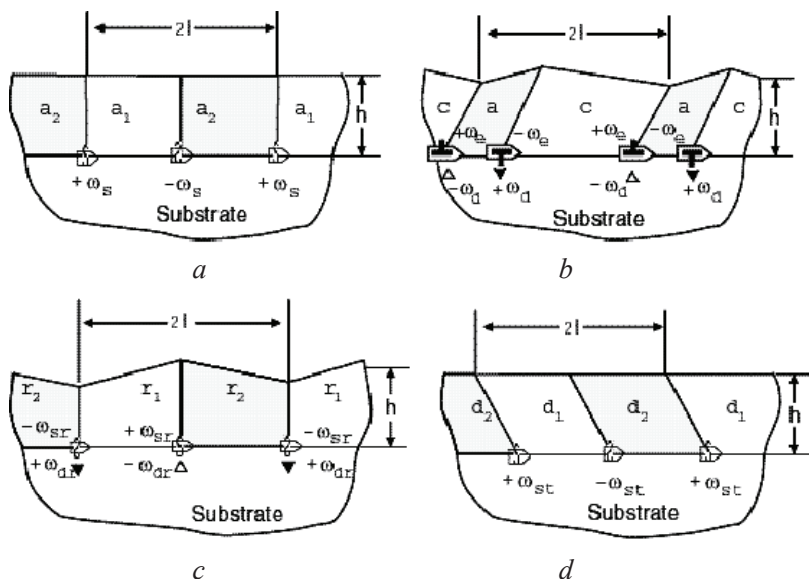


Рис. 5.19. Примеры наборов мезоскопических дефектов, используемых для описания механических свойств когерентных ферроэлектрических тетрагональных F_T и ромбоэдрических F_R пленках: a – a_1/a_2 - тип в (001) F_T пленках; b – a/c - тип в (001) F_T пленках; c – r_i/r_j -тип в (001) F_R пленках; d – d_i/d_j - тип в (111) F_T пленках.

Пленка (001) F_T типа a/c . Для чередования доменов по типу a/c когерентная дефектная структура включает цепь, состоящую из клиновых дисклинаций противоположных знаков мощностью $\omega_d \approx \varepsilon_T$ и цепь краевых дислокаций Сомилианы мощностью $\omega_e = \varepsilon_T$ [40]. Линии дисклинаций и краевых дислокаций Сомилианы совпадают, однако, знаки совпадающих дефектов различные (см. рис. 5.19, b).

Пленка (001) F_R типа r_i/r_j . В F_R пленках с чередованием доменов r_i/r_j описание с помощью дефектов зависит от ориентации доменных границ по отношению интерфейсу пленка/положка. Для нормально ориентированных доменных стенок, как это показано на рис. 5.19,с, необходимыми дефектами являются клиновые дисклинации мощностью $\omega_{dr} = 2\delta$ и винтовые дислокации Сомилианы мощностью $\omega_{sr} = 2\delta$, где δ – дефицит угла, характеризующий ромбоэдрическую элементарную ячейку. Пленки с наклонными стенками доменов моделируются только винтовыми дислокациями Сомилианы мощностью ω_{sr} [42].

Пленка (111) F_T типа d_i/d_j . Когерентные дефекты в этом случае подобны дефектам, служащим для описания пленок (001) F_R . Как показано на рис. 5.19d, наклонные к интерфейсу доменные стенки описываются только винтовыми дислокациями Сомилианы [43] мощностью $\omega_{st} = 2\sqrt{2/3}\epsilon_T$. Для доменных стенок, нормальных к интерфейсу, добавочно к винтовым дислокациям Сомилианы накладывается цепочка противоположных по знаку клиновых дисклинаций мощностью $\omega_{dt} = 2/\sqrt{3}\epsilon_T$ [43].

Предложенные модели предсказывают распределения упругих полей в ферромагнитных пленках вблизи интерфейса и на далеком расстоянии от него и обеспечивают характерную зависимость размера домена l от толщины пленки h : $l \sim \sqrt{h}$. Особенности доменного образования в ферроэлектриках включают вариации доменной формы. Изменения формы домена вблизи интерфейса приводят к уменьшению упругой энергии, связанной со стесненным фазовым переходом в ферроэлектрической пленке [119]. Добавим, что доменные структуры, образовавшиеся в результате двойнирования в эпитаксиальных ромбоэдрических пленках $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_x\text{TiO}_3$ (LSMO), ориентированных по направлениям (100) и (110), были также успешно описаны с применением дисклинаций и дислокаций [120, 121].

5.4.6. Дисклинации в малых частицах

Дисклинационный подход нашел свое важное применение в описании свойств пентагональных наностержней и пентагональных наночастиц, примеры которых показаны на рис. 5.20.

Как показано на рис. 5.20, *a*, поликристалл состоит из пяти гцк монокристаллических областей, разделенных двойниковыми границами. Боковыми поверхностями наностержня являются кристаллографические плоскости $\{100\}$, а торцевые поверхности – это плоскости $\{111\}$. Ось симметрии пятого порядка параллельна направлению типа $\langle 110 \rangle$. Внутренняя структура пентагонального стержня может быть понята из схематического представления, показанного на рис. 5.20, *b, c* [122]. На виде сверху (рис. 5.20, *b*) пять неискаженных частей совмещены друг с другом вдоль четырех двойниковых границ, которые для гцк кристаллов являются плоскостями типа $\{111\}$ [68]. Из-за требований к гцк кристаллогеометрии возникает небольшая угловая щель с раствором ω ,

препятствующая образованию полностью связанного и неискаженного пентагонального стержня. Эта угловое несоответствие, однако, может быть устранено путем взаимной ротации поверхностей щели с образованием пятой двойниковой границы. Закрывание щели оказывается эквивалентно введению положительной клиновой дисклинации мощностью ω вдоль оси пентагонального стержня [122, 15]. Результирующая конфигурация кристаллической решетки в сечении пентагонального стержня (которое является плоскостью $\{110\}$) показана на рис. 5.20, *c*. Образование дисклинации приводит к упругому искажению кристаллической решетки во всем объеме пентагонального стержня. В континуальной модели, которая удобна для расчета упругих полей и энергий, пентагональный стержень может быть описан как упругий цилиндр радиуса R_p с коаксиальной положительной клиновой дисклинацией. Обычно для экспериментально наблюдаемых пентагональных стержней R_p изменяется от 10 нм до 1 мкм [22, 47, 123].

В случае пентагональных частиц стандартной морфологией оказывается икосаэдр с кристаллографическими гранями только типа $\{111\}$ [22, 124]. Такой икосаэдр обладает шестью дисклина-

циями, показанными на рис. 5.20, *d*. Было показано [22], что мощность дисклинации, содержащейся в каждом стыке пяти двойниковых границ, равна:

$$\omega = 2\pi - 10 \arcsin\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right) \approx 7^\circ 20'. \quad (5.33)$$

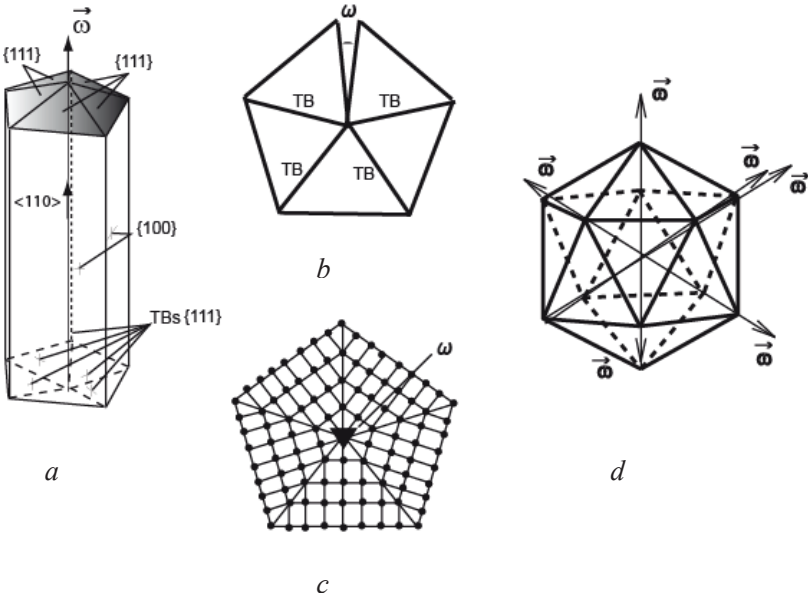


Рис. 5.20. Дисклинационные модели для пентагональных стержней и частиц: *a* – кристаллографические гцк плоскости для пентагонального стержня с коаксиальной клиновой дисклинацией ω ; *b* – вид сверху пяти сдвойникованных гцк кристаллов с двойниковыми границами (TBs) типа $\{111\}$ и небольшой угловой щелью; *c* – поперечное сечение пентагонального стержня с дисклинацией ω , показанные в попересном сечении плоскости являются плоскостями типа $\{110\}$; *d* – пентагональная частица с положительными клиновыми дисклинациями ω .

Механические напряжения, связанные с наличием дисклинаций, приводят к различным релаксационным процессам в пентагональных наночастицах и наностержнях [125]. Основными каналами релаксации напряжений служат образование дополни-

тельных решеточных дислокаций, смещение оси пятого порядка (что эквивалентно движению дисклинации к поверхности частицы или стержня), расщепление пентагональной оси (образование новых частичных дисклинаций) и возникновений пор в дислокационном ядре. Эти предсказания находятся в хорошем согласии с доступными экспериментальными данными, например, по наблюдению каналов в пентагональных стержнях [49]. Другим каналом релаксации напряжений в пентагональных частицах и стержнях служит образование на них оболочки новой фазы [126 - 128]. Такие оболочки, обладающие несоответствием параметров решетки с основным материалом, приводят к уменьшению энергии системы и были обнаружены экспериментально, например, при наблюдении декаэдрических и икосаэдрических медных частиц, когерентно покрытых серебром [129].

Заключение

Дисклинации в твердотельных структурах существуют только в форме экранированных конфигураций с пониженной собственной энергией. Энергия дисклинации определяется параметрами внешнего или внутреннего экранирования. Конфигурации с внутренним экранированием включают диполи, квадруполь и дисклинационные петли. Эффективное внешнее экранирование достигается для дисклинаций в ограниченных материальных объемах, например, в наночастицах или наномасштабных тонких пленках. Частичные дисклинации, которые наблюдаются в пластически деформированных материалах, характерны для мезоскопических структурных уровней от 10 нм до 1 мкм. Модели, основанные на свойствах экранированных дисклинаций, оказываются весьма полезными при изучении структуры, деформации, упрочнения и разрушения поли- и нанокристаллов, аморфных твердых тел, тонких пленок, а также микро- и наночастиц.

Авторы благодарны за поддержку проекту Мари Кюри Европейского сообщества.

Контрольные вопросы

1. Объясните, почему дислокации и дисклинации Вольтерры называются линейными дефектами, хотя процедура их введения в континуум предполагает разрез по поверхности и смещения берегов разрезанной поверхности.
2. Дайте определение клиновой дисклинации и дисклинации кручения.
3. Какие существуют виды экранирования? Поясните важность экранирования для дисклинаций.
4. Какова роль дисклинаций в пластической деформации?
5. В чем заключается структурная особенность пентагональных наночастиц и наностержней и как она связана с дисклинациями?

Список литературы

1. Volterra V. Sur L'équilibre des corps elastiques multiplement connexes // Annales Scientifique de l'École Normale Supérieure. Paris – 1907. – Vol. 24, N 4. – P. 401-517.
2. Nabarro F.R.N. Theory of Crystal Dislocations. – Oxford: Oxford University Press, 1967. – 840p.
3. Nabarro F.R.N. The Disclination Structure of Insect Muscle / in: Physics of Strength and Plasticity, Argon A.S. Editor. – Cambridge : M.I.T. Press, 1969. – P. 97-110.
4. Лихачев В.А., Рыбин В.В. Роль пластической деформации в процессе разрушения кристаллических твердых тел // Известия АН СССР. Серия физическая, 1973. – Т.37, № 11. – С. 2433-2438.
5. Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов. – М.: Металлургия, 1986. – 224с.
6. Владимиров В.И., Жуковский И.М. Описание напряженного состояния в блочных структурах при помощи дисклинационно - дислокационных конфигураций // Физика твердого тела, 1975. – Т. 17, вып. 4. – С. 1196-1198.

7. Владимиров В.И., Романов А.Е. Движение диполя частичных дискликаций при пластическом деформировании // Физика твердого тела, 1978. – Т. 20, вып. 10. – С. 3114-3116.
8. Владимиров В.И., Романов А.Е. Дискликации в кристаллах. – Л.: Наука, 1987. – 224с.
9. Müllner P., Romanov A. Modeling internal twinning with disclinations and Somigliana dislocations // Solid State Phenomena, 2002. – Vol. 87. - P. 239-244.
10. Müllner P., Pirouz P. A disclination model for the twin-twin intersection and the formation of diamond-hexagonal silicon and germanium // Materials Science and Engineering A, 1997. – Vol. 233, N 1-2. – P. 139–144.
11. Seefeldt M., Klimanek P. Modelling of flow behaviour of metals by means of a dislocation-disclination reaction kinetics // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 1998. – Vol. 6, N 4. – P. 349-360.
12. Klemm V., Klimanek P., Seefeldt M. A microdiffraction method for the characterization of partial disclinations in plastically deformed metals by TEM // Physica Status Solidi (a), 1999. – Vol. 175, N 2. – P. 569-576.
13. Klimanek P., Klemm V., Romanov A.E., Seefeldt M. Disclinations in plastically deformed metallic materials // Advanced Engineering Materials, 2001. – Vol. 3, N 11. – P. 877-884.
14. Klemm V., Klimanek P., Motylenko M. Transmission electron microscopy analysis of disclination structures in plastically deformed metals // Materials Science and Engineering A, 2002. – Vol. 324, N 1-2. – P. 174-178.
15. Romanov A.E., Vladimirov V.I. Disclinations in Crystalline Solids / in: Dislocations in Solids, Nabarro F.R.N. Editor, Vol. 9. – Amsterdam: North-Holland, 1992. – P.191-402.
16. Де Вит П. Континуальная теория дискликаций. – М.: Мир, 1977. – 208с.
17. Фридель Ж. Дислокации. – М.: Мир, 1967.- 644с.
18. Romanov A.E. Screened disclinations in solids // Materials Science and Engineering A, 1993. – Vol. 164, N 1-2. – P. 58-68.

19. Romanov A.E., Vladimirov V.I. Straight wedge disclination near a free-surface // *Physica Status Solidi (a)*, 1980. – Vol. 59, N 2. – P. K159-K163.
20. Владимиров В.И., Колесникова А.Л., Романов А.Е. Клиновые дисклинации в упругой пластине // *Физика металлов и металловедение*, 1985. – Т. 60, № 6. – С. 1106-1115.
21. Foster C.M., Pompe W., Daykin A.C., Speck J.S. Relative coherency strain and phase transformation history in epitaxial ferroelectric thin films // *Journal of Applied Physics*, 1996. – Vol. 79, N 3. – P. 1405-1415.
22. Gryaznov V.G., Heydenreich J., Kaprelov A.M., Nepijko S.A., Romanov A.E., Urban J. Pentagonal symmetry and disclinations in small particles // *Crystal Research and Technology*, 1999. – Vol. 34, N 9. – P. 1091-1119.
23. Bouligand Y. Geometry and topology of defects in liquid crystals / in: *Physiques des Defauts*, Balian R., Kleman M., Poirier J.P. Editors. - Amsterdam: North Holland, 1981. – P. 665-711.
24. Kleman M. Points, lines and walls. Liquid crystals, magnetic systems, and various ordered media. – Chichester: J. Wiley, 1983. - 322p.
25. Kleman M., Friedel J. Disclinations, dislocations, and continuous defects: A reappraisal // *Reviews of Modern Physics*, 2008. – Vol. 80, N 1. – P. 61-115.
26. Frank F.C. On the theory of liquid crystals // *Discussions of the Faraday Society*, 1958. – N 25. – P. 19-28.
27. Bouligand Y. Defects in ordered biological materials / in: *Physiques des Defauts*, Balian R., Kleman M., Poirier J.P. Editors. - Amsterdam: North Holland, 1980. – P. 780-811.
28. Saèra M., Sleytr U.B. S-layer proteins // *Journal of Bacteriology* – 2000. – Vol. 182, N 4. – P. 859-868.
29. Chattopadhyay S., Chen L.-Ch., Chen K-H. Nanotips: Growth, Model, and Applications // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2006. – Vol. 31, N 1 & 2. – P. 15 – 53.

30. Nye J.F. Polarization effects in the diffraction of electromagnetic-waves - the role of disclinations // Proceedings of the Royal Society of London Series A, 1983. – Vol. 387, N 1792. – P. 105-132.
31. Anthony K.H. Crystal disclinations versus continuum theory // Solid State Phenomena, 2002. – Vol. 87. – P. 15-45.
32. Anthony K., Essmann U., Seeger A., Trauble H. Disclinations and the Cosserat-Continuum with incompatible rotations / in: Mechanics of Generalized Continua, Kröner E. Editor. - Berlin: Springer, 1968. – P. 355-358.
33. Salomaa M.N., Volovik G.E. Quantized vortices in superfluid He-3 // Reviews of Modern Physics, 1987. – Vol. 59, N 3. – P. 533-613.
34. Nelson D.R. Defects and geometry in condensed matter physics. - Cambridge: Cambridge University Press, 2002. – 377p.
35. Chou T-W, Malasky H.J. Crystal defect theory approach to faulting in geological structures // Journal of Geophysical Research, 1979. – Vol. 84, N NB11. – P 6083-6089.
36. Duan Y.S., Zhao L. Topological structure and evolution of space-time dislocations and disclinations // International Journal of Modern Physics A, 2007. – Vol. 22, N 7. – P. 1335-1351.
37. Klemm V., Klimanek P., Motylenko M. TEM identification of disclinations in plastically deformed crystals // Solid State Phenomena, 2002. – Vol. 87. – P. 57-71.
38. Luft A. Microstructural processes of plastic instabilities in strengthened metals // Progress in Materials Science, 1991. – Vol. 35, N 2. – P. 97-204.
39. Kolesnikova A.L., Klemm V., Klimanek P., Romanov A.E. Transmission electron microscopy image contrast of disclination defects in crystals (computer simulation) // Physica Status Solidi (a), 2002. – Vol. 191, N 2. – P. 467-481.
40. Speck J.S., Daykin A.C., Seifert A., Romanov A.E., Pompe W. Domain configurations due to multiple misfit relaxation mechanisms in epitaxial ferroelectric thin-films. 3. Interfacial defects and domain misorientations // Journal of Applied Physics, 1995. – Vol. 78, N 3. – P. 1696-1706.
41. Romanov A.E., Pompe W., Speck J.S. Theory of microstructure and mechanics of the ...a(1)/a(2)/a(1)/a(2)... domain pattern in

- epitaxial ferroelectric and ferroelastic films // *Journal of Applied Physics*, 1996. – Vol. 79, N 8. – P. 4037-4049.
42. Romanov A.E., Lefevre M.J., Speck J.S., Pompe W., Streiffer S.K., Foster C.M. Domain pattern formation in epitaxial rhombohedral ferroelectric films. II. Interfacial defects and energetics // *Journal of Applied Physics*, 1998. – Vol. 83, N 5. – P. 2754-2765.
 43. Romanov A.E., Vojta A., Pompe W., Lefevre M.J., Speck J.S. Domain patterns in (111) oriented tetragonal ferroelectric films // *Physica Status Solidi (a)*, 1999. – Vol. 172, N 1. – P. 225-253.
 44. Pertsev N.A., Zembilgotov A.G. Energetics and geometry of 90-degrees domain-structures in epitaxial ferroelectric and ferroelastic films // *Journal of Applied Physics*, 1995. – Vol. 78, N 10. –P. 6170-6180.
 45. Liao X.Z., Huang J.Y., Zhu Y.T., Zhou F., Lavernia E.J. Nanostructures and deformation mechanisms in a cryogenically ball-milled Al-Mg alloy // *Philosophical Magazine*, 2003. – Vol. 83, N 26. – P. 3065-3075.
 46. Liao X.Z., Zhao Y.H., Srinivasan S.G., Zhua Y.T., Valiev R.Z., Gunderov D.V. Deformation twinning in nanocrystalline copper at room temperature and low strain rate // *Applied Physics Letters*, 2004. – Vol. 84, N 4. – P. 592-594.
 47. Викарчук А.А., Воленко А.П. Пентагональные кристаллы меди: многообразие форм роста и особенности внутреннего строения // *Физика твердого тела*, 2005. – Т. 47, вып. 2. – С. 339-344.
 48. Ясников И.С., Викарчук А.А. Влияние процессов теплообмена на габитус пентагональных микрокристаллов электролитического происхождения // *Письма в ЖТФ*, 2006. – Т. 32, вып. 19. – С. 1-4.
 49. Ясников И.С., Викарчук А.А. Эволюция образования и роста полости в пентагональных кристаллах электролитического происхождения // *Физика твердого тела*, 2006. – Т. 48, вып. 8. – С. 1352-1357.

50. Koga K., Sugawara K. Population statistics of gold nanoparticle morphologies: direct determination by HREM observations // *Surface Science*, 2003. – Vol. 529, N 1-2. – P. 23-35.
51. Galligan J.M. Fivefold symmetry and disclinations // *Scripta Metallurgica*, 1972. – Vol. 6, N 2. – P. 161-&.
52. De Wit R. Theory of disclinations. 4. Straight disclinations // *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A*, 1973. – Vol. A 77, N 5. – P. 607-658.
53. Kroupa F., Lejcek L. Development of the disclination concept // *Solid State Phenomena*, 2002. – Vol. 87. – P. 1-14.
54. Mura T. *Micromechanics of defects in solids*. - Boston: Martinus Nijhoff Publishers, 1987. – 587p.
55. Friedel J. Dislocations and walls in crystals / in: *Physiques des Defauts*, Balian R., Kleman M., Poirier J.P. Editors. - Amsterdam: North Holland, 1981. – P. 1-131.
56. Harris WF. The Geometry of Disclinations in Crystals / in: *Surface and Defect Properties of Solids*, Roberts M.W. and Thomas J.M. Editors, Vol. 3. – London: Burlington House, 1974. - P. 57-69.
57. Pertsev N.A., Romanov A.E., Vladimirov V.I. Rectangular disclination loops. 1. A universal technique // *Philosophical Magazine A*, 1984. – Vol. 49, N 4. – P. 591-609.
58. Владимиров В.И., Полонский И.А., Романов А.Е. Нелинейные эффекты в упругих полях дисклинаций // *Журнал технической физики*, 1988. – Т. 58, № 8. – С. 1473-1478.
59. Nazarov A.A., Romanov A.E., Valiev R.Z. Random disclination ensembles in ultrafine-grained materials produced by severe plastic deformation // *Scripta Materialia*, 1996. – Vol. 34, N 5. – P. 729-734.
60. Zubov L.M. *Nonlinear theory of dislocations and disclinations in elastic bodies*. - Berlin: Springer, 1997. – 205p.
61. Truesdell C., Noll W. The non-linear field theories of mechanics / in *Handbuch der Physik Bd. III/3*. – Berlin: Springer-Verlag, 1965. – P. 1-602.
62. Seeger A., Romanov A.E. - 1995 (unpublished).
63. Лурье А.И. *Нелинейная теория упругости*. – М.: Наука, 1980.- 512с.

64. Doyama M, Cotterill R.M.J. Atomic configurations of disclinations by computer-simulation // *Philosophical Magazine A*, 1984. – Vol. 50, N 4. - P. L7-L10.
65. Жигилей Л.В., Михайлин А.И., Романов А.Е. Моделирование двумерных дисклинаций методом молекулярной динамики // *Физика металлов и металловедение*, 1988. – Т. 66, вып. 1. – С. 65-72.
66. Михайлин А.И., Романов А.Е. Аморфизация ядра дисклинации // *Физика твердого тела*, 1986. – Т. 28, вып. 2. – С. 601-604.
67. Сарафанов Г.Ф., Перевезенцев В.Н. Экранирование упругого поля дисклинаций дислокационным ансамблем // *Физика твердого тела*, 2007. – Т. 49, вып. 10. - С. 1780-1786.
68. Hirth J.P., Lothe J. *Theory of dislocations*. - New York: John Wiley & Sons, 1982. – 857p.
69. Колесникова А.Л., Романов А.Е. Петлевые дислокации и дисклинации в методе виртуальных дефектов // *Физика Твердого Тела*, 2003. - Т. 45, вып. 9. - С. 1626-1636.
70. Eason G., Noble B., Sneddon I.N. On certain integrals of lipschitz-hankel type involving products of bessel functions // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A*, 1955. – Vol. 247, N 935. – P. 529-551.
71. Kolesnikova A.L., Romanov A.E. Virtual circular dislocation-disclination loop technique in boundary value problems in the theory of defects // *Journal of Applied Mechanics*, 2004. –Vol. 71, N 3. – P. 409-417.
72. Polonsky I.A., Romanov A.E., Gryaznov V.G., Kaprelov A.M. Disclination in an elastic sphere // *Philosophical Magazine A*, 1991. – Vol. 64, N 2. – P. 281-287.
73. Панин В.Е., Лихачев В.А., Гриняев Ю.В. Структурные уровни деформации твердых тел. – Новосибирск: Наука, 1985. – 230с.
74. Bollmann W. Triple-line disclinations representations, continuity and reactions // *Philosophical Magazine A*, 1988. – Vol. 57, N 4. – P. 637-649.

75. Li J.C.M. Disclination model of high angle grain-boundaries // *Surface Science*, 1972. – Vol. 31, N1. – P. 12-&.
76. Gertsman V.Y., Nazarov A.A., Romanov A.E., Valiev R.Z., Vladimirov V.I. Disclination structural unit model of grain-boundaries // *Philosophical Magazine*, 1989. – Vol. 59, N 5. – P. 1113-1118.
77. Валиев Р.З., Владимиров В.И., Герцман В.Ю., Назаров А.А., Романов А.Е. Дисклинационно-структурная модель и энергия границ зерен в металлах с гцк решеткой // *Физика металлов и металловедение*, 1990. – Т. 69, № 3. – С.31-38.
78. Shenderova O.A., Brenner D.W., Nazarov A.A., Romanov A.E. Multiscale modeling approach for calculating grain-boundary energies from first principles // *Physical Review B*, 1998.- Vol. 57, N 6. – P. R3181-R3184.
79. Nazarov A.A. Modelling of grain boundary structures by means of dislocations // *Solid State Phenomena*, 2002. – Vol. 87. – P. 193-204.
80. Nazarov AA, Romanov AE, Valiev RZ. On the structure, stress-fields and energy of nonequilibrium grain-boundaries // *Acta Metallurgica et Materialia*, 1993. – Vol. 41, N 4. – P. 1033-1040.
81. Mikaelyan K.N., Ovid'ko I.A., Romanov A.E. Disclination-structural-unit model of quasiperiodic tilt boundaries of finite extent // *Materials Science and Engineering A*, 2000. – Vol. 288, N 1. – P. 61-65.
82. Gutkin M.Y., Mikaelyan K.N., Romanov A.E., Klimanek P. Disclination models of misorientation band generation and propagation // *Physica Status Solidi (a)*, 2002. – Vol. 193, N 1. – P. 35-52.
83. Armstrong R.W. Wedge dislocation as elastic counterpart of a crystal deformation twin // *Science*, 1968. – Vol. 162, N 3855.- P. 799-&.
84. Müllner P., Romanov A.E. Internal twinning in deformation twinning // *Acta Materialia*, 2000. – Vol. 48, N 9. – P. 2323-2337.
85. Müllner P. Between microscopic and mesoscopic descriptions of twin-twin interaction // *Zeitschrift fur Metallkunde* – Vol. 97, N 3. - Pages: 205-216.

86. Seefeldt M. Disclinations in Large-Strain Plastic Deformation and Work-Hardening // *Reviews on Advanced Materials Science*, 2001. – Vol. 2, N 1. – P. 44-79.
87. Estrin Y., Toth L.S., Molinari A., Brechet Y. A dislocation-based model for all hardening stages in large strain deformation // *Acta Materialia*, 1998. – Vol. 46, N 15. – P. 5509-5522.
88. Nazarov A.A., Enikeev N.A., Romanov A.E., Orlova T.S., Alexandrov I.V., Beyerlein I.J., Valiev R.Z. Analysis of substructure evolution during simple shear of polycrystals by means of a combined viscoplastic self-consistent and disclination modeling approach // *Acta Materialia*, 2006. – Vol. 54, N 4. – P. 985-995.
89. Van Houtte P., Kanjarla A.K., Van Bael A., Zeefeldt M., Delannay L. Multiscale modelling of the plastic anisotropy and deformation texture of polycrystalline materials // *European Journal of Mechanics A*, 2006. – Vol. 25, N 4. – P. 634-648.
90. Perevezentsev V.N., Rybin V.V., Chuvildeev V.N. The theory of structural superplasticity. 1. The physical nature of the superplasticity phenomenon. 2. Accumulation of defects on the intergranular and interphase boundaries - accommodation of the grain-boundary sliding - the upper bound of the superplastic strain rate. 3. Boundary migration and grain-growth. 4. Cavitation during superplastic deformation // *Acta Metallurgica et Materialia*, 1992. – Vol. 40, N 5. – P. 887-894, P. 895-905, P. 907-914, P. 915-924.
91. Рыбин В.В., Жуковский И.М. Дисклинационный механизм образования микротрещин // *Физика твердого тела*, 1978. – Т. 20, вып. 6. - С. 1829–1835.
92. Рыбин В.В., Зисман А.А., Жуковский И.М. Образование микротрещин в условиях развитой пластической деформации // *Проблемы прочности*, 1982. – N12. – С. 10-15.
93. Wu M.S. Characteristics of a Zener crack wedged open by a disclination dipole / in: *Local Lattice Rotations and Disclinations in Microstructures of Distorted Crystalline Materials*, Klimanek P., Romanov A.E., Seefeldt M., editors. - Switzerland: Scitec Publications Ltd., 2002. – P. 277-299.
94. Zhou K., Nazarov A.A., Wu M.S. Competing relaxation mechanisms in a disclinated nanowire: Temperature and size

- effects // *Physical Review Letters*, 2007. – Vol. 98, N 3. – P. 035501.
95. Wu M.S., Zhou K., Nazarov A.A. Crack nucleation at disclinated triple junctions // *Physical Review B*, 2007. – Vol. 76, N 13. – P. 134105.
96. Romanov A.E. Continuum theory of defects in nanoscaled materials // *Nanostructured Materials*, 1995. – Vol. 6, N 1-4. – P. 125-134.
97. Romanov A.E. Importance of disclinations in severe plastically deformed materials // *Advanced Engineering Materials*, 2003. – Vol. 5, N 5. – P. 301-307.
98. Gutkin M. Yu., Ovid'ko I.A. Plastic deformation in Nanocrystalline Materials. - Berlin: Springer, 2004. – 187p.
99. Gleiter H. Nanocrystalline materials // *Progress in Materials Science*, 1989. – Vol. 33, N 4. – P. 223-315.
100. Gryaznov V.G., Trusov L.I. Size effects in micromechanics of nanocrystals // *Progress in Materials Science*, 1993. – Vol. 37, N 4. – P. 289-401.
101. Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation // *Progress in Materials Science*, 2000. – Vol. 45, N 2. – P. 103-189.
102. Nazarov A.A., Romanov A.E., Valiev R.Z. Models of the defect structure and analysis of the mechanical behavior of nanocrystals // *Nanostructured Materials*, 1995. – Vol. 6, N 5-8. – P. 775-778.
103. Rybin V.V., Zisman A.A., Zolotarevsky N.Yu. Junction disclinations in plastically deformed-crystals // *Acta Metallurgica et Materialia*, 1993. – Vol. 41, N 7. – P. 2211-2217.
104. Enikeev N.A., Orlova T.S., Alexandrov I.V., Romanov A.E. A physical criterion for the grain subdivision during SPD // *Solid State Phenomena*, 2005. – Vol. 101-102. – P. 319-324.
105. Орлова Т.С., Назаров А.А., Еникеев Н.А., Александров И.В., Валиев Р.З., Романов А.Е. Измельчение зеренной структуры поликристаллов в ходе пластической деформации за счет релаксации стыковых

- дисклинационных конфигураций // Физика твердого тела, 2005. – Т. 47, вып. 5. – С. 820-826.
106. Орлова Т.С., Романов А.Е., Назаров А.А., Еникеев Н.А., Александров И.В., Валиев Р.З. Механизм образования зародышей новых зерен при релаксации латентной энергии стыковых дисклинаций в ходе пластической деформации // Письма в ЖТФ, 2005. – Т. 31, вып. 23. – С. 46-54.
 107. Gryaznov V.G., Gutkin M.Y., Romanov A.E., Trusov L.I. On the yield stress of nanocrystals // Journal of Materials Science, 1993. – Vol. 28, N 16. – P. 4359-4365.
 108. Meyers M.A., Mishra A., Benson D.J. Mechanical properties of nanocrystalline materials // Progress in Materials Science, 2006. – Vol. 51, N 4. - P. 427-556.
 109. Колесникова А.Л., Овидько И.А., Романов А.Е. Дислокационно-дисклинационные трансформации и обратный эффект Холла-Петча в нанокристаллических материала // Письма в ЖТФ, 2007. - Т. 33, вып. 15. - С. 26-33.
 110. Romanov A.E., Kolesnikova A.L., Ovid'ko I.A., Aifantis E.C. Disclinations in nanocrystalline materials: Manifestation of the relay mechanism of plastic deformation // Materials Science and Engineering A, 2009. – Vol. 503, N 1-2. – P. 62-67.
 111. Shan Z.W., Stach E.A., Wieszorek J.M.K., Knapp J.A., Follstaedt D.M., Mao S.X. Grain boundary-mediated plasticity in nanocrystalline nickel // Science, 2004. – Vol. 305, N 5684. – P. 654-657.
 112. Sergueeva A.V., Mukherjee A.K. Crystalline plasticity of nanocrystalline materials at elevated temperatures // Reviews on Advanced Materials Science, 2006. – Vol. 13, N 1. – P. 1-5.
 113. Walgraef D., Aifantis E.C. Dislocation patterning in fatigued metals as a result of dynamical instabilities // Journal of Applied Physics, 1985. – Vol. 58, N 2. – P. 688-691.
 114. Romanov A.E., Aifantis E.C. On the kinetic and diffusional nature of linear defects // Scripta Metallurgica et Materialia, 1993. – Vol. 29, N 5. - P. 707-712.
 115. Pertsev N.A., Zembilgotov A.G. Domain populations in epitaxial ferroelectric thin films: Theoretical calculations and comparison with experiment // Journal of Applied Physics, 1996. – Vol. 80, N 11. – P. 6401-6406.

116. Foster C.S., Pompe W., Daykin A.C., Speck J.S. Relative coherency strain and phase transformation history in epitaxial ferroelectric thin films // *Journal of Applied Physics*, 1996. – Vol. 79, N 3. - P. 1405-1415.
117. Strifer S.K., Parker C.B., Romanov A.E., Lefevre M.J., Zhao L., Speck J.S., Pompe W. Domain patterns in epitaxial rhombohedral ferroelectric films. I. Geometry and experiments // *Journal of Applied Physics*, 1998. – Vol. 83, N 5. – P. 2742-2753.
118. Speck J.S., Strifer S.K., Pompe W., Ramesh R. Domain configurations due to multiple misfit relaxation mechanisms in epitaxial ferroelectric thin-films. 2. Experimental-verification and implications // *Journal of Applied Physics*, 1994. – Vol. 76, N 1. – P. 477-483.
119. Ullrich A., Pompe W., Speck J.S., Romanov A.E. Peculiarities of domain patterns in epitaxially grown ferroelectric thin films // *Solid State Phenomena*, 2002. - Vol. 87. – P. 245-254.
120. Farag N., Bobeth M., Pompe W., Romanov A.E., Speck J.S. Modeling of twinning in epitaxial (001)-oriented $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ thin films // *Journal of Applied Physics*, 2005. – Vol. 97, N 11. - P. 113516.
121. Farag N., Bobeth M., Pompe W., Romanov A.E. Modelling of structural domains and elastic strain calculation in rhombohedral $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ films on (110) SrTiO_3 // *Philosophical Magazine*, 2007. – Vol. 87, N 6. - P. 823-842.
122. De Wit R. Partial disclinations // *Journal of Physics C*, 1972. – Vol. 5, N 5. – P. 529- 535.
123. Tang Z.Y., Kotov N.A. One-dimensional assemblies of nanoparticles: Preparation, properties, and promise // *Advanced Materials*, 2005. – Vol. 17, N 8. – P. 951-962.
124. Howie A., Marks L.D. Elastic strains and the energy-balance for multiply twinned particles // *Philosophical Magazine A*, 1984. – Vol. 49, N 1. – P. 95-109.
125. Gryaznov V.G., Kaprelov A.M., Romanov A.E., Polonsky I.A. Channels of relaxation of elastic stresses in pentagonal nanoparticles // *Physica Status Solidi (b)*, 1991- Vol. 167, N 2. – P. 441-450.

126. Колесникова А.Л., Романов А.Е. О релаксации напряжений в пентагональных нитевидных кристаллах // Письма в ЖТФ, 2007. – Т. 33, вып. 20, - С.73-79.
127. Kolesnikova A.L., Romanov A.E. Formation of mismatched layers in pentagonal nanorods // Physica Status Solidi-Rapid Research Letters, 2007. – Vol. 1, N 6. – P. 271-273.
128. Дорогин Л.М., Колесникова А.Л., Романов А.Е. Формирование слоев несоответствия в икосаэдрических наночастицах // Письма в ЖТФ, 2008. – Т. 34, вып. 18. - С.20-26.
129. Langlois C., Alloyeau D., Le Bouar Y., Loiseau A., Oikawa T., Mottet C., Ricolleau C. Growth and structural properties of CuAg and CoPt bimetallic nanoparticles // Faraday Discussions, 2008. - Vol. 138. – P. 375-391.

Глава 6. РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФфуЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ С РАЗЛИЧНЫМ СТРУКТУРНЫМ СОСТОЯНИЕМ

Покоев А. В.

*Самарский государственный университет,
Самара, Россия*

Покоев Александр Владимирович – заведующий кафедрой физики твердого тела и неравновесных систем Самарского государственного университета, доктор физико-математических наук, профессор.

Области научных интересов: 1. Разработка методов исследования диффузионных процессов в твердых телах с различным структурным состоянием; 2. Экспериментальное исследование диффузионных процессов в твердых телах, определение фундаментальных констант диффузии и установление ее закономерностей в различных системах; 3. Исследование диффузионных и диффузионно-контролируемых процессов в твердых телах в магнитных полях и установление наиболее вероятных механизмов диффузии в этих условиях с учетом электронно-спиновых свойств дефектов.

Проходил научные стажировки в Физико-техническом институте им. А. Иоффе, МГУ, кафедрах Физики твердого тела Университета Будапешта и Университета Дебрецена (Венгрия), МФТИ (Москва). Руководил выполнением научно-исследовательских проектов отраслевого и федерального уровней. Принимал участие в работе 8 зарубежных конференций.

Имеет 3 изобретения, 2 патента, более 200 публикаций (в том числе, коллективную монографию в двух томах: Мазанко В.Ф., Покоев А.В., Миронов В.М. и др. Диффузионные процессы в металлах под действием магнитных полей и импульсных деформаций. Москва: Изд-во



«Машиностроение-1», 2006.- Т. I, II) и 20 учебно-методических пособий. Своими работами внес заметный вклад в установление закономерностей и механизмов диффузии и диффузионно-контролируемых процессов в металлах и сплавах в магнитных полях.

Разработал пять лекционных курсов по основным направлениям современной физики конденсированного состояния вещества. Подготовил более 150 специалистов высшей квалификации в области физики твердого тела и физического материаловедения, работающих в различных отраслях Российской Федерации. В качестве научного руководителя подготовил 1 доктора наук и 7 кандидатов наук.

Почетный работник высшего образования Министерства общего и профессионального образования Российской Федерации. Член Ученого Совета Самарского государственного университета, двух диссертационных советов, Российской ассоциации металловедов и Межрегионального общества материаловедов. Имеет сертификат специалиста по коммерциализации технологий, полученного по программе «Технологический бизнес» международного инкубатора технологий при правительстве Российской Федерации.

Ключевые слова: Диффузия, коэффициент диффузии, рентгенографические методы, монокристаллы, поликристаллы, порошковые спеки, нанокристаллы, аморфные сплавы.

Основные термины и определения

Диффузия (diffusion) – макроскопически наблюдаемый процесс самопроизвольного распространения вещества, обусловленный неоднородностью распределения вещества в пространстве и тепловым движением его атомов или молекул.

Компонент (component) – один из сортов атомов или молекул рассматриваемой твердофазной диффузионной системы.

Гетеродиффузия (heterodiffusion) – диффузия атомов или молекул одного сорта в среде атомов или молекул других сортов.

Самодиффузия (selfdiffusion) – диффузия вещества в «самом себе»; обнаруживается и исследуется по выравниванию изотопного состава или другими специальными методами (например, методом, ядерного магнитного резонанса).

Диффузант (diffusant) – компонент диффузионной системы, диффузия которого изучается.

Растворитель (solvent) – среда диффузии диффузанта.

Абсолютная атомная концентрация (absolute atomic concentration) в точке x, y, z диффузионной зоны образца в момент времени t – это количество атомов i -го компонента, отнесенных к единице объема:

$$n_i(x, y, z, t) = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \Delta n_i / \Delta V,$$

где Δn_i – число атомов i -го компонента в элементарном объеме ΔV , положение которого в пространстве в момент времени t характеризуется координатами x, y, z, t . Размерность концентрации – $[n] = 1/L^3$ и измеряется в $1/m^3$ или $1/cm^3$.

Относительная атомная концентрация (concentration) – отношение количества атомов данного компонента к общему количеству атомов всех компонентов, отнесенных к единице объема вещества системы:

$$c_i(x, y, z, t) = n_i(x, y, z, t) / \sum_{i=1}^N n_i(x, y, z, t),$$

где N – общее число компонентов в системе.

Диффузионная зона (diffusion zone) – область пространства образца, содержащая первоначальную границу раздела компонентов, и примыкающие к ней области основных изменений концентрации компонентов после диффузионного взаимодействия.

Локальная концентрация (local concentration) – концентрация $n_i(x, y, z, t)$ или $c_i(x, y, z, t)$ i -компонента «в точке» x, y, z в момент времени диффузии t в диффузионной зоне образца.

Градиент концентрации (concentration gradient) – количественная характеристика степени неоднородности распределения концентрации вещества компонента в пространстве диффузионной зоны образца, определяемая как $\nabla c_i(x, y, z, t)$, где $c_i(x, y, z, t)$ – здесь относительная атомная концентрация; ∇ – дифференци-

альный оператор, равный $\nabla = \frac{\partial}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z} \vec{k}$; $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ – единичные векторы вдоль осей x, y, z .

Примесная диффузия (impurity diffusion) – диффузия компонента при его бесконечном разбавлении $c \rightarrow 0$ (или диффузия в «чистый» растворитель).

C–x-кривая (c – x -curve, concentration-response curve) – функция, описывающая распределение локальной концентрации компонента диффундирующего вещества в образце вдоль направления диффузии, совпадающим с осью x .

Объемная диффузия (volume или bulk diffusion) — диффузия по объему кристаллической решетки монокристалла или объему зерна поликристалла.

Зернограничная диффузия (grain boundary diffusion) – диффузия в твердых поликристаллических телах, сосредоточенная в узких зонах контакта на границе зерен с различной кристаллографической ориентацией.

Межчастичная диффузия (partial boundary diffusion) – диффузия компонента вдоль межчастичных границ или прослоек в прессованных порошковых материалах.

Поверхностная диффузия (surface diffusion) – диффузия на поверхности материала; характеризуется наиболее низкой энергией активации и наибольшими значениями коэффициента диффузии.

Изоконцентрационный контур диффузии (diffusion isoconcentration contour) – линия (одномерный случай) или поверхность (трехмерный случай) постоянной концентрации диффундирующего вещества, фронт диффузии.

Уравнение Вульфа–Брэггов (Wolf–Braggs equation): $2d \sin \vartheta = n\lambda$ – уравнение, определяющее угол отражения ϑ рентгеновских лучей с длиной волны λ от семейства атомных плоскостей с межплоскостным расстоянием d , n – порядок отражения.

Диффузное рассеяние рентгеновских лучей (X-ray diffusive scattering) – рассеяние рентгеновских лучей веществом в направлениях, для которых не выполняется уравнение дифракции Вульфа–Брэггов.

Диффузное гало (diffusive halo) – размытый диффузный максимум рассеянных рентгеновских лучей, соответствующий полнотью разупорядоченной структуре аморфного материала.

Ближний и дальний порядок (short range ordering, long range ordering) - упорядоченность во взаимном расположении атомов или молекул в твёрдых телах и жидкостях на расстояниях, сравнимых с межатомными, называется ближним порядком, а упорядоченность, повторяющаяся на неограниченно больших расстояниях, – дальним порядком.

Некоторые принятые сокращения

- КД – коэффициент диффузии
- ЗГД – зернограничная диффузия
- ГЗ – граница зерен
- ПРЛ – профиль рентгеновской линии
- КДО – коэффициент дифракционного отражения
- КМД – коэффициент межчастичной диффузии
- ФРРА – функция радиального распределения атомов

Введение

Диффузия в твердых телах протекает значительно медленнее, чем в газах или жидкостях, и ее обнаружение требует применения специальных методов и приборов.

В твердых телах диффузия – это один из самых общих процессов, контролирующий структурообразование твердых тел при повышенных температурах, когда активировано тепловое движение его атомов или молекул. Диффузия определяет такие структурные изменения твердых тел, как кристаллизация, рекристаллизация, фазовые превращения, старение, пластическая деформация, гомогенизация, твердофазные реакции и многие другие.

Диффузия является основой технологий порошковой металлургии, азотирования, цементации, диффузионного хромирования, диффузионной сварки, полупроводниковой микроэлектроники. При повышенных температурах диффузия является фактором, определяющим эволюцию физических и эксплуатационных свойств изделий как в процессе их производства, так и в процессе эксплуатации. Поэтому диффузионные характеристики твердых тел имеют решающее значение для широкого круга современных и улучшенных материалов. В этой же связи изучение диффузионных процессов в условиях наложения внешних воздействий (деформация, электрические и магнитные поля, радиационное облучение и т.д.) является важнейшим направлением физики твердого тела, имеющим неопределимое значение для практики и материаловедения. Оно особенно актуально для решения задач разработки и создания материалов и изделий с заранее планируемыми и контролируруемыми свойствами.

Диффузия является эффективным средством изучения дефектов кристаллической структуры (и, следовательно, свойств твердых тел) и несет фундаментальную информацию об атомных механизмах диффузии. В этом плане ее изучение дает информацию о величине связи атомов в кристаллической решетке и их подвижности, количестве точечных дефектов, их движении и т. д. Она является уникальным источником информации физического характера о состояниях атомов и тех дефектах структуры, по которым она осуществляется. Вышесказанное свидетельствует о

том, что изучение диффузии в твердых телах имеет большое научное и практическое значение.

Любое изучение диффузии связано с измерением коэффициента диффузии – основного параметра диффузионного процесса. В данной главе будут рассмотрены рентгеновские методы измерения коэффициентов диффузии, которые, в силу своей простоты и универсальности, получили широкое применение.

6.1. Параметры диффузии и их физический смысл

В простейшем случае двухкомпонентных диффузионных систем диффузия компонента в изотермических условиях характеризуется коэффициентом диффузии (КД) D . Основу феноменологического описания диффузии составляют уравнения Фика. Первое уравнение Фика для потока атомов диффундирующего компонента имеет вид:

$$\vec{J} = -\tilde{D}\nabla n,$$

где n – абсолютная атомная концентрация, ∇n – градиент концентрации, который показывает, как быстро изменяется концентрация в пространстве, \tilde{D} – КД. В общем случае направления векторов \vec{J} и ∇n не совпадают друг с другом, то есть \tilde{D} – тензорная величина; такая ситуация реализуется в анизотропных диффузионных средах, например, в монокристаллах. Лишь для кристаллов с кубической симметрией и поликристаллических веществ $\tilde{D} \equiv D$ и представляет собой скалярную величину, т.е. кристалл изотропен по отношению направлению диффузии и D не зависит от направления, в котором рассматривается диффузия. Далее будем рассматривать именно такие среды и КД.

В общем случае КД может также зависеть от концентрации диффундирующего компонента, температуры, давления, многочисленных физических факторов (тип структуры, природа атомов, дефекты) и т.д. Далее будем считать, что диффузия происходит при постоянном давлении и температуре. В этих условиях КД может существенно зависеть от концентрации, и установление этой зависимости является самостоятельной и достаточно сложной задачей. Ограничимся случаями, когда КД является по-

стоянной величиной. Это несколько ограничивает круг рассматриваемых случаев диффузии, например, диффузией в разбавленных твердых растворах. Тогда для одномерного случая первое уравнение Фика примет вид

$$J = -D \frac{\partial n}{\partial x}. \quad (6.1)$$

Здесь J – плотность потока атомов диффундирующего вещества (диффузанта), т.е. это количество атомов, проходящее через единицу поверхности в единицу времени; имеет размерность $1/(L^2T)$. Знак минус означает, что направление диффузионного потока компонента диффузионной пары противоположно направлению градиента его концентрации, т.е. поток этого компонента направлен из точек пространства, где концентрация больше в места, где концентрация компонента меньше. Из уравнения (6.1) не трудно дать определение КД. Пусть градиент концентрации компонента равен 1, т.е.

$\left| \frac{\partial n}{\partial x} \right| = 1$, тогда $D = |J|$, что может

служить определением КД. Таким образом, первое уравнение Фика утверждает, что «движущей силой» диффузии является

градиент концентрации вещества примеси $\frac{\partial n}{\partial x}$, а D – есть поток

атомов компонента при градиенте его концентрации, равном 1.

Очевидно, что КД имеет размерность

$$[D] = [J] / [dn/dx] = (1/L^2T) / (1/L^3) / L = L^2/T,$$

т.е. в системе СИ D измеряется в m^2/c или cm^2/c . В общем случае КД зависит от температуры, давления, концентраций компонентов, физических свойств диффузионной пары.

Если выполняется закон сохранения количества вещества, можно записать уравнение непрерывности для потока (6.1), и получить второе уравнение Фика для одномерной диффузии вдоль оси x и плоской границы раздела компонентов, перпендикулярной оси x :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial n}{\partial x} \right). \quad (6.2)$$

Физический смысл второго уравнения Фика: оно описывает изменение локальной концентрации $n(x,t)$ диффундирующего вещества в некотором физически бесконечно малом объеме единичного сечения и толщиной dx с координатой x во времени t . Уравнение (6.2) должно быть дополнено начальными и граничными условиями. Если КД не зависит от концентрации, что обычно выполняется при малых концентрациях n диффундирующего компонента, то уравнение (6.2) принимает вид:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}. \quad (6.3)$$

Физически независимость D от концентрации при $n \rightarrow 0$, отмеченная выше, заключается в следующем. Можно понять, что величина D определяется частотой перескоков атомов примеси диффундирующего компонента. При $n \rightarrow 0$ ближайшими соседями каждого примесного атома будут одинаковые атомы растворителя, и частоты перескоков примесных атомов будут приблизительно одинаковы. При увеличении концентрации компонента окружение примесных атомов будет изменяться, межатомное взаимодействие тоже изменится, что приведет к изменению частоты перескоков атомов примеси и, следовательно, к изменению D , т. е. к появлению зависимости $D = D(n)$.

Наряду с выражениями (6.1)–(6.3) для уравнений Фика широко используются соответствующие уравнения с относительной атомной концентрацией $c(x,t)$:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (6.4)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (6.5)$$

которые получаются из (6.1) и (6.3) делением обеих частей этих уравнений на общее число атомов n_0 в единице объема

$$n_0(x,t) = \sum_{i=1}^N n_i(x,t),$$

где N – общее число компонентов.

КД зависит от температуры по закону Аррениуса:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (6.6)$$

где Q – называется энергией активации диффузии, а D_0 – предэкспоненциальным фактором. Физический смысл параметра Q – это высота энергетического барьера ΔE , который преодолевает атом при элементарном диффузионном перескоке, отнесенная к 1 молю диффундирующих атомов, т.е. $Q = N_A \Delta E$, где N_A – число Авагадро. Таким образом, Q измеряется в кДж/моль (или эВ/атом, если она относится к 1 атому). D_0 – это структурно-чувствительный коэффициент, который определяется кристаллической структурой среды диффузии и частотой тепловых колебаний атомов в узлах кристаллической решетки.

Соотношение Аррениуса (6.6) позволяет определять параметры диффузии D_0 и Q по данным измерений КД при разных фиксированных температурах. Задачей классического диффузионного эксперимента является установление распределения локальной концентрации диффундирующего компонента $c(x,t)$ (т.н. c -кривая) при разных температурах, по которым затем определяют параметры D , $D(c)$, D_0 , Q и многие другие.

При этом следует иметь в виду, что точность определения параметров D_0 и Q зависит не только от точности измерения КД при заданной температуре, но и от ширины исследуемого температурного интервала. График Аррениуса в координатах $\ln D$ от $1/T$ отнюдь не всегда представляет собой прямую (постоянство D): искривление его можно обнаружить, лишь проводя тщательные измерения КД в широком диапазоне температур. Такие искривления могут свидетельствовать либо о нарушении принятых предположений, касающихся постоянства КД, либо о сложности или смене атомных механизмов диффузии.

6.2. Виды диффузионных процессов в твердых телах

Диффузия существенно зависит от структурного состояния твердого тела. Наиболее совершенными по структуре являются монокристаллы, в которых атомы закономерно и «правильно»

располагаются в кристаллической решетке по всему объему монокристалла (дальний порядок). Диффузия по объему монокристаллов называется объемной диффузией и характеризуется коэффициентом объемной диффузии D_v (КД по объему).

Наиболее распространенными на практике являются поликристаллические твердые тела или поликристаллы, которыми являются, в частности, металлические сплавы. В поликристаллах отдельные зерна (или кристаллиты) беспорядочно разориентированы относительно друг друга по кристаллографическим направлениям и разделены между собой границами зерен (ГЗ). Толщина границ зерен может составлять несколько или десятки межатомных расстояний. В таких случаях под объемной диффузией понимается диффузия по объему зерна поликристалла, а диффузия вдоль границ зерен называется зернограничной диффузией (ЗГД) и характеризуется коэффициентом зернограничной диффузии D_{gb} (КД по ГЗ). В силу сложившихся условий экспериментально обычно измеряют не D_{gb} , а произведение половины ширины границы зерна a на КД по ГЗ, т. е. $-aD_{gb}$.

Наконец, диффузия может проходить по поверхности твердых тел с различной кристаллической структурой. Поверхностная диффузия – процесс, связанный (как и в случае объемной диффузии) с перемещением частиц вследствие случайных тепловых блужданий атомов или молекул, происходящих на поверхности твердого тела в пределах первого поверхностного слоя атомов или поверх него. Поверхностная диффузия характеризуется коэффициентом поверхностной диффузии D_s .

Благодаря наличию дефектов структуры, диффузия по объему, ГЗ и поверхности протекает с разной скоростью, пропорциональной концентрации дефектов кристаллической структуры. Вследствие этого при одной и той же температуре для КД компонента по структурам различного типа выполняется соотношение: $D_v < D_{gb} < D_s$. В частности, отношение D_{gb}/D_v в зависимости от температуры может изменяться в пределах $10^4 < D_{gb}/D_v < 10^6$ [1].

Энергетические барьеры ΔE на поверхности, которые преодолеваются диффундирующими частицами, ниже энергетических барьеров в границах зерен и существенно ниже энергетиче-

ских барьеров в объёме твёрдого тела. Поэтому энергии активации для перечисленных видов диффузии соотносятся между собой следующим образом: $Q_s < Q_{gb} < Q_v$; например, отношение $Q_{gb}/Q_v \approx 0,3-0,7$ в зависимости от типа решетки растворителя.

В производстве порошковой металлургии и керамики диффузионные процессы широко применяются для спекания порошковых частиц. Особую роль при этом играют процессы диффузии по объёму и межчастичным прослойкам между частицами порошков. Диффузионные свойства этих структурных составляющих спеченного из порошковых частиц твёрдого тела, зависят от технологии их изготовления. В этой ситуации приходится вводить КД по объёму порошковых частиц D_{pv} – аналог КД по объёму зерен поликристалла D_{pv} и КД по межчастичным прослойкам в порошковых материалах D_{pb} – аналог КД по ГЗ в поликристалле D_{gb} .

Диффузию в аморфном материале можно характеризовать эффективным КД по объёму аморфного материала D_{av} . Диффузию в наноматериалах, т.е. в материалах с размером зерен менее ~ 100 нм, в зависимости от глубины диффузии и режима диффузионного отжига можно описывать, вводя соответствующие эффективные КД по объёму и границам зерен этих материалов.

Каждый структурный тип реального твёрдого тела – моно-, поли-, нанокристалл, порошковый спек или аморфный материал – имеет свою присущую ему дефектную структуру. Диффузионные процессы по одиночным структурным дефектам различного типа и их ансамблям в твёрдых телах, характеризуется своими эффективными КД; их измерение и интерпретация – одна из важнейших областей физики твёрдого тела.

6.3. Общая характеристика методов исследования диффузии. Рентгеновские методы

Для изучения диффузии необходимы методы, позволяющие получать параметры диффузии с достаточно высокой точностью. Особенно это важно для физиков, которые изучают микроскопию диффузии: атомные механизмы, энергию межатомной связи, форму и тонкую структуру потенциальных барьеров и многое другое. Для рактиков и технологов крайне важно знать величину

КД, который позволяет определять глубину диффузии, обосновывать и рассчитывать технологические режимы термообработки.

Как уже отмечалось, экспериментальное изучение взаимной диффузии начинается с получения c - x -кривой – распределения концентрации изучаемого компонента $c(x, t)$ в диффузионной зоне вдоль координаты x после диффузии за промежуток времени t (далее – время диффузии). После диффузии первоначальная граница раздела компонентов размывается, что создает затруднения установления координаты x при построении концентрационных распределений. Форма c - x -кривых зависит от условий эксперимента, природы компонентов и во многом определяется их диаграммой состояния. C - x -кривые могут быть получены различными методами анализа локальной концентрации.

К настоящему времени разработано множество методов измерения КД, каждый из которых обладает своими достоинствами, имеет свою область применимости и универсальности. К наиболее известным, точным и общепризнанным методам можно отнести метод снятия слоев с использованием радиоактивных изотопов [2] и метод остаточной активности П.Л. Грузина [3]. В последние годы с появлением новых технологий и устройств для снятия тонких слоев вещества, методов анализа их состава, таких как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, сканирующая электронная или оже-спектроскопия, вторичная ионная масс-спектроскопия, обратное резерфордское рассеяние, γ -резонанс и многие другие, возможности экспериментаторов значительно расширились [4]. Однако применение выше перечисленных методов связано с использованием сложного, дорогостоящего оборудования и необходимостью обеспечения специальных условий работы, что ограничивает возможности их практического использования. Кроме того, они относятся к категории разрушающих или полуразрушающих методов, что не всегда приемлемо. В то же время существуют сравнительно простые и надежные методы рентгеновского изучения диффузии, важными достоинствами которых является то, что они являются сравнительно безопасными, неразрушающими, общедоступными. В ряде случаев применение рентгеновских методов оказывается единственно возможным, например, когда:

- отсутствуют изотопы с необходимыми характеристиками излучения;
- существуют ограничения на размеры и масштабы изучаемых объектов, в которых изменения состава происходят на значительно меньших расстояниях, чем в общепринятых (например, тонкие пленки или элементы электронных устройств микро- и нанoeлектроники);
- требуется повторный или многократный контроль одного и того же образца без его разрушения в его первоначальной форме;
- требуется одновременный контроль изменений состава и структурного состояния образца в процессе изготовления или эксплуатации.

Возможности рентгеновских методов в этих направлениях далеко не выяснены или используются не полностью. Так, например, не были решены вопросы изучения диффузии в материалах с различным структурным состоянием, получением точных и корректных результатов и ряд других вопросов.

Данный раздел посвящен именно рентгеновским методам исследования диффузионных процессов в монокристаллических, поликристаллических и порошковых, апробированных преимущественно в металлических материалах. Особое внимание уделено рентгеновским измерениям на поликристаллах, поскольку они являются основой для изучения диффузии в других видах твердых тел и они имеют большую степень общности. Рассмотрена возможность применения рентгеновских методов для изучения диффузии в нано- и аморфных сплавах.

6.4. Рентгенографическое измерение параметров объемной гетеродиффузии в поликристаллах

В основе рентгеновского метода измерения параметров объемной диффузии лежит зависимость параметра кристаллической решетки бинарного металлического сплава от концентрации одного из компонентов:

$$a = a(c),$$

где c – относительная атомная концентрация компонента. В диффузионном контакте двух взаимно растворимых компонентов параметр решетки сплава переменного состава можно достаточно точно измерить методами рентгеноструктурного анализа. Далее по измеренному параметру решетки a можно рассчитать концентрацию сплава c в некоторых характерных точках диффузионной зоны. Глубина проникновения рентгеновских лучей в металлический материал обычно составляет $1\div 10$ мкм в зависимости от используемого излучения и геометрии рентгеноъемки. Если корректно связать найденную рентгеновским методом концентрацию с решениями диффузионных уравнений, то эта связь может быть использована для решения обсуждаемой задачи – определения КД.

Обычно в области концентраций компонента бинарного металлического сплава в пределах $0 < c < 5\div 10$ ат.% параметр решетки твердого раствора линейно зависит от атомной концентрации растворенного вещества:

$$a(c) = a_0 + bc, \quad (6.7)$$

где a_0 – параметр решетки чистого растворителя, b – константа линейной зависимости. Будем далее условно называть эту зависимость законом Вегарда, хотя, в строгом смысле, под ним понимают выполнение линейной зависимости во всей 100-процентной области концентраций [5], а константу b – константой Вегарда.

6.4.1. Особенности диффузии в поликристаллах

Анализ рентгенографических методик изучения диффузии в тонких пленках, поликристаллах, порошковых материалах показывает, что в использованных ранее рентгенографических методах исследования диффузионных процессов в поликристаллических веществах диффузия по границам зерен могла косвенно влиять на результаты измерений.

Рентгеновские методы, основанные на измерении параметра решетки, “чувствуют” лишь изменения, происходящие в объемах зерен. Это связано с тем, что параметр решетки твердого раствора, образующегося в ходе диффузии, зависит только от атомов

диффузанта, проникших в объем зерен. С этим обстоятельством связана благоприятная возможность использования этих методов для исследования объемной гетеродиффузии, то есть диффузии примеси по объему решетки кристалла. Вместе с тем, ГЗ поликристалла, являясь областями аномально высокой диффузионной подвижности атомов, искажают результаты измерений. В самом деле, если концентрация диффундирующего вещества измеряется на некотором расстоянии от границы раздела компонентов, что осуществлялось в ранних измерениях, то граничная диффузия может косвенно влиять на результаты, так как атомы, проникшие в глубину образца с повышенной скоростью по границам зерен, могут затем диффундировать в их объем. Измеряемые при этом КД будут определены со значительными погрешностями. Это обстоятельство не учитывалось в рентгенографических методах исследования диффузии в поликристаллах, разработанных ранее, и многими авторами были получены заниженные значения параметров диффузии Q и D_0 .

Рассмотрим рентгенографический метод измерения коэффициента гетеродиффузии по объему кристаллической решетки зерен в поликристаллических веществах [6], свободный от указанных недостатков.

Пусть на полубесконечное поликристаллическое тело нанесен тонкий слой диффундирующего вещества (диффузант) толщиной h . Этот случай диффузии удобен для дальнейшего анализа и обоснования методик измерений КД разного типа. Диффундирующее вещество может переноситься (рис. 6.1) объемными J_v , зернограничными J_{gb} и поверхностными J_s потоками. В общем случае соотношение величин этих потоков зависит от размера зерен поликристалла, ширины и структуры межзеренных границ, температуры и времени диффузионного отжига и других факторов [1]. Если размер зерен достаточно велик, то влияние поверхностных и зернограничных потоков на уход вещества из тонкой пленки диффузанта проявляется лишь в небольших областях, прилегающих к выходу межзеренной границы на поверхность образца (области AB и CD на рис. 6.1). В области BC преобладает диффузия по объему зерна.

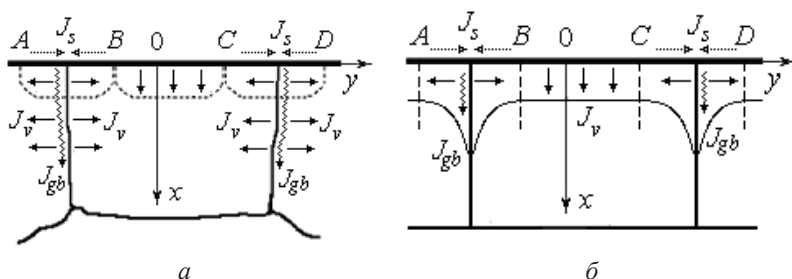


Рис. 6.1. Схема диффузионных потоков (*a*) и модель изоконцентрационных контуров (*б*) при диффузии из очень тонкого слоя диффузанта в поликристалл: $\cdots \rightarrow$ – поверхностные потоки (J_s); $\sim \rightarrow$ – зернограничные потоки (J_{gb}); \rightarrow – объемные потоки (J_v)

Решение второго уравнения Фика для случая одномерной диффузии из очень тонкого слоя в полубесконечное тело вдоль оси x при условии, что КД является постоянной величиной (это условие выполняется достаточно точно, так как концентрация диффундирующего вещества в рассматриваемом случае мала, ввиду малости толщины слоя), имеет вид [2]

$$n_1(x, t) = Q / (\pi Dt)^{-1/2} \exp(-x^2 / 4Dt).$$

Здесь $n_1(x, t)$ – абсолютная атомная концентрация диффундирующего вещества в точке x диффузионной зоны образца после диффузионного отжига длительностью t , $Q = n_{01}h$ – «мощность» источника диффузии (т. е. количество атомов диффундирующего вещества, приходящееся на единицу площади образца в начальный момент времени), n_{01} – начальная концентрация диффузанта в тонком слое и h – толщина слоя. Пусть n_{02} – начальная абсолютная концентрация растворителя до диффузии (в слое) и $n_2(x, t)$ – в объеме образца после диффузии. Отметим здесь, что n_{01} и n_{02} легко рассчитываются по формулам:

$$n_{01} = \rho_1 N_A / M_1 \text{ и } n_{02} = \rho_2 N_A / M_2,$$

где ρ_1 , ρ_2 , M_1 , M_2 – плотности и молярные массы диффузанта и растворителя, соответственно, N_A – число Авогадро.

Так как по условию слой диффузанта очень тонкий, то его концентрация в любой точке x образца после диффузии мала, то есть $n_1(x, t) \ll n_2(x, t) \cong n_{02}$. Относительная концентрация диффузанта в произвольной точке x диффузионной зоны имеет вид:

$$\begin{aligned} c_1(x, t) &= n_1(x, t) / [n_1(x, t) + n_2(x, t)] \cong \\ &\cong n_{01} h / n_{02} (\pi D t)^{-1/2} \exp(-x^2 / 4 D t). \end{aligned} \quad (6.8)$$

Введем в рассмотрение поверхностную концентрацию диффузанта c_{1s} , т.е. концентрацию на поверхности образца при $x = 0$. Тогда из (6.8), получим

$$c_{1s} = c_1(0, t) = n_{01} h / [n_{02} (\pi D t)^{1/2}], \quad (6.9)$$

откуда

$$D = (\pi t)^{-1} h^2 (v_2 / v_1)^2 / c_{1s}^2. \quad (6.10)$$

где v_1 и v_2 – атомные объемы диффузанта и растворителя, соответственно (легко рассчитываются или приведены, например, в [5]). Множитель $v_2 / v_1 = n_{01} / n_{02}$ может стать существенным, когда размеры атомов компонентов значительно отличаются друг от друга. Выражение (6.10) позволяет по заданным в эксперименте величинам h , t и измеренному значению c_{1s} рассчитать КД, который имеет смысл коэффициента объемной диффузии компонента.

Обычно диффузионный образец подвергают серии отжигов, после каждого из которых по формуле (6.10) рассчитывают КД.

Измерение КД при разных температурах можно проводить на одном и том же образце. Для этого образец сначала подвергается диффузионному отжигу при температуре T_1 , которой соответствует КД D_1 , в течение интервала времени t_1 ; затем опыт продолжается при температуре T_2 в течение интервала времени t_2 . Требуется найти КД D_2 при температуре T_2 . Если предположить, что распределение концентрации диффундирующего вещества в образце после первого отжига описывается уравнением

$$c_1'(x, t_1) = v_2 / v_1 h (\pi D_1 t_1)^{-1/2} \exp[-x^2 / (4 D_1 t_1)],$$

то соответствующее распределение после второго отжига, найденное из решения второго уравнения Фика, имеет вид

$$c_1''(x, t_1 + t_2) = v_2 / v_1 h [\pi(D_1 t_1 + D_2 t_2)]^{-1/2} \exp[-x^2 / 4(D_1 t_1 + D_2 t_2)].$$

Тогда для поверхностной концентрации после второго отжига имеем:

$$c_{2s} = c_1''(0, t_1 + t_2) = v_2 / v_1 h [\pi(D_1 t_1 + D_2 t_2)]^{-1/2}. \quad (6.11)$$

Из формулы (6.11), зная поверхностные концентрации после первого

$$c_{1s} = c_1'(0, t_1) = v_2 / v_1 h (\pi D_1 t_1)^{-1/2}$$

и второго отжиге c_{2s} , можно найти

$$D_2 = (\pi t_2)^{-1} h^2 (v_2 / v_1)^2 (c_{2s}^{-2} - c_{1s}^{-2}). \quad (6.12)$$

Формулу (6.12) можно обобщить на случай вычисления КД после любого отжига. Пусть известны соответствующие значения поверхностной концентрации диффундирующего вещества c_{m-1} и c_m в начале и конце m -го диффузионного отжига. Тогда:

$$D_m = (\pi t_m)^{-1} h^2 (v_2 / v_1)^2 (c_m^{-2} - c_{m-1}^{-2}). \quad (6.13)$$

Рассмотрим теперь, как методами рентгеноструктурного анализа по изменениям формы дифракционной линии образца после диффузии можно определить поверхностную концентрацию диффундирующего вещества и корректно, пользуясь данными эксперимента и формулами (6.10, 6.12, 6.13), рассчитать КД.

6.4.2. Измерение поверхностной концентрации диффузанта рентгенографическим методом

Получим сначала формулы для расчета концентрации компонента в объеме кристаллической решетки однородного по составу твердого раствора (сплава), а затем укажем способы их применения для измерения поверхностной концентрации диффундирующего вещества при диффузии из тонкого слоя.

Из (6.7) абсолютное изменение параметра решетки сплава равно:

$$a = a_0 + bc,$$

а относительное –

$$\Delta a/a_0 = bc/a_0.$$

Для твердых растворов с кубической решеткой [7]

$$\Delta a/a_0 = \Delta d/d_0,$$

где $\Delta d = d - d_0$ – изменение межплоскостного расстояния d семейства атомных плоскостей с индексами (h, k, l) вызванное наличием растворенного компонента с концентрацией c по отношению к межплоскостному расстоянию d_0 чистого растворителя с теми же индексами. В случае более сложных структур расчет незначительно усложняется. Так как, согласно уравнению Вульфа–Брэггов [7],

$$\Delta d/d = -\text{ctg} \vartheta \Delta \vartheta, \quad (6.14)$$

то концентрация примеси в растворе равна

$$c = -a_0/b \text{ctg} \vartheta \Delta \vartheta = q \Delta \vartheta, \quad (6.15)$$

где

$$q = -a_0/b \text{ctg} \vartheta.$$

Полученная формула позволяет по угловому сдвигу $\Delta \vartheta = \vartheta - \vartheta_0$ выбранной характеристической рентгеновской дифракционной линии сплава с углом отражения ϑ относительно той же линии чистого растворителя с углом отражения ϑ_0 определять концентрацию растворенного компонента. Формула эффективна для экспериментального измерения концентрации диффузанта при традиционной дифрактометрической схеме рентгеноъемки. Однако более точной оказывается методика с использованием стандартной рентгеновской камеры РКЭ, в которой предусмотрена возможность рентгеноъемки при больших, чем в стандартных дифрактометрах, углах отражения и расстояниях образец– пленка. Расстояние l между координатой максимума дифракционной линии и осью первичного пучка рентгеновских лучей на рентге-

нограмме в этой камере связано с углом отражения соотношением (см. рис. 6.2)

$$l = g \operatorname{tg}(\pi - 2\theta),$$

где g – расстояние образец–пленка. В этом случае

$$\Delta l = -2g / \cos^2(\pi - 2\theta) \Delta\theta. \quad (6.16)$$

Из выражений (6.15) и (6.16) получается

$$c = k\Delta l, \quad (6.17)$$

где

$$k = a_0 \cos^2(\pi - 2\theta) / (2bg \operatorname{tg} \theta).$$

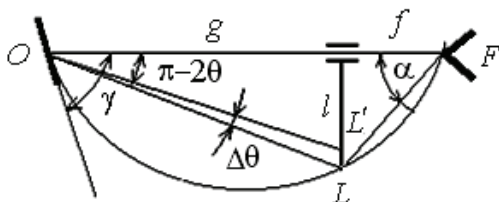


Рис. 6.2. Геометрия рентгено съемки образцов в камере РКЭ: F – фокус трубки; O – образец; L – фокусируемая линия; γ – угол фокусировки поверхности образца

Константу Вегарда b для многих диффузионных пар можно вычислить по данным справочника [8].

Измерив по дифрактограммам или микрофотометрическим кривым рентгенограмм сдвиг дифракционной линии (а при малых временах диффузии – сдвиг края линии) образца относительно линии чистого растворителя, по формулам (6.15) или (6.17) рассчитывается концентрация диффундирующего вещества на поверхности образца, а далее по формулам (6.10) или (6.13) – КД по объему зерен.

В отличие от ранее существовавших методик, при такой методике измерение концентрации ведется непосредственно на поверхности образца. Необходимый размер зерна растворителя должен удовлетворять следующему критерию [9, 10]: он берется

больше некоторого «критического», при котором ЗГД не оказывает заметного влияния на измеряемый КД:

$$d_{кр} \geq 12(D_v t)^{1/2}$$

при дифрактометрической схеме измерений и

$$d_{кр} \geq 20(D_v t)^{1/2}$$

для фотометрического способа регистрации излучения, соответственно.

В рассмотренном случае рентгенографических измерений применение полученных формул осложняется наличием: а) естественной ширины характеристических дифракционных рентгеновских линий и б) градиента концентрации диффундирующего вещества в отражающем лучи слое образца. Оба фактора приводят к размытию дифракционных линий в полосы интенсивности и к затруднениям в установлении достоверной количественной связи между смещением линии и соответствующему ему значению поверхностной концентрации.

В работах [6, 9] разработаны алгоритм и программы построения формы линии диффузионного образца на различных стадиях отжига в кинематическом приближении рассеяния рентгеновских лучей, которые позволяют проследить за изменениями профиля рентгеновской линии (ПРЛ) диффузионного образца на любой стадии диффузионного отжига и контролировать условия, при которых измерения корректны. Алгоритм построения формы рентгеновской линии следующий.

Если диффузионный образец мысленно разбить на тонкие слои, в пределах которых концентрация меняется на одну и ту же малую величину, то суммированием отражений рентгеновских лучей от этих слоев можно построить профиль дифракционной линии образца. Интенсивность отражения от конкретного слоя определяется его толщиной и глубиной залегания, а положение на рентгенограмме – его средней концентрацией. Такие расчеты были проведены для различных глубин диффузии, и были установлены условия, при которых поверхностная концентрация диффузанта в образце определяется с максимальной точностью. В частности, для получения максимальной точности измерения рекомендуется вести при таких режимах диффузии, когда гради-

ент концентрации в поверхностном слое, равном глубине проникновения рентгеновских лучей h_{μ} ($h_{\mu} \cong \mu^{-1}$, где μ – линейный коэффициент поглощения рентгеновских лучей в материале растворителя) будет мал; концентрация диффузанта в этом случае одинакова всей глубине отражающего слоя материала, близка к значению концентрации на поверхности образца и по величине достаточна для точного измерения. Поэтому результирующая линия образца после диффузии близка по форме к линии чистого растворителя и смещена относительно нее на расстояние Δl (или $\Delta \theta$), соответствующее сплаву поверхностной концентрации.

Предполагаемый характер изменения формы рентгеновской линии образца с длительностью отжига подтвердился экспериментально. На рис. 6.3 приведены микрофотометрические кривые рентгенограмм диффузионного образца (диффузия Be в Cu) на различных стадиях отжига (диффузия Be в Cu).

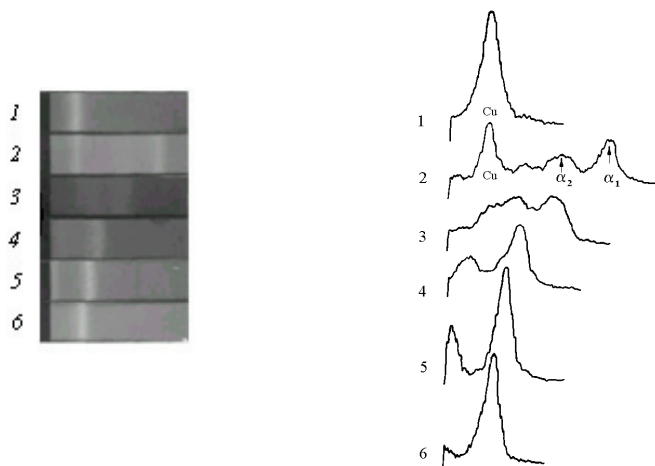


Рис. 6.3. Рентгенограммы и их микрофотометрические кривые (справа) диффузионного образца (диффузия Be в Cu) на различных стадиях отжига

Сравнение экспериментальных и расчетных ПРЛ показывает, что характер их временного изменения одинаков. Очевидно, что описанные расчеты удобно проводить на ЭВМ.

Из построенных кривых видно, что при малых временах диффузионного отжига, когда в диффузионной зоне существует значительный градиент концентрации, линия размывается в одну сторону. Направление размытия рентгеновской линии зависит от относительных размеров атомов растворителя и диффундирующего вещества. Край размытой линии получается достаточно резким ввиду того, что градиент концентрации на поверхности образца близок к нулю.

Характер изменения теоретических и экспериментальных кривых формы линий одинаков, что позволило установить связь формы линий с концентрационным распределением и измеряемым КД.

6.4.3. Точность и границы применимости рентгенографических измерений параметров объемной диффузии

В общем случае точность результатов, получаемых описанной методикой, определяется следующими факторами:

- 1) она тем выше, чем более различаются размеры атомов компонентов, так как при этом происходят большие изменения параметра решетки при растворении диффундирующего вещества;
- 2) она повышается с приближением угла отражения ϑ к 90° , так как при этом получается наибольшее смещение дифракционной линии при одном и том же изменении параметра решетки (см. (6.14));
- 3) точность можно повысить оптимальным выбором длины волны рентгеновского излучения, так как с увеличением длины волны усиливается поглощение в образце и уменьшается толщина поверхностного слоя, участвующего в отражении рентгеновских лучей.

Относительная ошибка отдельного измерения в определении коэффициента объемной диффузии, обусловленная неточностью измерения отдельных параметров, в зависимости от типа диффузионной пары обычно колеблется в интервале 10–30%. Однако благодаря тому, что методика измерений сравнительно проста и позволяет проводить многократные измерения на одном и том же образце, точность средних значений КД может быть существенно

повышена путем увеличения числа измерений. В выполненных измерениях она составляла ~5–10 %.

Данная методика была апробирована на элементах, объемная диффузия некоторых из которых исследована другими независимыми методами. Удовлетворительное совпадение данных свидетельствует о достоверности получаемых результатов [9]. С помощью рентгенографической методики впервые получен ряд новых данных по объемной диффузии ранее не изучавшихся химических элементов в металлических растворителях.

6.5. Измерение параметров зернограничной гетеродиффузии в поликристаллах

Рентгенографическая методика определения КД по ГЗ D_{gb} основана на измерении временной зависимости спада интенсивности дифракционной рентгеновской линии сплава, образовавшегося в удаленной от границ центральной части зерен на поверхности поликристаллического образца после диффузии (области типа BC на рис. 6.1). В этой части зерен влиянием границ на объемную диффузию можно пренебречь. Величина интенсивности рентгеновских лучей, отраженных от областей поверхности поликристалла, где прошла преимущественно объемная диффузией, пропорциональна их площади. К этой части поверхности зерен образца применимы все результаты и выводы предыдущего раздела, что позволяет использовать получаемую от них информацию для определения параметров объемной диффузии по сдвигу дифракционных линий.

Распределение концентрации диффузанта по глубине в областях поверхности образца типа AB и CD на рис. 6.1, которые прилегают к ГЗ, определяется, преимущественно, процессами зернограничной и объемной диффузии (поверхностная диффузия здесь не рассматривается вследствие ее незначительности). Эти процессы определяют величину площади их совместного действия на внешней поверхности образца и величину отражаемой ими интенсивности рентгеновских лучей. Схема изоконцентрационных контуров в срединном сечении соседних зерен приведена на рис. 6.1, *б*. Измерив экспериментально величину отношения интенсивностей отражения рентгеновских лучей от образца

до и после диффузии, пропорциональных площадям, где прошла, преимущественно, объемная диффузия, можно рассчитать параметр зернограничной диффузии aD_{gb} . Рассмотрим эту схему измерений подробнее.

6.5.1. Модель поликристалла и зернограничной диффузии

Образец рассматривается как массивный «полубесконечный» поликристаллический материал A с кубическим (или столбчатым) зерном квадратного сечения; со стороны наружных торцевых поверхностей зерен, лежащих в плоскости (x,z) в глубину зерен вдоль оси y из очень тонкого слоя диффундирует примесь B (см. рис. 6.4).

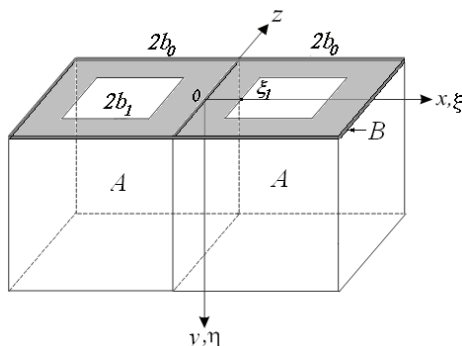


Рис. 6.4. Модель ЗГД в поликристалле

Форма сечения зерна, как показывает детальное рассмотрение, существенного значения не имеет, пока границы зерен можно считать плоскими. На основе модели ЗГД Судзуоки для диффузии из бесконечно тонкого слоя [11] в плоскую ГЗ можно найти изоконцентрационные контуры для тех значений концентрации, которые определяют преимущественную объемную диффузию. Соответствующую этим контурам площадь можно рассчитать по величине интенсивности отражения рентгеновских лучей.

Пусть размер ребра квадрата в сечении зерна равен $2b_0$ (рис. 6.4). В данной модели ГЗ – это плоские пластины толщиной $2a$, ограниченные плоскостями, лежащими при $x = \pm a$ ($a \ll 2b_0$), с

изотропными диффузионными свойствами, характеризующимися КД D_{gb} . Рассмотрим диффузию компонента B во внешнем слое зерен поликристалла при следующих условиях: а) размер зерен достаточно велик, так что взаимное влияние зернограничной диффузии на противоположных гранях каждого зерна отсутствует (так называемая кинетика B -типа [1]); б) коэффициенты объемной D_v и зернограничной D_{gb} диффузии не зависят от концентрации диффузанта, причем $D_{gb} \gg D_v$ в соответствии с моделью Судзуоки [1, 11]. В этом случае распределение концентрации диффузанта B после диффузии за промежуток времени t в сечении, перпендикулярном границе зерна (плоскость xOy), описывается уравнением:

$$c(x, y, t) = Q / (\pi D t)^{1/2} \exp(-\eta^2 / 4) + Q / (\pi D t)^{1/2} \int_1^{\Delta} [\eta^2 / (4\sigma) - 1/2] \exp[-\eta^2 / (4\sigma)] / \sigma^{3/2} \times \operatorname{erfc}\left\{ \sqrt{(\Delta - 1) / (\Delta - \sigma)} [\xi / 2 + (\sigma - 1) / (2\beta)] \right\} d\sigma = c_1(y, t) + c_2(x, y, t) \quad (6.18)$$

где $\xi = (x - a) / (D_v t)^{1/2}$, $\eta = y / (D_v t)^{1/2}$, $\Delta = D_{gb} / D_v$, $\beta = a(\Delta - 1) / (D_v t)^{1/2}$, a – полуширина межзеренной «границы Фишера» ($2a = 5 \cdot 10^{-8}$ см), Q – количество диффузанта на единице поверхности поликристалла; $\operatorname{erfc}(y) = 1 - \operatorname{erf}(y)$, где $\operatorname{erf}(y)$ означает функцию ошибок Гаусса:

$$\operatorname{erf}(y) = 2 / \pi^{1/2} \int_0^y e^{-x^2} dx. \quad (6.19)$$

Первое слагаемое $c_1(y, t)$ в (6.18) определяет вклад объемной диффузии, второе слагаемое $c_2(x, y, t)$ – вклад ЗГД. Кинетика диффузии B -типа означает, что выполняется условие [1]:

$$100a < (D_v t)^{1/2} < 2b/20.$$

Выделим на внешней поверхности каждого зерна ($y = 0$) область в виде квадрата с ребром $2b_1$, где вкладом ЗГД можно пре-

небрежь; обозначим через x_1 и соответствующую ей переменную на оси ξ в срединном сечения зерна

$$\xi_1 = \xi_1(\beta) = (x_1 - a)/(D_v t)^{1/2}, \quad (6.20)$$

в которой при $\eta = 0$ и $\xi > \xi_1$ $c_2/c_1 \leq 10^{-4}$ (рис. 6.4). Так как оси x и z эквивалентны, уравнение, аналогичное (6.18), может быть записано для ГЗ, параллельной оси z . Схема и модель изоконцентрационных контуров диффузии для $c_2/c_1 = const$ приведена на рис. 6.1, б.

Пусть рентгеновский пучок падает на образец под углом Вульфа–Брэггов ϑ_A и отражается под тем же углом (традиционная геометрия рентгено съемки с фокусировкой по Брэггу–Брентано). Предположим далее, что размер зерен больше глубины проникновения рентгеновских лучей, т.е.

$$2b_0 > 1/\mu_A, \quad (6.21)$$

где μ_A – линейный коэффициент ослабления рентгеновских лучей в материале зерна, и пучок рентгеновских лучей освещает участок поверхности площадью S , содержащий достаточно большое число зерен n , необходимых для формирования дебаевских дифракционных линий рентгеновских лучей. Выберем одну из дифракционных линий растворителя и установим связь между величиной ее интенсивности и параметрами диффузионного процесса. Как показано в ПРИЛОЖЕНИИ 6.1, эта связь имеет вид (П1.8), а параметр aD_{gb} рассчитывается в соответствии с (П1.10).

6.5.2. Методика измерений aD_{gb}

Предварительно по формуле (6.18) рассчитали с точностью 0,1% границу $\xi_1 = \xi_1(\beta)$ компонента A , для которой при $\eta = 0$ и $\xi > \xi_1$ $c_2/c_1 \leq 10^{-4}$, в области $0 \leq \xi \leq 6$ и в интервале значений $10^{-2} \leq \beta \leq 10^3$. При вычислениях принимали $2a = 5 \cdot 10^{-10}$ м, $\Delta = 10^4$ и 10^6 . Результаты расчета $\xi_1 = \xi_1(\beta)$ при $\Delta = 10^4$ (высокие температуры) и при 10^6 (низкие температуры) отличались не более чем на 0,04%, и в дальнейшем это различие не учитывали.

График зависимости $\xi_1 = \xi_1(\beta)$ приведен на рис. 6.5. Как видно из графика, $\xi_1(\beta)$ является медленно возрастающей функцией β , стремящейся при больших β к конечному пределу $\xi_1^m \cong 5,5$.

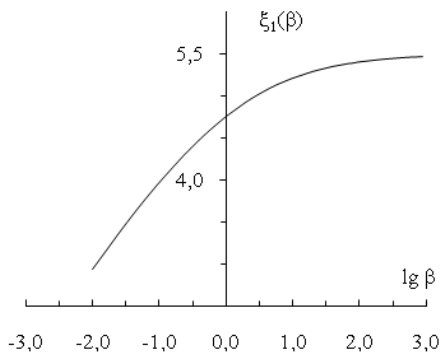


Рис. 6.5. Зависимость ξ_1 от параметра $\beta = a(\Delta-1)/(D_1t)^{1/2}$

Для проверки метода были измерены коэффициенты ЗГД по ГЗ Ni в Cu с величиной зерна 46 и 116 мкм при температуре 750 °C [10].

Объемная диффузия Ni в Cu исследовалась в работах [6, 12–14], ЗГД – в [15], причем в [6, 12, 13] и [15] измерения выполнены в перекрывающихся температурных интервалах (см. табл. 6.1). В табл. 6.1 приведены рассчитанные по температурным зависимостям КД их значения при температурах проверочных измерений.

Тонкие слои Ni толщиной 0,1–0,2 мкм наносили методом термического испарения в вакууме на предварительно отожженную при температуре 1000 °C в течение 2 ч электролитическую медную фольгу толщиной 50 и 200 мкм. Предварительный отжиг проводили с целью стабилизации структуры Cu и снятия внутренних напряжений. Величину зерна в Cu измеряли металлографическим методом с точностью ~10 %.

Диффузионные отжиги проводили при 750°C в динамическом вакууме $\sim 10^{-3}$ Па. Время диффузии изменяли от 60 до 180 мин. Изменений размеров зерен после диффузии не наблюдали.

Рентгено съемку диффузионных образцов вели в стандартной камере РКЭ в излучении $Co K_{\alpha}$. Использовали отражение лучей от плоскости (400) ($\vartheta = 82^{\circ}12'$). Поверхностная концентрация Ni в образцах после диффузии составляла 1–2 ат. %.

Т а б л и ц а 6 . 1 .

Литературные данные по объемной и зернограничной диффузии Ni в Cu

Вид диффузии	Лит. источник	Температурный интервал измерений, °C	$(D_v, D_{gb}) \cdot 10^{12}, \text{см}^2/\text{с}$		
			750 °C	800 °C	850 °C
Объемная диффузия	[13]	695–1061	2,74	10,01	33,1
	[12]	743–1076	2,27	8,31	26,9
	[14]	855–1055	2,51	9,00	28,8
Зерно-граничная диффузия $a = 2,5 \text{ \AA}$	[15]	676–850	$2,49 \cdot 10^6$	$4,50 \cdot 10^6$	$7,79 \cdot 10^6$

В табл. 6.2 приведены измеренные значения параметра γ и средние значения КД по ГЗ Ni в Cu в зависимости от размера зерна при температуре 750 °C. Каждое экспериментальное значение в табл. 6.2 получено усреднением 3–4 отдельных измерений КД; точность измерения среднего значения D_{gb} составляла ~30 %.

Полученные значения по порядку величины хорошо согласуются с литературными данными, что позволяет сделать вывод, что предложенный метод дает возможность правильно оценивать параметры ЗГД.

Точность метода определяется условиями эксперимента, точностью измерений и сведений об объемной диффузии и границах зерен. Анализ ошибок измерений показывает, что оптимальные условия осуществляются при $0,4 < \gamma < 0,8$. В общем случае оцененная точность определения параметра ЗГД составляет 20–60%.

Т а б л и ц а 6.2

Результаты экспериментальной проверки метода измерения D_{gb}

Условия эксперимента при 750 °С				
$d = 2b_0$, мкм	t , мин	γ	β	$D_{gb} \cdot 10^6$, см ² /с
46	140	0,433±0,004	100,69	1,5±0,5
116	180	0,716±0,006	107,15	1,8±0,6
$(D_v t)^{1/2}$, мкм	1,64			

Рассмотренный метод достаточно прост в использовании и имеет сравнительно широкую область применения, так как расчеты $\xi_1(\beta)$ проведены при таких значениях входящих в уравнение (6.18) параметров, которые охватывают практически все наиболее употребляемые условия диффузии.

6.6. Объемная диффузия в монокристаллах

Идеальным объектом для исследования объемной диффузии (измерения КД по объему кристалла) являются монокристаллы. В этом случае граничная диффузия полностью исключается из рассмотрения, и получаемая при этом информация имеет вполне определенный физический смысл и наибольшую научную ценность. В то же время проблема неразрушающего рентгеновского контроля технологических процессов диффузионного легирования монокристаллических изделий, например, монокристаллических полупроводниковых монокристаллов, лопаток двигателей или турбокомпрессоров, имеет важное практическое значение.

В основе рентгенографического измерения КД по объему монокристалла лежит та же схема, что и в случае поликристаллов. Плоская поверхность монокристалла, вырезанная по какой-либо кристаллографической плоскости, освещается рентгеновскими лучами с характеристическим спектром излучения и выводится в отражающее положение для характеристической линии с углом отражения в области $45^\circ < \vartheta_A < 90^\circ$ (геометрия рентгеносъемки по Иогансону (рис. 6.6)). Тогда на фоне лауэвского рефлекса возникают линии характеристического излучения, которые можно использовать для прецизионного измерения параметра решетки.

Последнее позволяет реализовать рассмотренную выше схему измерений и расчета КД (раздел 6.4): определение КД сводится к нахождению поверхностной концентрации диффузанта в монокристалле по смещению края или максимума дифракционной линии.



Рис. 6.6. Рентгенограмма монокристалла по Иогансону и схема строения лауэвского рефлекса: AB – направление падающего луча; BC – направление отраженного луча ($BC = R$); $DC = y$ – величина смещения линии на рентгенограмме

Легко показать, что при такой геометрии съемки связь между смещением дифракционной линии на рентгенограмме y и концентрацией диффузанта в образце имеет вид:

$$c_{1n} = a_0 \operatorname{ctg} \vartheta / (2bR)y,$$

где y – смещение дифракционной линии вследствие диффузии. КД рассчитывается по формуле, аналогичной формуле (6.10):

$$D = (\pi t)^{-1} h^2 (v_2/v_1)^2 / c_{1n}^2.$$

Характер изменения формы линий диффузионного монокристаллического образца со временем отжига подобен его изменениям на поликристаллах. В качестве примера на рис. 6.7 представлены рентгенограммы от монокристалла чистой Cu и рентгенограммы, полученные после диффузионных отжигов различной длительности в $\text{Fe } K_\alpha$ -излучении и (111)-плоскости Cu .

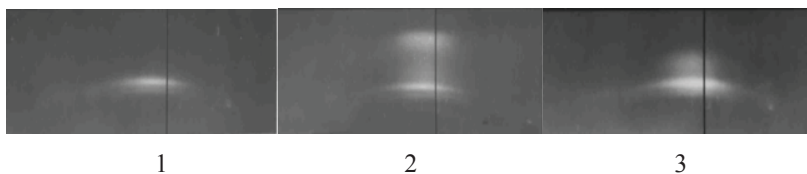


Рис. 6.7. Рентгенограммы монокристалла Cu с ориентацией [111], подвергнутого диффузионному насыщению из пленки Al толщиной 0,8 мкм после диффузионных отжига различной длительности при 700°C в Fe K_{α} -излучении: 1 – Cu $_{(111)}$ до диффузии; 2 – отжиг 40 мин; 3 – отжиг 4,0 ч

Большой научный и практический интерес представляет использование прецизионной монокристалльной техники и динамического приближения рассеяния рентгеновских лучей для изучения состава и структуры приповерхностных слоев монокристаллов, созданных диффузией, ионной имплантацией или какой-либо обработкой. Динамическая теория дает более высокую степень точности и разрешения эксперимента (по сравнению с кинематическим подходом), заключающегося в получении надежной информации о составе и структуре поверхности кристалла при толщинах от нескольких микрон до отдельных монослоев. Такого уровня разрешения позволяет достигнуть двухкристалльная и трехкристалльная рентгеновская спектрометрия [16, 17].

Для обоснования способов расчета КД по кривым дифракционного отражения (КДО) монокристаллических образцов выполнено численное моделирование формы дифракционной линии монокристаллического образца с профилем искажений, обусловленными диффузией примеси из мгновенного и постоянного источников в полубесконечное тело в динамическом приближении. Для этого решали уравнение Тапена [17] для кристалла с переменным параметром кристаллической решетки, обусловленного диффузией примеси, с учетом мозаичности кристалла.

Моделирование выполнено для конкретного случая диффузии Al в монокристаллы кремнистого Fe (Fe–1,94 ат.% Si) с ориентацией внешней поверхности среза в направлении [110]. Результаты моделирования КДО с помощью программы «KDO» для случая диффузии из мгновенного источника представлены на

рис. 6.8. На этом рисунке y_B – нормированная локальная угловая отстройка от брэгговского угла ϑ_0 [17].

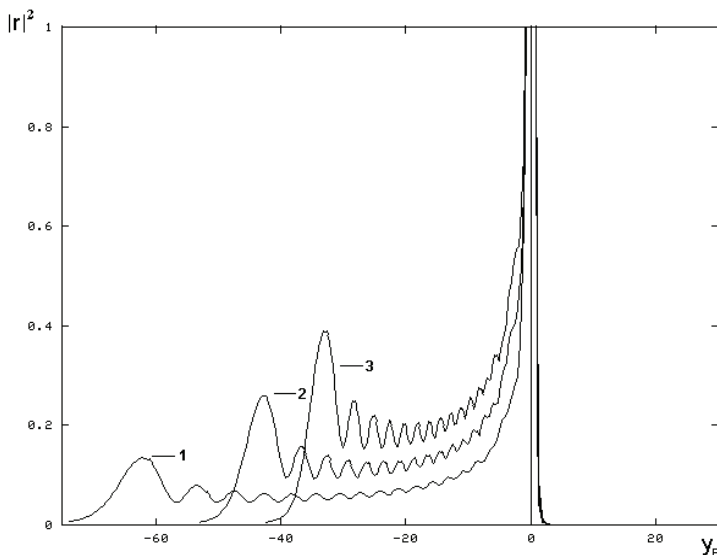


Рис. 6.8. Нормированные кривые физического уширения монокристалла кремнистого Fe после диффузии (без учета инструментального фактора): 1 – 5 ч; 2 – 7 ч; 3 – 10 ч

На рассчитанных КДО с разным временем диффузионного отжига можно наблюдать постепенное формирование четко выраженного максимума вблизи основной дифракционной линии кремнистого Fe, связанного с отражением от твердого раствора, образовавшегося в результате диффузии Al в монокристалл кремнистого Fe на поверхности образца. С ростом времени диффузии координата максимума смещается к координате линии растворителя в виду конечной мощности источника диффузии.

Для того, чтобы найденные КДО можно было сопоставить с экспериментальными дифрактограммами [18], необходимо, как уже это отмечалось выше, учесть инструментальный фактор, связанный с естественной шириной рентгеновских линий. Рентгено съемка монокристаллов Fe (эталоны) в монохроматизированном излучении $Co K_{\alpha 1}$ двухкристального рентгеновского спектромет-

ра показала, что линия имеет форму близкую к правильной с полушириной $\sim 1,13$ угл. мин. В результате свертки линии эталона и кривых физического уширения, рассчитанных с помощью компьютерной программы гармонического анализа ПРЛ, получили КДО рентгеновских линий от мозаичного монокристалла с искажениями, вызванными диффузией примеси из мгновенного источника заданной мощности (рис. 6.9).

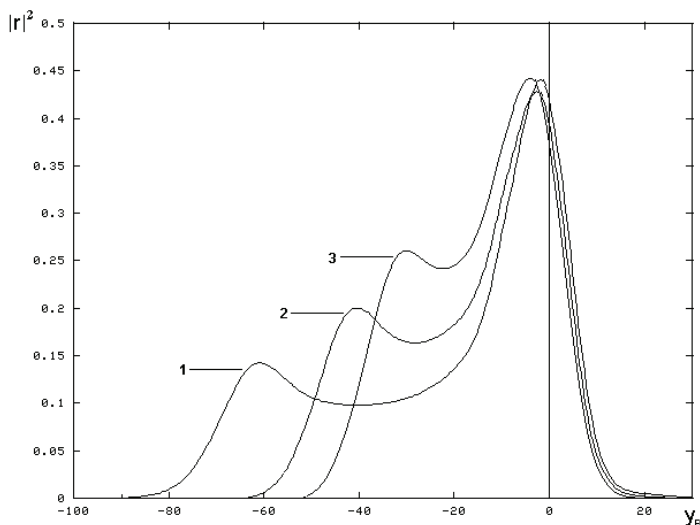


Рис. 6.9. Расчетные нормированные КДО мозаичного монокристалла кремнистого Fe с искажениями, вызванными диффузией Al, с учетом инструментального фактора: 1 – 5 ч; 2 – 7 ч; 3 – 10 ч

Программа дополнительно выполняет следующие действия:

1) определяет положение дифракционного максимума на КДО, соответствующего отражению от сплава с концентрацией, равной поверхностной $c_{\text{пов}}$;

2) вычисляет смещение дифракционного максимума относительно угла Вульфа–Брэгга ϑ_0 ;

3) по смещению дифракционного максимума КДО относительно линии чистого растворителя по формулам типа (6.12) программа рассчитывает КД примеси в мозаичном монокристалле.

В рассмотрение вводили также $D_{\text{ист.}}$ – КД Al в монокристалле кремнистого Fe, рассчитанный по смещению диффузионного пика на КДО с чисто физическим уширением; $D_{\text{эксп}}$ – КД Al в монокристалле кремнистого Fe, экспериментально измеренный в работе [18] по смещению дифракционного максимума; $\Delta D/D_{\text{ист.}} = |D_{\text{эксп}} - D_{\text{ист.}}|/D_{\text{ист.}}$ – погрешность эксперимента относительно истинного значения КД, полученного по КДО с чисто физическим уширением.

В эксперименте [18] диффузию вели из тонкой пленки Al толщиной 0,048 мкм, полученной термическим испарением в вакууме, в монокристаллы Fe с ориентацией внешней поверхности по плоскости (110) в вакууме $\sim 10^{-3}$ Па при температуре 680 °С в течение 1–10 ч. Рентгено съемку производили на двухкристальном рентгеновском спектрометре в $\text{Co } K_{\alpha 1}$ – излучении, конструкция которого аналогична [19], в брэгговской геометрии ($n, -n$). В качестве монохроматора использовали монокристалл Si с ориентацией [100] (отражение (400)).

Результаты расчетов, выполненные для времен диффузии 5, 7 и 10 часов, которые представлены на рис. 6.9, а экспериментальные КДО (кривые качания) [18] для тех же условий – на рис. 6.10.

Сравнение расчетных теоретических и экспериментальных кривых КДО показывает, что их изменение со временем отжига полностью идентично.

Из приведенных на рис. 6.10 данных эксперимента видно, что, начиная со времени диффузии 5 ч, вблизи основной дифракционной линии кремнистого Fe ($\vartheta_0 = 62,39^\circ$) постепенно формируется четко выраженный максимум от нарушенного диффузией поверхностного слоя. Природа максимума связана с отражением от твердого раствора (в данном случае – твердого раствора замещения Al на основе кремнистого Fe), образовавшегося в результате диффузии на поверхности образца с близким к нулю градиентом концентрации диффузанта. Высота максимума определяется толщиной слоя твердого раствора, которая увеличивается со временем отжига. Координата максимума при этом, очевидно, будет смещаться к координате максимума линии растворителя (ввиду конечной мощности источника диффузии). По величине этого смещения $\Delta\vartheta$ можно определить концентрацию диффузан-

та в поверхностном слое образца по формуле, аналогичной (6.11), а затем рассчитать КД по формуле (6.12).

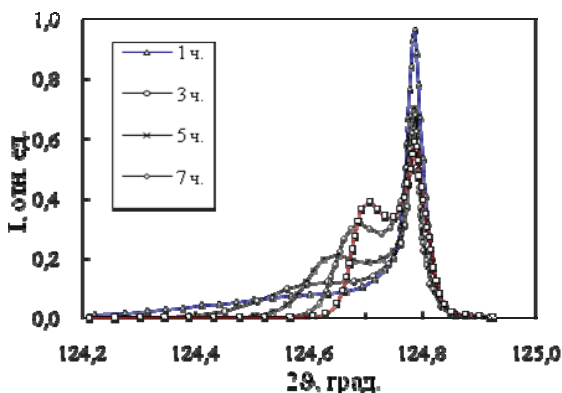


Рис. 6.10. Экспериментальные кривые качания образца после диффузии в течение 1 ч (1), 3 (2), 5 (3), 7 (4) и 10 (5) [18]

В табл. 6.3 представлены данные, по которым можно оценить точность измерения КД монокристалльной техникой.

Таблица 6.3

Результаты расчета КД Al из пленки толщиной 0,048 мкм в монокристаллы кремнистого [110] Fe

$t, \text{ ч}$	$D_{\text{эксп}}, \text{ м}^2/\text{с}$	$D_{\text{ист}}, \text{ м}^2/\text{с}$	$\Delta D'/D_{\text{ист}} \cdot 100\%$
5	$1,65 \cdot 10^{-16}$	$1,74 \cdot 10^{-16}$	5
7	$2,48 \cdot 10^{-16}$	$2,54 \cdot 10^{-16}$	2
10	$2,92 \cdot 10^{-16}$	$2,85 \cdot 10^{-16}$	3

Различие КД приблизительно одинаково и составляет 2–5% (см. табл. 6.3), что свидетельствует о высокой достигаемой точности по сравнению с точностью измерений на поликристаллах [6] или на монокристаллах при съемке на немонаохроматическом излучении.

Таким образом, численное моделирование КДО рентгеновских линий на различных этапах диффузионного отжига, расчеты КД по смещению максимумов на этих линиях и сопоставление полученных результатов с экспериментальными данными позволяет считать обобщение методики определения КД [6] в поликристаллах на мозаичные (блочные) монокристаллические металлы допустимым. Достигнутая при этом точность измерений при съемке на рентгеновском спектрометре приблизительно в 2-4 раза выше, чем на поликристаллах. В более совершенных монокристаллах (например, типа бездислокационного кремния), где роль мозаичности минимальна, и следовательно, влияние инструментального фактора будет меньшим, измерения можно выполнять с большей точностью.

Изучение полученных КДО при различных условиях показали, что роль инструментального фактора при малых толщинах источника диффузии и при больших временах диффузии (малых смещениях дифракционных линий) возрастает, приводя к менее точным значениям КД. При таких режимах измерения КД рекомендуется производить только по КДО для чисто физического уширения, которые можно выделить из экспериментальной по известной форме инструментальной линии эталона.

К достоинствам рассматриваемой методики следует отнести высокую чувствительность, на два порядка превышающую чувствительность традиционных рентгеновских методик и способность вести измерения при малых глубинах диффузии до ~1 мкм. Она не требует разрушения образца и может быть особенно полезна в случаях, когда диффузант не имеет изотопов с необходимыми характеристиками излучения.

6.7. Объемная и межчастичная диффузия в спекаемых порошковых смесях

Спекание (или гомогенизация) порошковых материалов, является неотъемлемой стадией технологии порошковой металлургии. Эта технология на определенных этапах включает себя диффузионные процессы, знание и описание которых необходимо для обеспечения высокого качества изделий. В данном разделе рассматриваются рентгенографические методы измерения коэф-

фициентов объемной [20] и межчастичной (аналог КД по ГЗ в поликристаллах) гетеродиффузии при спекании разнородных порошковых металлических смесей.

В основе обоих методов лежит количественная взаимосвязь между высотами максимумов интенсивностей характеристических рентгеновских линий чистых компонентов порошковой смеси с характеристиками спекаемых порошков, режимами диффузии и величинами КД. Эта связь может быть установлена на основе учета временных изменений соотношения площадей, занятых чистыми компонентами на поверхности образца и интенсивностями отражения от них рентгеновских лучей вследствие протекания диффузионных процессов в контактных зонах частиц порошков. Рассмотрим основные способы расчета КД по объему частиц и по межчастичным прослойкам в порошковых спеках.

6.7.1. Измерение коэффициента объемной гетеродиффузии в порошковых спеках

Пусть образец получен прессованием порошковых смесей из двух компонентов A и B (рассматриваются чистые или технически чистые металлы). Математическое описание диффузионных процессов в смесях порошков осложняется трудностями задания граничных условий, адекватно отражающих реальное геометрическое расположение частиц порошков. Выберем за единичный структурный элемент внешней плоской поверхности порошковый образец в виде квадрата $KLMN$, представленного на рис. 6.11. Согласно этой модели, частицы компонента A имеют форму куба с ребром L_0 , а частицы компонента B "обволакивают" частицы A прослойками толщиной l_0 . Такая геометрическая модель легко реализуется на практике. Она предполагает, что размеры частиц компонента A больше размеров частиц компонента B или соизмеримы с ними. Как это отмечалось выше, принятая кубическая модель частиц не ограничивает общности приводимых ниже рассуждений.

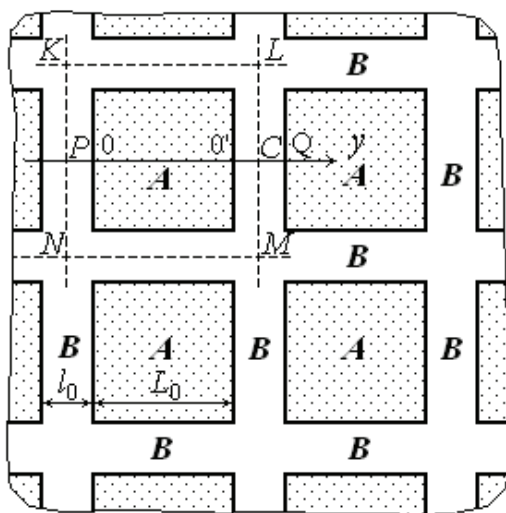


Рис. 6.11. Геометрическая модель части внешней поверхности порошкового образца ($KLMN$ – единичный структурный элемент): L_0 – размер частиц компонента A ; l_0 – толщина прослоек компонента B

Предположим, что размер частиц компонента A больше глубины проникновения рентгеновских лучей, т. е.

$$L_0 > 1/\mu_A, \quad (6.22)$$

где μ_A – линейный коэффициент ослабления рентгеновских лучей в компоненте A . На поверхность порошкового образца падает пучок рентгеновских лучей и освещает ее участок площадью S , содержащий достаточно большое число элементов типа $KLMN$, необходимое для формирования дебаевских дифракционных линий. Выберем одну из дифракционных линий компонента A и установим связь между величиной ее интенсивности и параметрами диффузионного процесса. Основные математические выкладки принятой модели диффузии в спеченном порошковом образце приведены в ПРИЛОЖЕНИИ 6.2.

Формула (П2.14) позволяет по экспериментально измеренному параметру $\gamma(t) = I_{mA}(t)/I_{mA}^0$, среднему размеру частиц L_0 компонента A , времени спекания t и параметру z рассчитать КД D_{BA} компонента B в A .

Для измерения КД D_{AB} компонента A в B необходимо, очевидно, изучать изменения интенсивности рентгеновских линий компонента B и определить для этого случая соответствующие значения параметров L_0 , z и т. д. Необходимо иметь в виду, что в этом случае $l_0 < L_0$ результаты измерения КД D_{AB} могут быть искажены влиянием диффузии по межчастичным границам. Более подробно эта ситуация и способы исключения этого влияния рассмотрены ниже в разделе 6.7.2. При $d \ll L_0$, где d – размер частиц компонента B , под l_0 следует понимать расчетную эффективную ширину прослойки компонента B , характеризуемую эффективным коэффициентом массопереноса D_{AB} .

По своему физическому смыслу измеряемый настоящим способом КД представляет собой эффективный коэффициент объемной диффузии компонента B в A на уровне концентраций $N_B \geq N_B^{\text{нп}}$. Если N_B порядка 1–5 ат.%, то концентрационная зависимость D_{BA} обычно проявляется слабо, поэтому ей можно пренебречь.

Поскольку для измерений КД данным способом достаточно измерять только высоту максимумов интенсивностей рентгеновских линий компонентов, а не следить за полными изменениями их формы, то это существенно упрощает методику эксперимента.

В случае ограниченной растворимости компонентов порошковой смеси друг в друге, например, B в A , необходимым условием применимости данного способа измерения КД D_{BA} является следующее требование: в области концентраций $N_B^{\text{нп}} < N_B < N_B^s$, где N_B^s – предел растворимости компонента B в A при температуре спекания, смещение рентгеновской линии компонента A , вызванное диффузией в него компонента B , должно превышать $\Delta\vartheta^{\text{нп}}$, то есть

$$\Delta\vartheta^{\text{нп}} < -b_A N_B / (a_A \text{ctg} \vartheta_A).$$

Очевидно, что параметр z в этом случае рассчитывается из формулы (граничные условия диффузии соответствуют диффузии из постоянного источника [2]):

$$\operatorname{erf}(z) = 1 - N_B^{\text{np}} / N_B^0,$$

где N_B^{np} по-прежнему определяется из (П2.11) по заданному ΔS^{np} .

В качестве примера конкретного применения рассмотренной рентгенографической методики измерения коэффициентов гетеродиффузии [20] можно привести работу [21], в которой измерения КД $D_{\text{Ni} \rightarrow \text{Cu}}$ и $D_{\text{Cu} \rightarrow \text{Ni}}$ системе Cu–Ni (с размером частиц 70–80 мкм). Измерения выполнены в интервалах температур 800–1050 °C и времен диффузии от 0,5 до 12 час. Значения параметров диффузии (КД, энергии активации), найденные рентгенографическим методом, близки к значениям, известным в литературе для порошковых систем.

Рассмотренная выше рентгенографическая методика измерения коэффициента объемной диффузии в порошковых смесях оптимальна по точности при выполнении условий соизмеримости глубины диффузии $L_D \cong (D_{BA}t)^{1/2}$, размеров частиц L_0 или толщин прослоек l_0 компонентов порошковой смеси

$$(D_{BA}t)^{1/2} \leq l_0 \sim L_0, \quad (6.23)$$

а также условия (6.22) означающих, что анализ диффузии осуществляется в одном поверхностном монослое порошковых частиц.

Точность измерения КД в порошковых спеках составляет ~30 %, что соответствует уровню точности существующих методов измерения КД в порошковых материалах. Благодаря простоте измерений, она может быть существенно повышена путем увеличения числа измерений. Диапазон значений КД, которые можно измерить предложенным методом, лежит в интервале от 10^{-19} до 10^{-12} м²/с. Метод может быть также использован для контроля степени гомогенизации спекаемых порошков, состояния поверхности частиц и однородности перемешивания прессованных порошковых смесей. Он не имеет принципиальных ограничений для использования при спекании порошковых сплавов, поскольку данные о концентрационной зависимости параметров решетки порошковых сплавов могут быть легко получены по эталонным

плавкам порошковых сплавов с известным составом. Преимуществом метода в отличие от существующих является малость требуемых глубин диффузии: 1-10 мкм вместо 50-200 мкм (методом послойной засыпки [22]).

6.7.2. Рентгенографическое измерение коэффициента межчастичной диффузии D_{pb}

Анализ литературных данных показывает, что методы измерения КД по межчастичным прослойкам (сочленениям) в прессованных порошковых материалах не разработаны. В то же время очевидно, что диффузионные процессы этого типа в порошковых материалах, наряду с объемными, играют большую роль в формировании их физических и технологических свойств. Не разработана также и терминология этой области физики твердого тела. Предлагается, по аналогии с ЗГД в поликристаллах, ввести более приемлемый термин «межчастичной» диффузии в порошковых материалах, поскольку: 1) порошковые образцы состоят из частиц и областей раздела между ними; 2) речь идет об особом виде диффузии – диффузии по межчастичным прослойкам и ее количественной характеристике – коэффициенте межчастичной диффузии (КМД). В данном разделе излагается рентгенографическая методика измерения КМД D_{pb} в прессованных спеченных порошковых материалах [23]. Рассмотрим общую схему измерений.

Пусть образец получен прессованием порошковых смесей из двух компонентов A и B (чистые металлы), а его геометрическая модель как и прежде имеет вид, приведенный на рис. 6.11. Введем d – средний размер частиц компонента B и «эффективную» толщину прослоек компонента B , которую можно определить как

$$l_0 = (V_{KLMN} - V_{L_0}) / S_3, \quad (6.24)$$

где V_{KLMN} и V_{L_0} – объемы куба структурного элемента $KLMN$ с ребром $L_0 + l_0$ и компонента A в виде куба с ребром L_0 соответственно, S_3 – площадь боковой поверхности кубической частицы с ребром $L_0 + l_0$. Рассмотрим два частных случая порошковых смесей:

1) размеры частиц компонентов A и B соизмеримы и больше глубины диффузии B в A (рис. 2.12 а), то есть

$$(D_{BA}t)^{1/2} < d \sim L_0; \quad (6.25a)$$

2) размеры d частиц компонента B меньше размеров частиц компонента A и соизмеримы с глубиной диффузии A в B (рис. 6.12, б), то есть

$$(D_{BA}t)^{1/2} \sim d < L_0. \quad (6.25б)$$

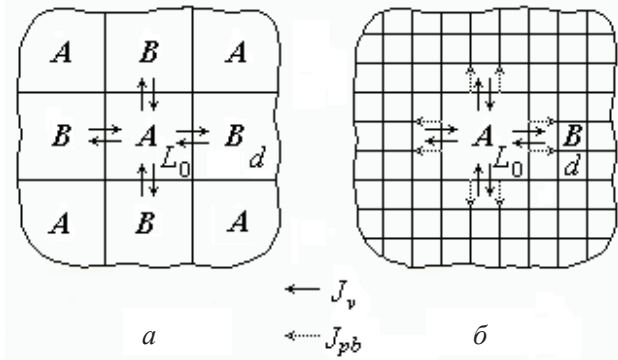


Рис. 6.12. Схемы диффузионных потоков в порошковых образцах с различным соотношением размеров частиц d и L_0 компонентов B и A : $a - (D_{BA}t)^{1/2} < d \sim L_0$; $б - (D_{BA}t)^{1/2} \sim d < L_0$; J_v – объемные потоки ; J_{pb} – межчастичные потоки

В первом случае влиянием межчастичных границ на результат измерения КД по объему частиц можно пренебречь, и рассчитанный рассмотренной выше методикой КД [20] будет представлять собой эффективный коэффициент объемной диффузии D_{AB} . Во втором случае влияние межчастичных границ существенно, так как компонент A диффундирует не только по объему частиц компонента B , но и проникает по межчастичным прослойкам B с отличной от объема скоростью (с КМД D_{pb}) и после этого проникает в объем частиц компонента B (с КД D_v). Поэтому здесь играют роль как объемные потоки J_v компонента A по объему частиц компонента B (как в случае 1), так и его потоки J_{pb} по межчастичным поверхностям раздела частиц компонента B . Наблю-

дая временное изменение интенсивностей линий «чистого» компонента B на дифрактограммах, зависящее от объемных и межчастичных диффузионных потоков, и, сопоставляя их для случаев 1 и 2, можно определить параметр межчастичной диффузии δD_{pb} , а затем, измерив его температурную зависимость – предэкспоненциальный множитель D_{0pb} и энергию активации Q_{pb} межчастичной диффузии. Основы математической модели диффузии в спеченном порошковом образце приведены в ПРИЛОЖЕНИИ 6.3. Здесь ограничимся конечной формулой, по которой можно рассчитать параметр δD_{pb} :

$$\delta D_b = \left[\frac{y_v^{np} d - (1 - \gamma) d S_B^0 / P_A}{2^{1/2} (\pi t / D_{AB})^{1/4} (M + Int)} \right]^2, \quad (6.26)$$

где

$$M = d / 2 \ln(N_A^{np} / N_A^s); \quad Int = - \int_0^{d/2} \ln \operatorname{erfc} [(z - \delta/2) / (2\sqrt{D_{AB}t})] dz. \quad (6.27)$$

Для апробации рентгенографической методики измерений δD_{pb} была выбрана диффузионная пара $Al(A)-Cu(B)$, которая имеет весьма “удобные” для данного случая свойства сплавов: постоянная Вегарда для сплавов Al на основе Cu имеет относительно большую величину равную $b_{Cu} = 2,46 \cdot 10^{-3} \text{ \AA/ат.}\%$ [8]; при съемке в $Co K_\alpha$ -излучении угол отражения Вульфа–Брэгга для плоскости (222) составляет $\vartheta_{Cu} = 59^\circ 06'$; предельная растворимость Al в Cu – $N_{Al}^s = 19,6 \text{ ат.}\%$ (при $\sim 565^\circ C$) [25]. В то же время в этой системе реализуется весьма малая обратная растворимость Cu в Al , составляющая при температурах $400-500^\circ C$ $N_{Cu}^s \sim 0,5-2,5 \text{ ат.}\%$, что позволяет рассматривать диффузию происходящей преимущественно в «одну сторону» (постоянный источник), а варьирование размера частиц Cu дает возможность разделять и изучать различные виды диффузии (объемную и межчастичную) в данной системе.

Порошки Al и Cu просеивали через дифференциальные сита и выделяли фракции в интервале $75-300 \text{ мкм}$. Далее с помощью

металлографического микроскопа изучали форму частиц и проводили их металлографический анализ. Установлено, что среднее значение диаметра Al частиц, определенное по гистограмме 50 частиц, равно $L_0 \cong (207 \pm 5)$ мкм. В работе использовали порошки Cu с разным размером частиц: $d \cong (75 \pm 2)$ мкм («мелкие» частицы) и (192 ± 5) мкм («крупные» частицы). В связи с этим приготавливали порошковые смеси двух составов: 1) эквиобъемный состав 1 смеси – Al–Cu (59 ат.%) для образцов с крупными Al и Cu частицами (образцы с номерами 1, 3, 6, 9) и 2) состав 2 Al–Cu (80,7 ат.%) для образцов с крупными (с номерами 4, 7, 10) и мелкими Cu частицами (образцы с номерами 2, 5, 8, 11). Образцы состава 1 использовали для определения коэффициентов объемной диффузии Al в Cu, образцы состава 2 – для определения параметров объемной и межчастичной диффузии Al в Cu.

Образцы прессовали в форме дисков диаметром 9,5 мм и толщиной 1,0 мм, которые в дальнейшем использовали для измерения КД. Давление прессования составляло 570 МПа.

После прессования образцы подвергали отжигу в вакууме ($\sim 10^{-2}$ Па) при температуре 400 °С в течение 15 мин для снятия напряжений и придания им механической прочности. Для обеспечения максимальной адекватности геометрической модели порошкового тела его реальной структуре, а также для обеспечения требований к качеству поверхности материала, с поверхности образцов с мелким размером частиц Cu механической шлифовкой был удален слой материала толщиной ~ 75 мкм, что позволило удалить слой Cu-частиц, напесованный на крупные частицы Al, и «обнажить замурованные» медью частицы Al на поверхности образца. Толщину слоя оценивали по средневзвешенной плотности порошковой смеси. После этого образцы вновь подвергали отжигу для снятия напряжений при температуре 400 °С в том же вакууме в течение 10 минут.

Диффузионные отжиги выполнены при температурах 400, 450, 500 и 550 °С, время диффузии изменялось от 40 мин до 3 ч. Рентгеносьемку образцов вели на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 в $Co K_{\alpha}$ -излучении. Образцы устанавливали в кювете, обеспечивающей фиксацию рентгеносьемки одного и того же участка образца на всех стадиях эксперимента [20]. До и после

каждого отжига с лицевой поверхности каждого образца записывали дифрактограммы бездублетной $(311)_\beta$ -линии Cu с $\vartheta_{Cu} = 48^\circ 00'$, дублетной $(222)_\alpha$ -линии Cu с $\vartheta_{Cu} = 59^\circ 06'$ и дублетной $(311)_\alpha$ -линии Al с $\vartheta_{Al} = 47^\circ 09'$. Для расчетов КД использовали синглетную $(311)_\beta$ -линию Cu, которая имеет правильную симметричную форму, а остальные линии – для качественного контроля интенсивности и процессов спекания. Для усреднения дифракционной картины задавали вращение образца вокруг оси, перпендикулярной облучаемой поверхности. По результатам рентгеносъемки на дифрактограммах определяли высоту дифракционных максимумов Cu до $I_m^0(t)$ и после $I_m(t)$ спекания, вычисляли параметр $\gamma = I_m(t)/I_m^0$. Параметр γ изменялся в пределах от 0,57 до 0,92. Коэффициент объемной диффузии Al в Cu по формулам:

$$D_{Al \rightarrow Cu} = d^2(1 - \gamma^{1/2})^2 / (16tz^2) \quad (6.28)$$

для образцов с эквиобъемным составом 1 и

$$D_{Al \rightarrow Cu} = l_0^2(1 - \gamma^{1/2})^2 / (16tz^2) \quad (6.29)$$

для образцов с составом 2. Здесь z – параметр, определяемый по формулам (П2.9–П2.11); d – размер частиц Cu; l_0 – эффективная толщина прослойки частиц Cu, которая связана с исходным составом порошковой смеси и может быть найдена из очевидного соотношения

$$c_{Cu}^{rec} = L_0^3 \rho_{Cu} / \{[(L_0 + l_0)^3 - L_0^3] \rho_{Al} + L_0^3 \rho_{Cu}\}$$

и равная $l_0 = 249,8$ мкм.

Параметр N_{Al}^{np} для диффузии Al в Cu и $\vartheta_{Cu} = 48,0^\circ$ равен

$$N_A^{np} = -a_{Cu} \operatorname{ctg} \vartheta_{Cu} \Delta \vartheta^{np} / b_{Cu} = 11,55 \text{ ат.}\%$$

где принято $\Delta \vartheta^{np} = 0,1^\circ / 2 = 8,73 \cdot 10^{-4}$ рад (дифрактометр ДРОН-2).

Как уже отмечалось, согласно диаграмме состояния Cu–Al [25] предел растворимости Al в Cu при температурах $400\text{--}550^\circ$ приблизительно постоянен и равен $N_{Al}^s \cong 19,6$ ат.%. Поэтому

$\text{erf}(z) = 0,941$, откуда по таблице значений erf-функции [26] определяем параметр z , равный в данном случае $z = 1,33$. Для $\vartheta_{\text{Cu}} = 59,1^\circ$ аналогично получим $N_A^{\text{np}} = 0,766$ ат.% и $z = 1,46$.

Форма рентгеновских линий после диффузионных отжигов существенно не менялась, что свидетельствовало о выполнении условий (П1.5–П1.6) и правомочности использования данной методики измерений.

Результаты вычисления КД $D_{\text{Al} \rightarrow \text{Cu}}$ приведены в табл. 6.5. Нетрудно видеть, что значения КД образцов разных составов близки друг к другу.

По полученным данным была построена температурная зависимость коэффициента объемной диффузии Al в порошковых частицах Cu в координатах $\ln D_{\text{Al} \rightarrow \text{Cu}}$ от $1/T$. Как видно из графика на рис. 6.13, экспериментальные точки хорошо «легли» на прямую, построенную в этих координатах. По формулам

$$\ln D_0 = \ln D_i + \frac{Q}{RT_i} \quad \text{и} \quad Q = -R \frac{\Delta(\ln D)}{\Delta(1/T)},$$

где D_i и T_i – координаты одной из i -й экспериментальной точки, попавшей на прямую, были оценены энергия активации Q и параметр D_0 , которые оказались равными: $Q = 159,7$ кДж/моль; $D_0 = 5,91 \cdot 10^{-4}$ м²/с.

Ввиду узости температурного интервала измерения параметров объемной диффузии, их следует рассматривать как приближенные. Для сравнения приведем известные в литературе данных по объемной диффузии Al в поликристаллической Cu [27]: $Q = 181,3$ кДж/моль; $D_0 = 0,08 \cdot 10^{-4}$ м²/с.

Таблица 6.5

Результаты вычисления коэффициентов объемной диффузии $D_{Al \rightarrow Cu}$

№ обр	$T, ^\circ C$	$t, ч$	γ	$D_{Al \rightarrow Cu}, \text{ м}^2/\text{с}$	$\bar{D}_{Al \rightarrow Cu}, \text{ м}^2/\text{с}$
1	00	0	-	-	$(5,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-16}$
		1	0,922	$5,7 \cdot 10^{-16}$	
		3	0,863	$6,1 \cdot 10^{-16}$	
3	50	0	-	-	$(1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-15}$
		1	0,876	$1,5 \cdot 10^{-15}$	
		3	0,816	$1,1 \cdot 10^{-15}$	
4	50	0	-	-	-
		1	0,887	$2,1 \cdot 10^{-15}$	
		3	0,817	$1,9 \cdot 10^{-15}$	
6	00	0	-	-	$(4,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-15}$
		0,67	0,843	$3,6 \cdot 10^{-15}$	
		2,67	0,667	$4,6 \cdot 10^{-15}$	
7	00	0	-	-	-
		0,67	0,852	$5,4 \cdot 10^{-15}$	
		2,67	0,741	$4,5 \cdot 10^{-15}$	
9	50	0,67	0,566	$3,3 \cdot 10^{-14}$	$(3,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-14}$
10	50	0,67	0,667	$3,1 \cdot 10^{-14}$	-

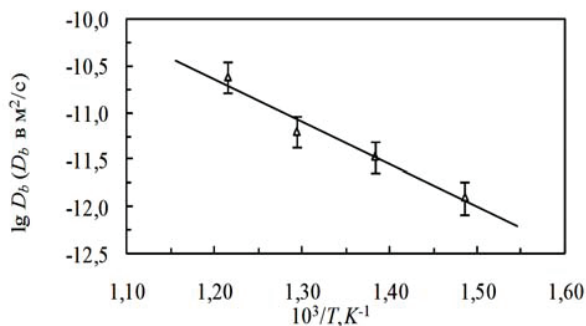


Рис. 6.13. Температурная зависимость коэффициента объемной диффузии Al в Cu в спеченной порошковой системе Al-Cu

Измерение параметра δD_{pb} для межчастичной диффузии Al в Cu проводили по синглетной линии Cu (311) $_{\beta}$ образцов 2, 5, 8, 11 и рассчитывали по формулам (6.26) и (6.27); линии Al (311) $_{\alpha}$ и Cu (222) $_{\alpha}$ использовали для качественного контроля за процессом спекания. Значения параметра $\delta D_{pbAl \rightarrow Cu}$ и $D_{pbAl \rightarrow Cu}$, рассчитанного при $\delta = 5 \text{ \AA}$, с учетом значений интеграла Int (см. табл. ПЗ.1), приведены в табл. 6.6.

Таблица 6.6

Результаты расчета параметров межчастичной диффузии Al в Cu

№ обр	$T, \text{ }^{\circ}\text{C}$	$t, \text{ ч}$	γ	$\delta D_{pbAl \rightarrow Cu}, \text{ м}^3/\text{с}$	$D_{pbAl \rightarrow Cu}, \text{ м}^2/\text{с}$
2	400	3	0,880	$6,2 \cdot 10^{-22}$	$1,2 \cdot 10^{-12}$
5	450	1	0,889	$1,7 \cdot 10^{-21}$	$3,4 \cdot 10^{-12}$
8	500	0,67	0,884	$2,9 \cdot 10^{-21}$	$5,7 \cdot 10^{-12}$
		2,67	0,814	$3,3 \cdot 10^{-21}$	$6,7 \cdot 10^{-12}$
11	550	0,67	0,822	$1,2 \cdot 10^{-20}$	$2,4 \cdot 10^{-11}$

По приведенным данным были рассчитаны константы температурной зависимости параметра межчастичной диффузии Al в Cu, которые оказались равными: предэкспоненциальный множитель $\delta D_{0pb} = 2,68 \cdot 10^{-13} \text{ м}^3/\text{с}$, энергия активации межчастичной диффузии $Q_{pb} = 117,38 \text{ кДж/моль}$. При $\delta = 5 \text{ \AA}$ рассчитанная методом наименьших квадратов температурная зависимость КМД Al в Cu имеет вид (рис. 6.14):

$$D_{pb} = 5,36 \cdot 10^{-4} \exp[-117,38 \text{ кДж/моль}/(RT)] \text{ м}^2/\text{с}.$$

Как видно из табл. 6.5 и 6.6, коэффициент межчастичной диффузии на 3–4 порядка превышает коэффициент объемной диффузии, что в данном случае подтверждает предположение о применимости модели Фишера.

Точность измерения параметра межчастичной диффузии существенно зависит от условий рентгеносъемки, индивидуальных свойств диффузионной пары и других условий эксперимента.

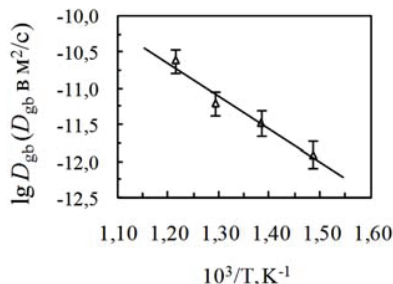


Рис. 6.14. Температурная зависимость КМД Al в Cu в порошковой системе Al-Cu (состав 2, $\delta = 5 \text{ \AA}$)

При выборе условий рентгеносъемки необходимо иметь в виду, что те общие требования, которые были сформулированы ранее (пункт 6.4.3), остаются в силе и в данном случае.

Оценки показывают, что относительная ошибка в измерениях параметра δD_{pb} несколько выше и составляет в среднем $\sim 45\%$, что также соответствует уровню точности существующих методов измерения параметров зернограницной диффузии в поликристаллах [1].

6.8. Диффузия в наноструктурных и аморфных сплавах

Интерес к изучению диффузии в наноструктурных материалах (НМ) и аморфных сплавах (АС) стимулируется тем, что такие процессы, как структурная релаксация, фазовое разделение и кристаллизация, которые изучаются в связи с термической стабильностью этих материалов, часто контролируются диффузией. Еще большее значение имеет понимание диффузии в НМ и АС для развития теории и практики термообработки, поскольку это позволяет улучшать или сохранять уникальные свойства этих материалов при повышенных температурах, предотвращать кристаллизацию и связанную с ней деградацию свойств.

Нанокристаллические материалы нередко получают из АС путем контролируемой кристаллизацией (термообработкой

аморфных металлических сплавов) в ряде систем. После окончания первичной стадии кристаллизации такие материалы могут состоять из двух фаз: из нанокристаллов и аморфной матрицы, отделяющей нанокристаллы друг от друга.

Рентгеновские методы изучения диффузионных процессов в НМ и сплавах не разработаны. Это связано с тем, что дифракционные рентгеновские линии этих материалов значительно уширены по сравнению с поликристаллическими. Гетеродиффузия в НМ вызывает дополнительное уширение дифракционных линий, и параметр решетки этих сплавов не определяется с точностью, необходимой для диффузионных измерений. В основе рентгеновских методов изучения диффузии в НМ должны лежать другие принципы.

При исследовании диффузионных процессов в АС, которые, в отличие от НМ, обладают только ближним порядком, возникают две основные трудности. Первая связана с малой толщиной образцов этих сплавов, что существенно снижает точность и воспроизводимость отдельных измерений, вторая – с недостаточной термической стабильностью АС, приводящей зачастую к изменениям в их структуре в процессе диффузионного отжига и сужающей температурный интервал измерений. Температурный интервал между температурой начала кристаллизации АС и температурой, ниже которой уже измерения массопереноса не удается выполнить, в некоторых случаях не превышает нескольких десятков градусов. Все эти обстоятельства приводят к тому, что в экспериментах приходится сокращать время и понижать температуру диффузионных отжигов так, что толщина формируемой диффузионной зоны обычно не превышает долей или нескольких микрон. Поэтому для измерений КД требуется аппаратура с весьма высокой разрешающей способностью для количественного измерения концентрационного профиля диффузанта. Измеряемые при доступных режимах отжигов КД невелики и составляют обычно величину в пределах $\sim 10^{-24} \div 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$.

Литературные данные показывают, что рентгенографические методы измерения КД в АС разработаны преимущественно для многослойных аморфных материалов, которые являются объектом многочисленных исследований, вследствие их особых электрических, магнитных, упругих, отражательных и других

свойств. Обзор теорий дифракции рентгеновских лучей на многослойных аморфных структурах дан, например, в работе [30]. Сведения о рентгенографических измерениях КД в массивных аморфных образцах АС ограничены. Между тем, информация о такой диффузии необходима как для научных, так и практических целей.

В работе [31] для изучения диффузии в АС предложено использовать диффузный фон рассеяния рентгеновских лучей. Ограничимся здесь изложением краткой схемы измерений, которая может служить алгоритмом для дальнейшего развития метода.

На первом этапе изучается область термической стабильности выбранного АС, поскольку для точного измерения КД необходимо быть уверенным, что в процессе его измерения аморфное состояние АС не изменяется и все изменения дифракционной картины рассеяния рентгеновских лучей обусловлены именно диффузией примеси в АС. Информацию о величине области термической стабильности АС можно получить, наблюдая, например, за шириной диффузного гало или уширенных дифракционных рентгеновских линий сплава при повышении температуры и времени изотермических отжигов: при возникновении процессов структурной перестройки и релаксации ширина линий резко уменьшится.

На втором этапе изучаются закономерности изменения дифракционной картины рассеяния и, в частности, параметров диффузного фона рассеяния рентгеновских лучей при изотермической диффузии атомов примеси в АС.

Известно [32], что одним из основных дифракционных методов изучения структуры АС является диффузный фон рассеяния рентгеновских лучей, по которому можно рассчитать функцию радиального распределения атомов (ФРРА) $g(R) = 4\pi R^2 \rho(R)$, имеющей смысл количества атомов в шаровом слое радиуса R и единичной толщины; $\rho(R)$ – число атомов в единице объема этого слоя (атомная плотность). С помощью ФРРА легко найти важнейшую и основную характеристику структуры АС – относительную ФРРА $W(R) = \rho(R)/\rho_{ni}$, где ρ_{ni} – средняя атомная плотность АС, которую можно связать с концентрацией примеси в аморфном веществе. По своему смыслу, $W(R)$ определяет вероятность обнаружения какого-либо атома на расстоянии R от фикси-

рованного атома. Знание ФРРА имеет большое значение в статической теории жидкостей и АС, поскольку, например, для однокомпонентных сплавов, она позволяет определить внутреннюю энергию, уравнение состояния, изотермическую сжимаемость, вязкость, энтропию и многие другие характеристики материалов.

Положение максимумов на кривой $g(R)$ определяет наиболее вероятные межатомные расстояния $R_{\text{ср}}$, площадь под максимумами дает среднее число соседних атомов (координационное число) $n_{\text{ср}}$, а ширина максимума на половине его высоты – среднеквадратичное отклонение атомов от равновесного положения $\langle \Delta R^2 \rangle$. Перечисленные параметры могут проявлять заметные концентрационно-чувствительные свойства, что позволяет использовать их для изучения диффузии.

В качестве исследуемого материала в [31] был выбран АС $\text{Fe}_{81}\text{Si}_7\text{B}_{12}$ на основе железа, полученный методом быстрой кристаллизации и поставленный из ЦНИИЧМ им. Бардина в виде фольги. В качестве диффузанта использовали химически чистый Al, растворимость которого в литом Fe составляет $C_0 \cong 12,5$ ат.% в интервале температур от 200 до 300 °С. Предварительные рентгеноструктурные исследования показали, что верхняя граница температурного интервала области термической стабильности аморфного состояния выбранного АС лежит выше ~ 400 °С.

Заготовки образцов вырезали из фольги АС $\text{Fe}_{81}\text{Si}_7\text{B}_{12}$ толщиной $\sim 35 \div 40$ мкм в виде квадратов размером $1,5 \times 1,5$ см². Для получения данных о концентрационной зависимости параметров диффузного фона отдельно изготавливали контрольные образцы из фольги того же сплава с толщиной $d \sim 10$ мкм. Диффузанта в виде тонкой пленки Al толщиной $h \cong 0,13$ мкм наносили методом термического испарения в вакууме одновременно на все заготовки образцов. Толщину пленок измеряли весовым методом и контролировали микроинтерферометром МИИ-4.

Были приготовлены образцы трех типов: 1 – образцы, вырезанные из фольги чистого АС $\text{Fe}_{81}\text{Si}_7\text{B}_{12}$ (для контроля и наблюдения за возможными структурными изменениями в АС в процессе диффузионных отжигов); 2 – гомогенизированные образцы, полученные отжигом контрольных образцов (толщиной менее 10 мкм) с Al-пленкой при температуре 300 °С в течение 3-х

суток (для определения наиболее концентрационно-чувствительных параметров и их калибровки); 3 – диффузионные образцы с Al-пленкой, прошедшие диффузионный отжиг при температуре 300 °С в течение времени 8 ч (для определения КД).

Измерение диффузного фона рентгеновских лучей проводили на двухкристальном рентгеновском спектрометре с Si-монокроматором с плоскостью отражения (400) в монохроматическом излучении $Co K_{\alpha 1}$. Рентгеносъемку диффузного фона производили в интервале углов 2θ от 10 до 120° с вращением образца вокруг оси, перпендикулярной освещаемой поверхности.

Для обеспечения необходимой точности измерения диффузного фона пересчетная схема работала в режиме накопления импульсов. При обработке кривых диффузного фона учитывали интенсивность рассеяния воздухом, поправки на поляризацию, поглощение, геометрический фактор, некогерентное рассеяние и производили нормировку кривой интенсивности по методикам, описанных в [32].

В качестве концентрационно-чувствительного параметра был выбран параметр $R(c)$ – среднее межатомное расстояние в АС; подобную зависимость использовали при рентгенографическом изучении диффузии в поликристаллах [7]. По аналогии с законом Вегарда для твердых кристаллических растворов (6.7), принято, что для АС при небольших концентрациях примеси c справедливо:

$$R(c) = R_0 + \gamma c, \quad (6.30)$$

R_0 – наиболее вероятное межатомное расстояние при $c = 0$ в образце до диффузии; γ – константа, которую, в силу указанной аналогии, будем условно далее также называть константой Вегарда для АС. Эта константа была определена по эталонным данным о содержании диффузанта в гомогенизированном образце 2 типа, полученном путем полной гомогенизации контрольного образца известной массы с пленкой Al ($\gamma = -0,0113 \text{ \AA/ат.}\%$).

Предполагая, что источник диффузии мгновенный, то есть $h \ll (Dt)^{1/2}$, где h – начальная толщина пленки Al, D – КД Al в АС, t – время диффузии, и используя ранее рассмотренную методику

расчета [7], данные измерений диффузного фона, можно рассчитать КД по формуле:

$$D = \frac{h^2}{\pi t} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^2 \frac{c_0^2}{c_{\text{пов}}^2}. \quad (6.31)$$

В последней формуле V_1 – атомный объем примесных атомов; V_2 – средневзвешенный атомный объем АС, равный $V_2 = \sum c_i V_i$, c_0 – относительная атомная концентрация диффузанта; $c_{\text{пов}}$ – поверхностная концентрация диффузанта в образце после диффузии, то есть:

$$c_{\text{пов}} = c(0, t) = [R(c_{\text{нов}}) - R_0] / \gamma. \quad (6.32)$$

Таким образом, рентгенографическая методика измерения КД в АС реализуется следующим образом. Изготавливается серия образцов трех типов, количество которых определяется объемом и задачами предполагаемых измерений. С каждого образца производится рентгено съемка диффузного фона до диффузии и после каждого диффузионного отжига длительностью t_1, t_2, t_3 и так далее. Последний отжиг может быть гомогенизирующим (если реализуемый КД и реально достигаемые времена отжига позволяют удовлетворить условие $d \cong (Dt)^{1/2}$, где d – толщина контрольного образца 2 типа). По данным диффузного фона каждого образца рассчитываются ФРРА $g(R)$, по которым определяется $R(c_{\text{нов}})$ наиболее вероятное межатомное расстояние в поверхностных слоях диффузионного образца типа 3. КД рассчитывается по формуле (6.31), где t – общее время диффузии.

Концентрация диффузанта в контрольном образце находится по эталонным данным взаимосвязи между исходным весовым (массовым) составом диффузанта в контрольных образцах $c_{\text{пл}}^{\text{вс}} = m_{\text{пл}} / (m_{\text{пл}} + m_{\text{АС}})$, где $m_{\text{пл}}$ и $m_{\text{АС}}$ – массы пленки диффузанта и АС контрольного образца без пленки, соответственно, и значением выбранного концентрационно-чувствительного параметра диффузного рассеяния этого образца после гомогенизации. Во время гомогенизирующих отжигов необходимо контролировать стабильность структуры контрольных и диффузионных образцов по дифракционным спектрам диффузного фона.

На рис. 6.15 приведены результаты измерений диффузного фона, а на рис. 6.16 – соответствующие зависимости ФРРА, полученные описанной выше методикой для АС в исходном состоянии, контрольного образца после полной гомогенизации в течении 3 суток при температуре 300 °С и диффузионного образца после отжига 8 ч при той же температуре.

Контроль за полнотой гомогенизации образца осуществляли путем увеличения продолжительности гомогенизирующих отжигов до таких значений, при которых достигалась идентичность дифракционных картин рассеяния рентгеновских лучей с обеих сторон гомогенизированного образца. Из рис. 6.16 видно, что форма ФРРА образцов существенно отличается друг от друга, то есть она заметно зависит от концентрации Al.

В табл. 6.8 приведены рассчитанные из ФРРА этих образцов средние межатомные расстояния R_{cp} , среднеквадратичные отклонения атомов от положения равновесия $\langle \Delta R^2 \rangle$ и высоты пика H для перечисленных образцов. Приведенные данные свидетельствуют о заметной зависимости параметров R_{cp} , $\langle \Delta R^2 \rangle$ и H от концентрации Al, что позволяет предложить их в качестве концентрационно-чувствительных параметров при расчете КД.

Относительная атомная концентрация Al в гомогенизированном образце, рассчитанная по массам пленки Al и фольги АС, равна $c_{Al}^{ат} = 100 / [1 + (c_{АС}^{масс} M_{Al}) / (c_{Al}^{масс} M_{АС})] = 1,06$ ат.% (M_{Al} и $M_{АС}$ – молярные массы Al и АС), а среднее межатомное расстояние – $R_{cp} = 2,598$ Å. Рассчитанное по формуле (6.31) значение КД Al в АС Fe₈₁Si₇B₁₂ при 300 °С, $V_1 = 16,6$ Å³ и $V_2 = 12,47$ Å³ равно $D_{av} = 4,8 \cdot 10^{-17}$ м²/с.

Для определения КД в данной работе были построены также аналогичные градуировочные зависимости высоты первого пика H и среднего квадратичного отклонения атомов от положения равновесия $\langle \Delta R^2 \rangle$ от концентрации Al.

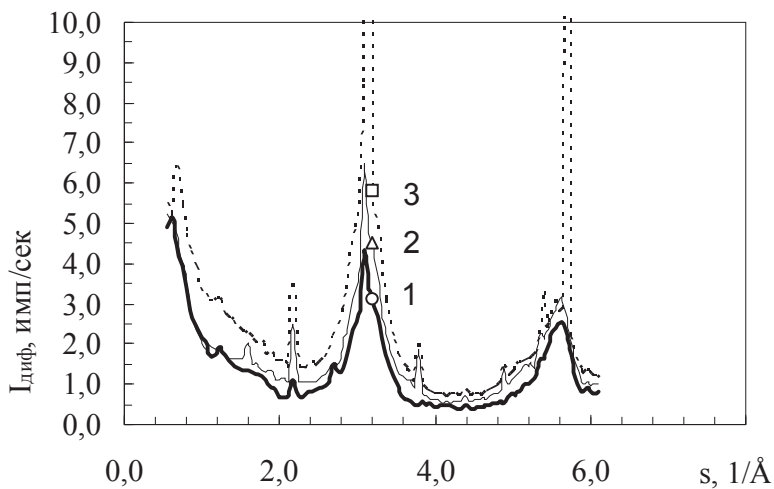


Рис. 6.15. Экспериментальные кривые диффузного фона для трех образцов: 1 – чистый АС; 2 – гомогенизированный; 3 – диффузионный

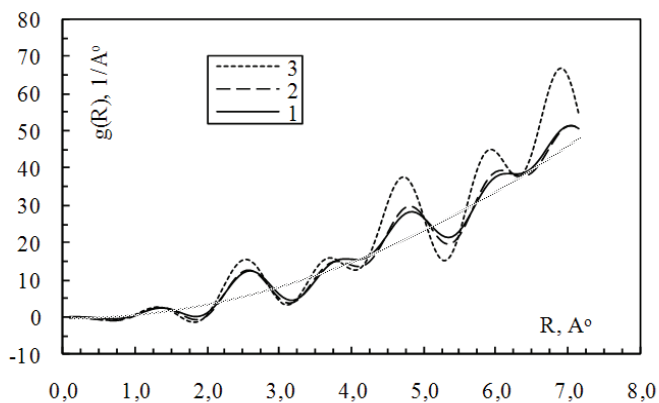


Рис. 6.16. Функции радиального распределения атомов образцов: 1 – чистый АС; 2 – гомогенизированный; 3 – диффузионный

Расчеты показали, что получаемые при этом величины по порядку величины качественно и количественно согласуются со значением КД, найденного по R_{cp} .

Таблица 6.8

Параметры ФРРА образцов

Параметры ФРРА	Тип образца из АС Fe ₈₁ Si ₇ B ₁₂		
	Тип 1 (чис- тый АС)	Тип 2 (гомогенизи- рованный) 300 °С	Тип 3 (диффузи- онный) 300 °С
c_{Al} , отн. ат. ед.	0,0	0,0106	0,0468
R_{cp} , Å	2,610	2,598	2,558
$\langle \Delta R^2 \rangle$, Å ²	0,126	0,111	0,087
H , 1/Å	12,332	12,776	15,627

Литературные данные по вопросу диффузии примесей в АС АС типа Fe–Si–В отсутствуют. Однако, найденные сведения по диффузии в АС типа Fe₈₅P₁₅, Fe₈₄C₈B₈ при температурах 300 °С, имеют порядок от 10⁻¹⁷–10⁻¹⁹ м²/с [33], что по порядку величины согласуется со значением КД, полученным в рассматриваемой работе.

Точность, с которой могут быть определены межатомные расстояния R_{cp} , высоты пиков H и среднеквадратичные отклонения от положения равновесия $\langle \Delta R^2 \rangle$ связаны: а) с приближенным характером уравнений, связывающих структуру вещества с угловым распределением интенсивности рассеяния, ограниченной точностью табличных значений атомных факторов, неоднозначностью выбора нормирующего множителя интенсивности; б) с трудностями экспериментального характера, а также неточностью измерения и учета различных факторов.

Точность измерения КД существенно зависит от условий рентгено съемки, индивидуальных свойств АС и других условий эксперимента. По оценкам авторов [31], относительная ошибка в измеренном КД, обусловленная неточностью измерений отдельных параметров, составила ~30%.

Чувствительность метода существенно зависит от величины параметра γ . Верхний предел изменений измеряемых значений КД рассмотренным методом ограничен температурой стеклования АС (400–600°C), при которых $D \sim 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$ [33]. Нижний предел определяется максимально допустимым временем диффузии и минимальным значением регистрируемой глубины диффузии L_D . При $L_D = (Dt)^{1/2} \sim 1 \text{ мкм}$ и $t \sim 3 \text{ сут}$ получаем: $D \cong L_D/t \cong 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$. Таким образом, диапазон изменений измеряемых значений КД в АС рентгенографическим методом можно определить в пределах $10^{-18} \leq D \leq 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$.

Заключение

В заключение необходимо и важно отметить следующее. В главе рассмотрены рентгеновские методики измерений коэффициентов диффузии различных типов в монокристаллических, поликристаллических, порошковых и аморфных материалах, апробированных преимущественно в металлических сплавах, и показано, что с помощью рентгенографического метода можно сравнительно легко решать задачи, связанные с исследованием диффузионных процессов в твердых телах. Особое внимание уделено рентгеновским измерениям в поликристаллических структурах, поскольку они являются основой для изучения диффузии в других видах твердых тел и имеют большую степень общности. Основа рассмотренных методик построена при применении феноменологических моделей ЗГД [1] для одиночной плоской границы зерна бикристалла к сетке плоских границ зерен в поликристалле. Успех такого подхода во многом определяется степенью соответствия такого выбора реальной структуре границ зерен поликристалла. Отсюда видны достоинства и недостатки рассмотренных моделей. В частности, может вызвать критику выбор кубической формы зерна в поликристалле, кривизна ГЗ и некоторые другие аспекты. Однако при более глубоком рассмотрении, учете индивидуальных свойств диффузионных пар и тщательном выполнении требуемых экспериментальных условий оказывается, что можно получать достоверную и ценную информацию о диффузионных свойствах твердых тел. Подтверждением этого может служить многочисленные положительные результаты

сравнений диффузионных измерений рассмотренными методикам с данными других независимых методов [9].

В главе не нашли своего отражения многие другие возможные и полезные варианты применения рентгенографических методик для получения информации о процессах диффузии, их контроле, свойствах диффузионных пар, определяемых по их диффузионным данным. Например, (см. [3–6] списка дополнительной литературы для самостоятельного изучения) разработаны варианты их практического применения в высокотемпературной рентгенографии, когда контроль диффузионных процессов и их параметров можно вести непосредственно во время протекания диффузии и спекания, измерения коэффициентов диффузии в металлах с некубической решеткой, измерения толщины тонких пленок, определения концентрационной зависимости параметров решеток сплавов (константы Вегарда сплавов), численного моделирования формы рентгеновских линий материалов в процессе диффузии в различных системах.

С появлением и внедрением в практику синхротронного излучения рентгеновского диапазона длин волн открываются новые возможности научно-инновационного применения рентгеновской диагностики диффузионных процессов и в этом, несомненно, заложена перспектива их дальнейшего развития.

Установление связи между величиной интенсивности рентгеновских дифракционных линий и параметрами диффузионного процесса в поликристалле

В кинематическом приближении интегральная интенсивность отражения рентгеновских лучей от слоя dy компонента A , залегающего на глубине y , равна [7]

$$dP_0 = I_0 Q_0 S \exp(-\mu_A k_A y) dy, \quad (\text{П1.1})$$

где I_0 – интенсивность первичного пучка лучей; Q_0 – удельная отражательная способность кристаллографической плоскости; S – общая освещаемая рентгеновскими лучами площадь образца; k_A – коэффициент пути рентгеновских лучей в образце, равный в рассматриваемой геометрии рентгеносъемки

$$k_A = 2 / \sin \vartheta_A. \quad (\text{П1.2})$$

Площадь поверхности образца, приходящаяся на одно зерно, равна

$$S_0 = 4b_0^2,$$

а число таких элементов, попавших в S , равно

$$n_0 = S / S_0.$$

Интегрируя уравнение (П1.1) по y в пределах от 0 до ∞ , найдем полную интегральную интенсивность дифракционного отражения образца до диффузии:

$$P_0 = I_0 Q_0 n_0 S_0 / (\mu_A k_A). \quad (\text{П1.3})$$

Пусть далее образец подвергнут изотермическому спеканию при температуре T в течение промежутка времени t . Вследствие зернограничной диффузии, площадь поверхности зерна, в которой прошла только объемная диффузия, уменьшится до

$$S_1 = 4b_1^2.$$

Таким образом, между S_1 и временем t существует функциональная связь. Такая же функциональная связь имеется и для интегральной интенсивности отражения P_1 от этой же площади S_1 :

$$P_1 = I_0 Q_0 n_0 S_1 / (\mu_A k_A). \quad (\text{П1.4})$$

Предполагая, что форма линии "чистого" растворителя в ходе спекания существенно не меняется, а это условие выполняется достаточно точно ввиду малости значений концентрации (обычно несколько атомных процентов), и при выполнении

$$(D_v t)^{1/2} \ll 1/\mu_A,$$

можно перейти от интегральных интенсивностей к максимальным по формулам:

$$P_0 = I_{m0} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\vartheta) d\vartheta; \quad (\text{П1.5})$$

$$P_1 = I_{m1} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\vartheta) d\vartheta, \quad (\text{П1.6})$$

где I_{m0} и $I_{m1}(t)$ – максимальные интенсивности одной и той же брэгговской линии поликристаллического образца до и после отжига соответственно, $f(\vartheta)$ – угловая функция формы рентгеновской линии растворителя. Введем параметр

$$\gamma = P_1(t)/P_0, \quad (\text{П1.7})$$

смысл которого ясен из определения. Предполагая I_0 и n_0 постоянными, что обеспечивается в процессе эксперимента стабилизацией режима работы рентгеновской трубки и рентгенографированием одного и того же участка поверхности образца до и после диффузии, из (П1.7) с учетом (2.20), (П1.3)-(П1.6), получим:

$$\gamma = I_1(t)/I_0 = (b_0 - x_1)^2 / b_0^2 = (\xi_0 - \xi_1)^2 / \xi_0^2, \quad (\text{П1.8})$$

где $\xi_0 = (b_0 - a) / (D_v t)^{1/2}$.

Решение квадратного уравнения (П1.8), имеет вид:

$$\xi_1 = \xi_0 (1 \pm \sqrt{\gamma}).$$

Поскольку всегда $\xi_1 \leq \xi_0$, знак плюс можно опустить. Окончательно получим:

$$\xi_1 = (b_0 - a)(1 - \sqrt{\gamma}) / (D_v t). \quad (\text{П1.9})$$

Таким образом, установив значение ξ_1 по экспериментально измеренному параметру γ и заранее рассчитанной зависимости $\xi_1 = \xi_1(\beta)$ (рис. 2.4), можно найти соответствующее ему значение

$$\beta_1 = a(\Delta - 1) / (D_v t)^{1/2},$$

а далее – по известному значению КД D_v и времени отжига t можно рассчитать параметр зернограницной диффузии aD_{gb} по формуле

$$aD_{gb} = D_v (\beta_1 \sqrt{D_v t} + a). \quad (\text{П1.10})$$

При отсутствии точных сведений о ширине ГЗ a , можно использовать «фишеровскую» ширину ГЗ ($2a = 5 \cdot 10^{-8}$ см).

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Вывод связи интенсивности дифракционных рентгеновских линий компонентов порошкового спека с параметрами диффузионного процесса при спекании

Пусть пучок рентгеновских лучей характеристического спектра падает на плоскую поверхность прессованного порошкового образца с площадью S под углом Вульфа–Брэгга ϑ_A и отражается под тем же углом (традиционная геометрия рентгеносьемки в стандартных дифрактометрах с фокусировкой по Брэггу–Брентано). Тогда в кинематическом приближении интегральная интенсивность отражения от слоя компонента A , залегающего на глубине x (рис. П2.1), равна [7] (см. (П1.1)):

$$dP_A = I_0 Q_A S_A \exp(-\mu_A k_A x) dx, \quad (\text{П2.1})$$

где I_0 – интенсивность первичного пучка лучей; Q_A – удельная отражательная способность кристаллографической плоскости порошковых частиц компонента A ; S_A – суммарная площадь отражения частиц компонента A , содержащаяся в S ; k_A – коэффициент пути рентгеновских лучей, равный (П1.2).

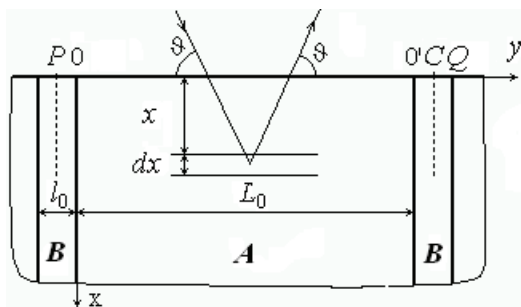


Рис. П2.1. Схема дифракции рентгеновского излучения на структурном элементе порошкового образца (ось x направлена вглубь образца)

Вычислим S_A . Площадь поверхности образца, приходящаяся на компонент A одного структурного элемента, равна

$$S_0 = (L_0 + l_0)^2$$

а число таких элементов, попавших в S , равно

$$n = S/S_0.$$

Тогда

$$S_A = SL_0^2 / (L_0 + l_0)^2$$

и

$$dP_A = I_0 Q_A S L_0^2 / (L_0 + l_0)^2 \exp(-\mu_A k_A x) dx. \quad (\text{П2.3})$$

Интегрируя уравнение (П2.3) по x в пределах от 0 до ∞ , найдем полную интенсивность дифракционного отражения компонента A до спекания

$$P_A^0 = I_0 Q_A n L_0^2 / (\mu k_A). \quad (\text{П2.4})$$

При выводе последнего уравнения предполагалось, что эффекты экстинкции не оказывают заметного влияния на интенсивность, так как изучаемые порошки имеют обычно высокую плотность дефектов кристаллического строения и микронные размеры частиц, при которых динамические эффекты дифракции малы.

Пусть далее образец подвергнут изотермическому спеканию при температуре T в течение промежутка времени t . Тогда площадь, занятая чистым компонентом A в S , уменьшится вследствие взаимной диффузии между частицами A и B , то есть между S_A (и S_{0A}) и временем t существует функциональная связь. Обозначим через $L_A(t)$ длину стороны квадрата чистого компонента A элемента $KLMN$ после времени спекания t . Тогда (П2.4) примет вид:

$$P_A(t) = I_0 Q_A n L_A^2(t) / (\mu k_A). \quad (\text{П2.5})$$

Зависимость $L_A = L_A(t)$ может быть найдена из решения второго уравнения Фика (6.3) с конкретными граничными условиями в контактных зонах частиц компонентов A и B . Если, например, граничные условия соответствуют случаю взаимной диффузии двух полубесконечных тел с неограниченной растворимостью компонентов друг в друге, то есть протяженность диффузионной зоны меньше размеров порошковых частиц

$$(D_{AB}t)^{1/2} < l_0, L_0 \quad (\text{П2.6})$$

и начальное распределение концентрации компонента B в A имеет вид

$$N_B(y, 0) = \begin{cases} N_B^0, & y \leq 0; \\ 0, & y > 0, \end{cases} \quad (\text{П2.7})$$

где N_B^0 – начальная относительная атомная концентрация компонента B , D_{BA} – КД компонента B в A (предполагается постоянным), то соответствующее решение имеет вид [2] (рис. П2.2):

$$N_B(y, t) = N_B^0 / 2 \{ 1 - \text{erf}[y / (4D_{AB}t)^{1/2}] \}. \quad (\text{П2.8})$$

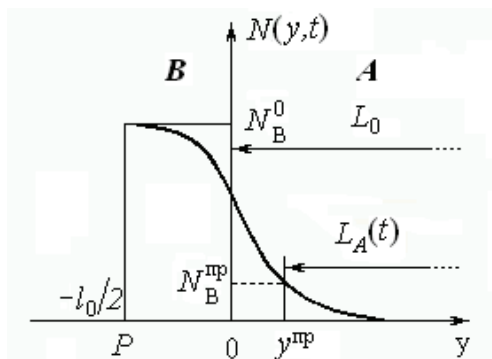


Рис. П2.2. Распределение концентрации компонента B в контактной зоне частиц A и B

Введем в рассмотрение предельное значение концентрации компонента B в A — N_B^{np} , вплоть до которого компонент A можно условно считать «чистым». Оно может быть установлено следующим образом: примем за N_B^{np} нижний предел чувствительности используемого метода измерения концентрации. В частности, при рентгенографических измерениях на стандартных дифрактометрах типа ДРОН будем считать, что при $N_B(y,t) > N_B^{\text{np}}$ интенсивность рентгеновского излучения, связанная с диффузией B в A , «уносится» из интенсивности основной линии чистого компонента A , если она смещена на $2\Delta\vartheta^{\text{np}} = 0,1^\circ$ (цена минимального деления шкалы гониометра стандартного дифрактометра) относительно брэгговского положения линии ϑ_A компонента A . При фотографическом методе регистрации N_B^{np} определяется пределом разрешения для смещения дифракционных линий на рентгенограммах.

Если значение N_B^{np} располагается на расстоянии $y = y_{\text{np}}$ от первоначальной границы раздела частиц A и B , то зависимость $y_{\text{np}} = y_{\text{np}}(t)$ будет определять временную зависимость перемещения границы «чистого» компонента A и тем самым — временную зависимость спада интенсивности рентгеновской линии компонента

А. Найдем значение y_{np} из уравнения (П2.8), положив в нем $N_B^{\text{np}} = N_B^{\text{np}}(y_{\text{np}}, t)$:

$$y_{\text{np}} = 2z(D_{BA}t)^{1/2}, \quad (\text{П2.9})$$

где z – константа, определяемая по табличным значениям erf-функции согласно соотношению:

$$\text{erf}(z) = 1 - 2N_B^{\text{np}} / N_B^0. \quad (\text{П2.10})$$

Из уравнения Вульфа–Брэггов легко получить, что (см. (6.15))

$$N_B^{\text{np}} = -a_A / b_A \text{ctg} \vartheta_A \Delta \vartheta^{\text{np}}, \quad (\text{П2.11})$$

где a_A – параметр решетки чистого компонента А, b_A – постоянная Вегарда, определяющая линейную зависимость параметра решетки твердого раствора на основе компонента А от концентрации компонента В (см. (6.7)):

Итак, определив из (П2.11) N_B^{np} , соответствующее рассматриваемой геометрии рентгено съемки и данной диффузионной паре, с помощью соотношений (П2.9–П2.10) и таблиц значений erf-функции можно рассчитать параметры z и y_{np} . Зная зависимость $y_{\text{np}} = y_{\text{np}}(t)$ в форме (П2.9), легко завершить решение задачи. Очевидно, что

$$L_A(t) = L_0 - 2 | y^{\text{np}}(t) | \quad (\text{П2.12})$$

и

$$P_A(t) = I_0 Q_A n [L_0(t) - 2 | y^{\text{np}}(t) |] / (\mu_A k_A). \quad (\text{П2.13})$$

Предполагая, что форма линии «чистого» компонента А в ходе спекания не меняется, что выполняется достаточно точно в виду малости значений N_B^{np} , составляющих обычно несколько атомных процентов, можно, аналогично соотношениям (П.2.3–П2.5), ввести параметр $\gamma(t)$ (см. (П1.7)) и получить для него следующее выражение

$$\gamma(t) = I_{mA}(t) / I_{mA}^0 = [L_0(t) - 2 | y^{\text{np}}(t) |]^2 / L_0^2. \quad (\text{П2.13})$$

где $I_{mA}(t)/I_{mA}^0$ – максимальные интенсивности одной и той же брэгговской линии компонента A порошкового образца до и после спекания соответственно. При выводе (П2.12) предполагали, что I_0 и n постоянны; это обеспечивается в процессе выполнения эксперимента стабилизацией режима работы рентгеновской трубки и рентгенографированием одного и того же участка поверхности порошкового образца.

Подставляя (П2.9) в (П2.12), получим квадратное уравнение относительно $(D_{BA}t)^{1/2}$, решая которое и отбрасывая решение, не имеющее физического смысла, окончательно получим:

$$D_{BA} = L_0^2(1 - \gamma^{1/2})^2 / (16tz^2). \quad (\text{П2.14})$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Вывод рабочих формул для расчета коэффициента межчастичной диффузии δD_{pb}

Пусть компонент A ограниченно растворится в B до предела растворимости N_A^s . Тогда, поскольку $L_0 > d$, частицы компонента A можно рассматривать как источник диффузии постоянной концентрации N_A^s . Известно решение Фишера для случая диффузии из постоянного источника в области одиночной плоской границы зерна [23], которое имеет вид:

$$c_{gb}(y, z, t) = c_0 \exp \left[-\frac{2^{1/2} D^{1/4} z}{(\pi t)^{1/4} (\delta D_{gb})^{1/2}} \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{(y - \delta/2)}{2(Dt)^{1/2}} \right], \quad (\text{П3.1})$$

где $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$ – дополнительная функция ошибок Гаусса (см. (6.19)); ось x направлена вдоль плоскости границы. В данной формуле c_0 представляет собой концентрацию на поверхности раздела $y = 0$, по своему физическому смыслу равную пределу

растворимости N_A^s диффузанта A в материале B при данной температуре; δ – ширина границы; D – коэффициент объемной диффузии. Предполагая, что основные условия применимости модели Фишера выполнены для диффузии по межчастичным прослойкам в порошковом материале, что как будет видно из дальнейшего, справедливо, запишем решение Фишера для диффузии компонента A в области (y, z) одиночной межчастичной прослойки, образованной частицами компонента B :

$$N_A(y, z, t) = N_A^s \exp \left[-\frac{2^{1/2} D_{AB}^{1/4} y}{(\pi t)^{1/4} (\delta D_{pb})^{1/2}} \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{z - \delta/2}{2(D_{AB} t)^{1/2}} \right], \quad (\text{ПЗ.2})$$

где $N_A(y, z, t)$ – относительная атомная концентрация компонента A в объеме частицы компонента B ; D_{AB} – коэффициент объемной диффузии компонента A в B ; под D_{pb} будем понимать коэффициент межчастичной диффузии компонента A по межчастичным прослойкам компонента B , а под δ – ширину межчастичной прослойки.

Как и ранее, введем в рассмотрение предельное значение концентрации компонента A в B – N_A^{np} , вплоть до которого компонент B можно условно считать «чистым» (предполагается, естественно, что $N_A^{\text{np}} < N_A^s$). Для фиксированных значений времени диффузионного отжига t и концентрации решение (ПЗ.2) позволяет найти уравнения изоконцентрационных контуров $N_A(y, z, t) / N_A^s = \text{const}$. В частности, для значения N_A^{np} подобное уравнение имеет вид:

$$\frac{N_A^{\text{np}}(z, y, t)}{N_A^s} = \exp \left[-\frac{2^{1/2} D_{AB}^{1/4} y}{(\pi t)^{1/4} (\delta D_{pb})^{1/2}} \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{z - \delta/2}{2(D_{AB} t)^{1/2}} \right] = \text{const}. \quad (\text{ПЗ.3})$$

Подобная кривая изображена на рис. ПЗ.1.

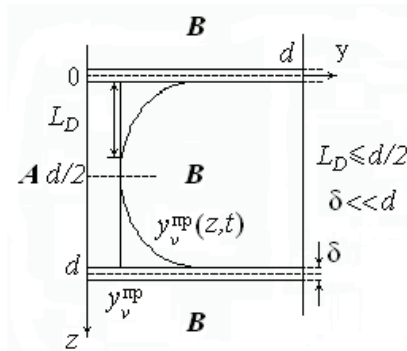


Рис. ПЗ.1. Изоконцентрационные распределения компонента А в частице компонента В после диффузии (начало координат в точке $y=0$ соответствует точке O' на рис. 6.11)

Логарифмируя (ПЗ.3), получим

$$\ln \frac{N_A^{np}(y, z, t)}{N_A^s} = -\frac{2^{1/2} D_{AB}^{1/4} y}{(\pi t)^{1/4} (\delta D_{pb})^{1/2}} + \ln \operatorname{erfc} \left[\frac{z - \delta/2}{2(D_{AB}t)^{1/2}} \right]$$

Полагая в последнем выражении $y = y^{np}$, соответствующего N_A^{np} , найдем уравнение кривой в плоскости (y, z) : $y^{np} = y^{np}(z, t)$, которое определяет временную зависимость перемещения границы «чистого» компонента В в теле частицы в результате совместной объемной и межчастичной диффузии компонента А в В:

$$y^{np}(z, t) = \frac{\ln \operatorname{erfc}[(z-\delta/2)/(2(D_{AB}t)^{1/2})] - \ln N_A^{np}/N_A^s}{-2^{1/2} D_{AB}^{1/4} / [(\pi t)^{1/4} (\delta D_{pb})^{1/2}]}. \quad (\text{ПЗ.4})$$

Уравнение (ПЗ.4) справедливо при глубине проникновения $L_D \cong (D_{AB}t)^{1/2}$ компонента А в В из межчастичной прослойки в результате объемной диффузии в направлении z , удовлетворяющем условию (см. (6.25б) и рис. 6.12 б):

$$L_D \leq d/2.$$

Согласно схеме на рис. ПЗ.1, площадь, занятая твердым раствором A в B , образовавшимся в результате межчастичной диффузии, равна

$$S_1(t) = 2 \int_0^{d/2} y^{np}(z, t) dz =$$

$$= 2 \int_0^{d/2} \frac{\ln \operatorname{erfc}\{(z-\delta/2)/[2(D_{AB}t)^{1/2}]\} - \ln N_A^{np}(y, z, t)/N_A^s}{-2^{1/2} D_{AB}^{1/4}/[(\pi t)^{1/4}(\delta D_{pb})^{1/2}]} dz \quad (\text{ПЗ.5})$$

Площадь, занятая твердым раствором A в B , образовавшегося в результате «прямой» объемной диффузии компонента A из постоянного источника (в направлении y) соответственно равна

$$S_2(t) = y^{np}d \quad (\text{ПЗ.6})$$

где y^{np} – расстояние, определяющее границу «чистого» компонента B . Тогда площадь «чистого» компонента B , приходящаяся на одну частицу после диффузии, равна

$$d^2 - [S_1(t) + S_2(t)],$$

а если к частице A прилежит $N \cong 4L_0/d$ частиц компонента B , то площадь чистого компонента B после диффузии в первом прилежащем к частице A слое равна

$$S_{N1} = N\{d^2 - [S_1(t) + S_2(t)]\} + 4d^2.$$

Поскольку эффективная толщина прослоек l_0 компонента B в общем случае может превышать размер частиц d компонента B , то необходимо учесть отражение рентгеновских лучей от чистого компонента B с областей, в которых располагаются второй, третий и т. д. ряды частиц компонента B . Очевидно, эта площадь равна (см. рис. ПЗ.2):

$$S_p = 4(l_0/2 - d)L_0 + 4(l_0^2/4 - d^2).$$

B , а интенсивность отраженных рентгеновских лучей от одного структурного элемента после диффузии будет равна:

$$P_B(t) = I_0 Q_B n [2l_0 L_0 + l_0^2 - 4L_0(S_1 + S_2)/d] / (\mu_B k_B). \quad (\text{ПЗ.9})$$

Как и ранее, предполагая, что форма линии «чистого» компонента в ходе спекания не меняется, что выполняется достаточно точно для небольших t и малости значений $N_B^{\text{пр}}$, можно получить формулы, аналогичные (П2.4–П2.5), перейти от интегральных интенсивностей рентгеновских линий к максимальным и ввести экспериментально измеряемый параметр

$$\gamma(t) = I_{mB}(t) / I_{mB}^0,$$

где I_{mB}^0 и $I_{mB}(t)$ – максимальные интенсивности одной и той же брэгговской линии компонента В порошкового образца до и после спекания соответственно. Предполагая I_0 и n постоянными, что достигается рентгенографированием одного и того же участка спеченного порошкового образца, можно получить:

$$\gamma(t) = I_{mB}(t) / I_{mB}^0 = \{2L_0 l_0 - 4L_0[S_1(t) + S_2(t)]/d + l_0^2\} / (2L_0 l_0 + l_0^2) \quad (\text{ПЗ.10}).$$

Введем площадь чистого компонента В до диффузии

$$S_B^0 = 2L_0 l_0 + l_0^2 \quad (\text{ПЗ.11})$$

и число частиц компонента В, прилегающих к частице компонента А

$$N \cong 4L_0 / d = P_A / d, \quad (\text{ПЗ.12})$$

где P_A – периметр грани кубической частицы А. С учетом (ПЗ.11) и (ПЗ.12) перепишем выражение (ПЗ.10) в виде

$$\gamma(t) = 1 - P_A [S_1(t) + S_2(t)] / d S_B^0, \quad (\text{ПЗ.13})$$

Подставляя в уравнение (ПЗ.13) явные выражения для $S_1(t)$ из (ПЗ.5), $S_2(t)$ из (ПЗ.6) и выражая из него δD_{pb} , окончательно получим

$$\delta D_{pb} = \left[\frac{y_v^{np} d - (1 - \gamma) d S_B^0 / P_A}{2^{1/2} (\pi t / D_{AB})^{1/4} (M + Int)} \right]^2,$$

где

$$M = \frac{d}{2} \ln \left(\frac{N_A^{np}}{N_A^s} \right); \quad Int = - \int_0^{d/2} \ln \operatorname{erfc} [(z - \delta/2) / (2\sqrt{D_{AB}t})] dz.$$

Расчеты интеграла *Int* были выполнены для длительностей отжига 1–6 ч, коэффициентов объемной диффузии $D_v \sim 10^{-12}$ – 10^{-16} м²/с и двух значений толщины межчастичной границы $\delta = 5$ Å (классическое “фишеровское” значение [1]) и $\delta = 50$ Å. Интегрирование производили от 0 до 50 мкм (~половина размера частиц использовавшегося компонента *B*). Так как $z, d \gg \delta$, то значения интегралов для этих значений δ с высокой точностью совпадали. В таблице ПЗ.1 приведены результаты расчетов, которые можно использовать для обработки экспериментальных данных в достаточно широком интервале параметров эксперимента.

Т а б л и ц а ПЗ.1
Результаты расчета интеграла *Int*

t, ч	$D_{AB}, \text{м}^2/\text{с}$				
	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}	10^{-15}	10^{-16}
1	$-7,50 \cdot 10^{-6}$	$-2,98 \cdot 10^{-5}$	$-1,62 \cdot 10^{-4}$	$-2,89 \cdot 10^{-4}$	$-3,28 \cdot 10^{-4}$
2	$-5,13 \cdot 10^{-6}$	$-1,92 \cdot 10^{-5}$	$-9,43 \cdot 10^{-5}$	$-2,64 \cdot 10^{-4}$	$-3,21 \cdot 10^{-4}$
3	$-4,13 \cdot 10^{-6}$	$-1,49 \cdot 10^{-5}$	$-6,93 \cdot 10^{-5}$	$-2,47 \cdot 10^{-4}$	$-3,15 \cdot 10^{-4}$
4	$-3,54 \cdot 10^{-6}$	$-1,26 \cdot 10^{-5}$	$-5,61 \cdot 10^{-5}$	$-2,30 \cdot 10^{-4}$	$-3,10 \cdot 10^{-4}$
5	$-3,15 \cdot 10^{-6}$	$-1,11 \cdot 10^{-5}$	$-4,78 \cdot 10^{-5}$	$-2,16 \cdot 10^{-4}$	$-3,05 \cdot 10^{-4}$
6	$-2,86 \cdot 10^{-6}$	$-1,00 \cdot 10^{-5}$	$-4,21 \cdot 10^{-5}$	$-2,03 \cdot 10^{-4}$	$-3,02 \cdot 10^{-4}$

Контрольные вопросы

1. Что такое диффузия, и какими количественными параметрами она характеризуется?
2. Что понимается под локальной концентрацией?
3. Какова связь между весовыми (массовыми) и атомными единицами измерения концентрации?
4. Каков физический смысл концентрационной зависимости коэффициента диффузии?
5. Каковы основные виды диффузии наблюдаются в поликристаллах?
6. В чем состоит специфика рентгеновских методов измерения коэффициентов диффузии в твердых телах?
7. Какова глубина анализируемого слоя при рентгеновских измерениях, и какие факторы ее определяют?
8. Что понимается под термином «поверхностная концентрация» диффузанта при рентгенографических измерениях?
9. Какие факторы определяют форму рентгеновской линии при изучении диффузионных явлений?
10. Каков характер изменения формы рентгеновской линии диффузионного образца во времени для случая диффузии из очень тонкого слоя?
11. Какие условия накладываются на размер зерен растворителя при использовании рентгенографического метода измерения коэффициента объемной диффузии? Попытаться обосновать количественную оценку.
12. Как будет изменяться ПРЛ диффузионного образца, если он представляет собой два слоя металла конечной толщины? Рассмотреть случаи, когда используется жесткое (глубина диффузии $(Dt)^{1/2} \ll 1/\mu$, μ – линейный коэффициент поглощения) и мягкое излучение (глубина диффузии $(Dt)^{1/2} \gg 1/\mu$).
13. Используя выражение для коэффициента диффузии (2.10), оценить погрешность измерения коэффициента диффузии рентгеновским методом.
14. Как в рассмотренном рентгенографическом методе исключается влияние граничной диффузии на результаты измерений параметров объемной диффузии?
15. Какими факторами определяется точность и чувствительность рентгенографического метода?
16. Перечислить достоинства и недостатки рентгенографического метода.

Список литературы

1. И. Каур, В. Густ. Диффузия по границам зерен и фаз/ Под ред. д.ф.-м.н. Л.С. Швиндлермана. – М.: Машиностроение, 1991.– 446 с.
2. Р.Ш. Малкович. Математика диффузии в полупроводниках. – Санкт-Петербург: Наука, 1999. – 389 с.
3. П.Л. Грузин. Применение искусственно-радиоактивных индикаторов для изучения процессов диффузии и самодиффузии в сплавах. Самодиффузия кобальта// ДАН СССР, 1952. – Т. 86, № 2. – С. 289-292.
4. Х. Мерер. Диффузия в твердых телах: монография /пер. с англ. – Издательство: Интеллект, 2011.–536 с.
5. Физическое металловедение / Под ред. Р. Кана.– М.: Мир, 1967.– Вып. 1.– 333 с.
6. Р.Л. Фогельсон, Я.А. Угай, А.В. Покоев, И.А. Акимова. Рентгенографическое исследование объемной диффузии в поликристаллических веществах// ФТТ, 1971. – Т. 13, Вып. 4. – С. 1028–1031.
7. А.А. Русаков. Рентгенография металлов. – М.: Атомиздат, 1977. – 480 с.
8. W.B. Pearson. A Handbook of Lattice Spacings, Structures of Metals and Alloys. – London–New York: Pergamon Press, 1958. – 1080 p.
9. А.В. Покоев. Гетеродиффузия химических элементов в металлах с различным структурным состоянием в постоянном магнитном поле. Автореф. докт. дисс. – Самара: СамГТУ, 2000. – 36 с.
10. А.В. Покоев. Критерий применимости рентгенографического метода исследования объемной диффузии в поликристаллах // Влияние дефектов на свойства твердых тел: Межвузовский сборник / Ред. коллегия: д.т.н. А.А. Жирнов (отв. редактор), д.т.н. Ю.К. Фавстов и др. – Куйбышев: Куйбышевский госуниверситет, 1981. – С. 36–43.
11. T. Suzuoka. Lattice and Grain Boundary Diffusion in Polycrystals // Trans. Japan. Inst. Metals., 1961. – Vol. 2. – P. 25–33.

12. N.A. Mackliet. Diffusion of Iron, Cobalt and Nickel in Single Crystals of Pure Copper// *Phys. Rev.*, 1958. – Vol. 109. – № 6. – P. 1964–1970.
13. A. Ikushima // *J. Phys. Soc. Jap.*, 1959. – Vol. 14, № 3. – P. 1636.
14. R. J. Anusavise, J.J. Panajan, H. Oikawa, R.T. DeHoff// *Trans. AIME.*, 1968. – Vol. 242. – P. 2027.
15. T.T. Renouf // *Phil. Mag.*, 1970. – Vol. 22. – S. 359.
16. А.М. Афанасьев, П.А. Александров, Р.М. Имамов. Рентгеновская структурная диагностика в исследовании приповерхностных слоев монокристаллов. – М.: Наука, Гл. ред. физ.–мат. лит., 1986. – 95 с.
17. А.В. Колпаков. Дифракция рентгеновских лучей в кристаллах с одномерным изменением периода решетки: Учебное пособие к спецкурсу. – М.: Изд-во Московского университета, 1988. – 127 с.
18. А.В. Покоев, Д.И. Степанов. Исследование диффузии Al в монокристаллах кремнистого Fe методом двухкристального рентгеновского спектрометра // *Письма в ЖТФ*, 1995. – Т. 21, В. 9. – С. 76–79.
19. А.Г. Любимов, В.А. Бушуев, Н.Н. Лобанов. Рентгеновский спектрометр для исследования процессов неупругого рассеяния // *ПТЭ*, 1985. – В. 5. – С. 171–173.
20. А.В. Покоев, Л.С. Балькина, Ю.Р. Денисов, Д.И. Степанов Авторское свидетельство № 1721473. Способ определения коэффициента диффузии в порошковых спеченных соединениях. // *Б.И.* № 11. – 1992.
21. А.В. Покоев. Рентгенографическое измерение коэффициентов диффузии в спеченых порошковых материалах // *Заводская лаборатория*, 1994. – № 2. – С. 26–31.
22. В.Н. Анциферов, С.Н. Пещеренко, П.Г. Курилов. Взаимная диффузия и гомогенизация в порошковых материалах.– М.: Металлургия, 1988. – 152 с.
23. J.S. Fisher. Calculation of Diffusion Penetration Curves for Surface and Grain Boundary Diffusion// *J. Appl. Phys.*, 1951. – Vol. 22, № 1. – P. 74–77.
24. I.Yu. Maksimova, A.N. Kalinkin, A.V. Pokoev. Measurement of particle boundary diffusion coefficients in powder mixtures by the X-ray method // *Abstract Booklet DIFTRANS-98 International*

- Workshop “Diffusion and diffusional phase transformations in alloys”. – June 22–28, 1998, Cherkasy. – P. E–11.
25. Диаграммы состояния двойных металл систем: Справочник в 3 томах. Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение: Т. 1 – 1996. – 992 с.
 26. Л.М. Милн–Томсон, Л.Дж. Комри. Четырехзначные математические таблицы. – М.: Наука, 1964. – 245 с.
 27. Р.Л. Фогельсон, Я.А. Угай, А.В. Покоев Диффузия алюминия в медь// Изв. вузов. Цв. металлургия, 1973. – № 3. – С. 143 – 148.
 28. Л.Н. Лариков. Диффузия в аморфных металлических сплавах. II// Металлофизика, 1993. – Т. 15, № 8. – С. 3–31.
 29. К. Оура. Введение в физику поверхности/ К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А.Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма. – М.: Наука, 2006.– 490с.
 30. A.M. Kadin, J.E. Keem. X-ray Characterisation of Amorphous Multilayers // Scripta Metallurgica, 1986. – Vol. 20. – No 4. – P. 443–450.
 31. L.A. Karaseva, A.V. Pokoev, R.K. Salahov. X-ray method of diffusion analysis in amorphous alloys // Abstract Booklet DIFTRANS-98 of International Workshop “Diffusion and diffusional phase transformations in alloys”.– June 22–28, 1998, Cherkasy, Ukraina. – P. F–05.
 32. А.Ф. Скрышевский. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел: Учебное пособие для студентов вузов. – 2-е изд., перераб. – М.: Высшая школа, 1980. – 328 с.
 33. А.И. Манохин, Б.С. Митин, В.А. Васильев, А.В. Ревякин. Аморфные сплавы. – М.: Металлургия, 1984. – 160 с.

Список дополнительной литературы для самостоятельного изучения

1. Б.С. Бокштейн, А.Б. Ярославцев. Диффузия атомов и ионов в твердых телах: – М.: МИСИС, 2005. – 362 с.
2. В.Ф. Мазанко, А.В. Покоев, В.М. Миронов и др. Диффузионные процессы в металлах под действием магнитных полей и импульсных деформаций (монография в двух томах).– М.: Изд-во «Машиностроение-1», 2006. –Т. I (346 с.), II (320 с.).

3. А.В. Покоев, В.М. Миронов, Л.К. Кудрявцева. Диффузия алюминия в α -титане// Изв. вузов. Цв. металлургия, 1976. – №2. – С. 130 – 132.
4. Р.Л. Фогельсон, Я.А. Угай, А.В. Покоев. Измерение толщины тонких пленок // ПТЭ. – 1972. – № 1. – С. 213.
5. А.В. Покоев, Г.А. Стрелков. Определение концентрационной зависимости параметров решетки твердых растворов с использованием диффузионных данных// Диффузионные процессы в металлах: Сборник научных трудов / Ред. коллегия: Мокров А.П., д.т.н., проф. (ТПИ), Г.В. Щербединский, д.ф.м.н., проф. (ЦНИИЧМ), В.Т. Борисов (отв. редактор), д.ф.м.н., проф. (ЦНИИЧМ) и др.– Тула: Тульский ордена Трудового Красного Знамени политехнический институт, 1983.– С. 115–118.
6. Калинин А.В., Покоев А.В., Степанов Д.И. Математическое моделирование и диагностика гомогенизации порошковых металлических смесей // Тез. докл. школы “Современные проблемы механики и прикладной математики”– Воронеж, 21–29 апреля 1998 г. – С. 136.

Глава 7. МЕХАНИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Блантер М. С.

Московский государственный университет приборостроения и информатики, Москва, Россия



Блантер Михаил Соломонович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры «Наноматериалы». Автор 160 научных статей и 9 книг, в числе которых 3 – по механической спектроскопии. Круг научных интересов: механическая спектроскопия, реальная структура металлов и сплавов, компьютерное моделирование дефектов кристаллического строения.

Ключевые слова: Механическая спектроскопия; неупругость; внутреннее трение; релаксация Снука; релаксация Зинера; дислокационное затухание; диффузия; фазовые превращения; закалочное старение; деформационное старение; металлы.

Основные термины и определения

Механическая спектроскопия (mechanical spectroscopy) – метод исследования материалов, основанный на явлении неупругости.

Релаксация (relaxation) – возвращение в равновесное состояние после воздействия, выведшего систему из равновесного состояния.

Упругое последствие (elastic aftereffect) – постепенное изменение упругой деформации при неизменном напряжении после приложения напряжения.

Внутреннее трение (internal friction) – затухание механических колебаний в материале за счет внутренних процессов, возникающих под действием переменных напряжений.

Диффузия под напряжением (diffusion under stress) – диффузия на короткие расстояния, направление которой определяется внешними приложенными упругими напряжениями.

Релаксация Снука (Snoeck relaxation) – релаксация из-за диффузии под напряжением инородных атомов, внедренных в октаэдрические междоузлия ОЦК металлов.

Релаксация Зинера (Zener relaxation) – релаксация из-за диффузии под напряжением атомов замещения в металлах.

Деформационные максимумы (deformation maxima) – максимумы внутреннего трения в деформированных металлах.

Максимум Снука–Кестера (Snoeck–Köster maximum) – деформационный максимум в ОЦК металлах, вызванный совместным движением дислокаций и инородных внедренных атомов.

Амплитудно-зависимое дислокационное внутреннее трение (dislocation-related amplitude-dependent internal friction) – возрастающий с амплитудой фон внутреннего трения, вызванный движением свободных (незакрепленных) дислокаций.

Спектр механической релаксации (mechanical relaxation spectrum) – набор релаксационных процессов, отличающихся друг от друга механизмом и, соответственно, параметрами релаксации.

Введение

Механическая спектроскопия – это метод исследования материалов, основанный на явлении *неупругости*. Пример неупругого поведения показан на рис. 7.1.

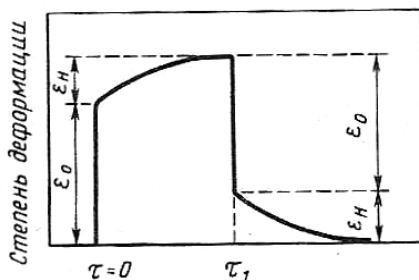


Рис. 7.1. Схема изменения деформации ε со временем нагружения τ .

При упругом нагружении образца основная часть упругой деформации ε_0 возникает практически мгновенно в начальный момент времени $\tau = 0$, но некоторая часть – ε_n – продолжает возрастать в течение достаточно длительного времени τ_1 . Это явление называется «*упругим последствием*» и является одним из проявлений неупругости. Аналогичное явление проявляется при снятии внешнего напряжения в момент времени τ_1 : мгновенное снятие деформации ε_0 и медленное – неупругой части ε_n . Деформация ε_0 связана с упругим увеличением или уменьшением расстояния между атомами. Упругое последствие есть результат различных релаксационных процессов, возникающих в материале под действием упругих напряжений, например, перемещение растворенных атомов, сдвиг границ зерен и др. Исследование неупругости позволяет получать информацию об этих процессах в материале и исследовать многие явления в материалах и особенности их строения.

Возникновение или снятие неупругой деформации ε_n есть релаксационный процесс, т.е. процесс возвращения в равновесное состояние, из которого материал был выведен при приложении или снятии внешнего напряжения. Он описывается экспоненциальной зависимостью от времени t :

$$\varepsilon_n = A \exp(-t/\tau) \quad (7.1)$$

где A – интенсивность релаксации и τ – время релаксации. В большинстве случаев релаксация в неупругих процессах – это термоактивируемый процесс, поэтому температурная зависимость τ описывается известной формулой Аррениуса для термоактивируемых процессов:

$$\tau = \tau_0 \exp(H/k_B T) \quad (7.2)$$

Здесь H – энергия активации релаксационного процесса, T – абсолютная температура, k_B – константа Больцмана и τ_0 – предэкспоненциальный (частотный) фактор. Механическая спектроскопия создает такие условия эксперимента, которые позволяют разделить множество релаксационных процессов, происходящих в материале («линии механического спектра») и определить их параметры: A , H , τ_0 .

Другой пример неупругого поведения, используемого в механической спектроскопии – это «*внутреннее трение*». Внутреннее трение Q^{-1} – это затухание механических колебаний за счет внутренних процессов, происходящих в материале под действием этих колебаний. Это те же процессы, которые вызывают неупругую деформацию в статических измерениях упругого последействия. Пример наиболее распространенного прибора для измерения внутреннего трения – обратного крутильного маятника – показан на рис. 7.2. Проволочный образец (1) диаметром 1 мм и длиной 50–100 мм зажимается в зажимы (2), нижний из которых закреплен неподвижно. Маятник вытягивается грузом (6) и может закручиваться магнитами (5) через коромысло с грузом (4). Амплитуда колебаний A фиксируется с помощью зеркальца (3). Образец закручивается до амплитуды деформации A в области упругости (относительная деформация $\sim 10^{-7} - 10^{-5}$), после чего измеряется затухание свободных колебаний:

$$Q^{-1} = \delta/2\pi = \ln(A_1/A_n)/(2\pi n),$$

где δ – логарифмический декремент затухания, A_1 и A_n – амплитуды 1-го и n -го колебаний (рис. 7.3).

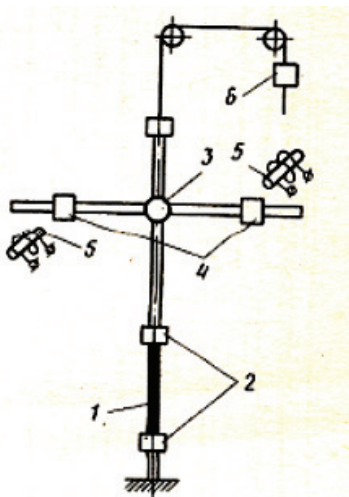


Рис. 7.2. Схема обратного крутильного маятника

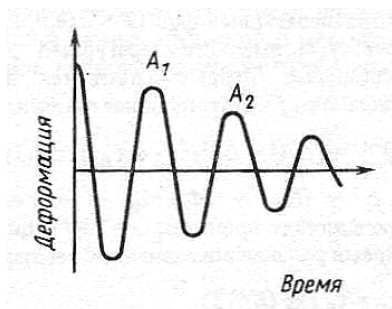


Рис. 7.3. Затухающие колебания

На подобном приборе можно также измерять внутреннее трение в режиме поддержания постоянной амплитуды колебаний:

$$Q^{-1} = (\Delta W / 2\pi W),$$

где $\Delta W / W$ – относительная энергия, рассеиваемая за один цикл колебаний, (ΔW – дополнительная энергия, которой нужно снабдить прибор на каждом цикле колебаний для поддержания постоянной амплитуды).

При измерении внутреннего трения параметры релаксации определяют, снимая частотную или температурную зависимость внутреннего трения:

$$Q^{-1} = \Delta \omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2), \quad (7.3)$$

где $\omega = 2\pi f$ – циклическая частота колебаний; f – частота, τ – время релаксации, Δ – степень релаксации, определяющая интенсивность релаксационного процесса аналогично величине A в формуле (7.1). Зависимость (7.3) описывает так называемый максимум Дебая. Она имеет максимум $Q^{-1}_m = \Delta/2$ при $\omega \tau = 1$. Пик можно получить, снимая или частотную, или температурную

зависимость внутреннего трения. Согласно формуле (7.2), с увеличением температуры T уменьшаются время релаксации τ и $\omega\tau$. Экспериментально удобнее снять пик внутреннего трения, изменяя температуру. Такие пики показаны на рис. 7.4, на котором также видно изменение модуля нормальной упругости E (E_R и E_U – релаксированный и нерелаксированный модули, соответственно, т.е. в релаксированном и нерелаксированном состоянии) при прохождении температуры пика T_m внутреннего трения. Спектр механической релаксации складывается из отдельных пиков внутреннего трения, каждый из которых соответствует какому-нибудь релаксационному процессу.

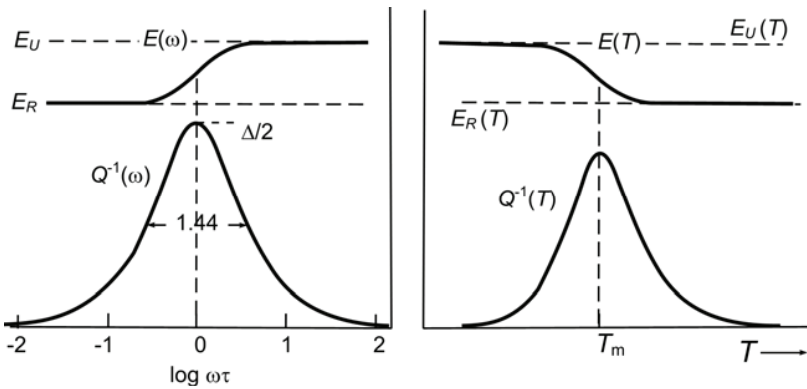


Рис. 7.4. Частотная (слева) и температурная (справа) зависимости внутреннего трения

По температуре T_m и высоте максимума внутреннего трения Q_m^{-1} как это следует из выражений (7.2) и (7.3), определяют параметры релаксационного процесса: интенсивность $\Delta = 2Q_m^{-1}$, энергию активации H и предэкспоненциальный множитель времени релаксации τ_0 . Для определения H и τ_0 снимают температурные максимумы (при температурах $T_m^{(1)}$ и $T_m^{(2)}$) при двух различных частотах f_1 и f_2 :

$$H = [k_B \ln(\omega_2/\omega_1)] / (T_m^{(2)} - T_m^{(1)}),$$

$$\tau_0 = \exp(-H/k_B T_m) / \omega.$$

Для повышения точности определения H можно снять пики не при двух, а при нескольких частотах и построить зависимость $\ln(\omega) - 1/T_m$. По наклону прямой определяется энергия активации H , а по ее пересечению с осью абсцисс – величина τ_0 .

7.1. Механизмы неупругости

В металлах и сплавах наблюдается много различных релаксационных процессов, что позволяет изучать широкий круг явлений и делает механическую спектроскопию мощным инструментом для исследования материалов. Эти релаксационные процессы можно объединить в несколько групп:

- «диффузия под напряжением» растворенных атомов (релаксация Снука, релаксация Зинера, твердые растворы внедрения в ГЦК и ГПУ металлах);
- «диффузия под напряжением» собственных точечных дефектов;
- зернограничная релаксация;
- дислокационные эффекты (деформационные максимумы: Бордони, Хасигути, Снука–Кестера);
- эффекты при фазовых превращениях;
- магнитные эффекты.

Кроме релаксационных процессов, неупругость может вызываться эффектами другого типа – так называемыми гистерезисными. К ним, в частности, относится дислокационное амплитудно-зависимое внутреннее трение.

7.1.1. Внутреннее трение, вызываемое «диффузией под напряжением» растворенных атомов

Точечные дефекты или их группы дают вклад в затухание только тогда, когда симметрия упругих искажений, создаваемых ими в кристаллической решетке, ниже симметрии самой решетки. Тогда под действием знакопеременных упругих напряжений возникает «диффузия под напряжением» этих дефектов (т.е. термоактивируемые диффузные переходы, направление которых определяется направлением действующего напряжения), за счет чего и происходит переход энергии уп-

ругих колебаний в тепловую энергию – внутреннее трение. Ниже мы подробно рассмотрим это на примере релаксации Снука.

7.1.2. Релаксация Снука

Релаксация Снука – это неупругая релаксация, вызываемая «тяжелыми» внедренными атомами (O, N, C) в ОЦК металлах. Она наблюдается в твердых растворах внедрения в металлах VB группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева (в нее входят V, Nb, Ta) и VIB группы (Cr, Mo, W), а также в α -Fe.

Атомы кислорода, азота и углерода располагаются в октаэдрических междуузлиях ОЦК решетки металла, при этом два ближайших к междуузлию атома металла, удаленных от междуузлия на $a/2$ (a – период кристаллической решетки), отодвигаются от него на $\sim a/10$, а четыре атома во второй координационной сфере ($a/\sqrt{2}$) – на расстояние, на порядок меньшее (рис. 7.5). Возникающие искажения кристаллической решетки преимущественно ориентированы вдоль одной кубической оси и имеют тетрагональную симметрию. Дефект тетрагональной симметрии (упругий диполь) в кубической решетке вызывает затухание.

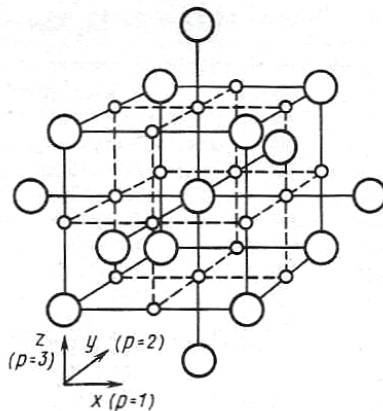


Рис. 7.5. Три подрешетки октаэдрических междуузлий (маленькие шарики) в ОЦК кристаллической решетке (большие шары – атомы металла)

Ось упругого диполя может быть ориентирована вдоль одного из трех направлений в кристаллической решетке (x , y , z), а соответствующие этим направлениям три типа междуузлий образуют три подрешетки (номера $p = 1, 2$ и 3). В отсутствии внешних напряжений внедренные атомы равномерно распределены по междуузлиям всех трех подрешеток, и вероятности занятия междуузлий в этих подрешетках n_1 , n_2 , n_3 равны между собой. При приложении растягивающих напряжений вдоль одной кубической оси кристалла (например, x) становится энергетически более выгодным расположение внедренных атомов в октаэдрических междуузлиях подрешетки с номером $p = 1$, чем в $p = 2$ или 3 , поэтому внедренные атомы будут диффузионным путем переходить из подрешеток $p = 2$ и 3 в подрешетку $p = 1$, и n_1 станет больше, чем n_2 и n_3 . При смене знака напряжения пойдет обратный процесс, и под действием знакопеременных периодических напряжений в процессе измерения внутреннего трения возникает «диффузия под напряжением» внедренных атомов.

Изменение распределения внедренных атомов по подрешеткам октаэдрических междуузлий вызывает неупругую деформацию всего кристалла, связанную с изменением параметров решетки вдоль трех осей кристалла, что и приводит к появлению релаксационного процесса, называемого по имени его открывателя эффектом Снука. При этом время релаксации τ связано с коэффициентом диффузии D внедренных атомов по октаэдрическим междуузлиям $D = D_0 \exp[-H/(RT)]$, где D_0 – предэкспоненциальный множитель, H – энергии активации диффузии внедренных атомов:

$$\tau = a^2/(36D) \quad (7.4)$$

и

$$\tau_0 = a^2/(36D_0). \quad (7.5)$$

В этих формулах H , τ и τ_0 – параметры релаксации из формулы (7.2), a – период кристаллической решетки. Энергия активации релаксационного процесса при этом равна энергии активации диффузии внедренных атомов H . Температура максимума Снука T_m определяется, как следует из (7.5), диффузионными характеристиками внедренных атомов:

$$T_m = H / \{k_B \ln[\pi \alpha^2 f(18D_0)]\}. \quad (7.6)$$

Температуры T_m , определенные экспериментально, приведены в табл. 7.1. Поскольку диффузионные характеристики разных внедренных атомов в одном металле заметно разнятся, сильно различными оказываются и температуры максимумов Снука, что облегчает их обнаружение и разделение. Пустые клетки в таблице означают отсутствие соответствующих данных.

Таблица 7.1

Параметры релаксации Снука

Система	T_m , К ($f = 1$ Гц)	H , кДж/моль	τ_0 , 10^{-15} с	$Q_m^{-1} \cdot 10^4$ (на один ат.% растворенных атомов, поликристалл, при $T=T_m$)
Cr-C	435			2620
Cr-N	429	114.4	1.43	1880
α -Fe-C	314	83.7	1.89	2150
α -Fe-N	300	78.8	2.38	2000
Mo-C	579-596	165		2170
Mo-N	498	125	11	2140
Mo-O	483-515	130-140		1340
Nb-C	514	137.5		660
Nb-N	562	151.0	1.22	480
Nb-O	422	111	2.65	490
Ta-C	626	160.6		1030
Ta-N	615	160.1	3.6	730
Ta-O	420	106.2	8.55	740
V-C	443	114.7-117.3		1070
V-N	544	151.0	0.51	800
V-O	458	124.0	1.0	800
W-C	670-683	188-197		2550

На рис. 7.6 показан спектр релаксации сплава Nb-O-N. Видно, что пики Снука из-за O и N сильно удалены по температуре и позволяют обнаружить наличие различных внедренных атомов. Однако в ряде случаев пики Снука накладываются друг на друга в одном металле: углеродный и кислородный максимумы в ванадии, углеродный и азотный в тантале, хrome и железе, кислород-

ный и азотный – в молибдене. Если в металле присутствуют несколько типов внедренных атомов, то каждый из них дает свой максимум.

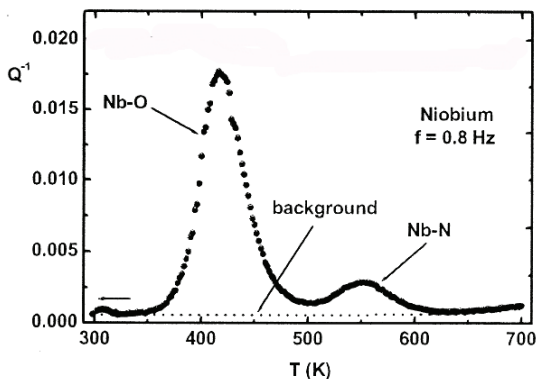


Рис. 2.6. Максимумы Снука в Nb

Высоты максимумов Снука линейно зависят от концентрации внедренного элемента, причем эта зависимость тем сильнее, чем выше асимметрия искажений, создаваемых внедренным атомом. Такая линейная зависимость для систем Fe–C и Fe–N показана на рис 7.7, а для системы Nb–O – на рис. 7.8. Образцы железа были закалены с температур, при которых весь имеющийся в железе углерод или азот перешли в α -твердый раствор. Видно, что наблюдаются достаточно высокие пики при очень малых концентрациях внедренного элемента, т.е. по пикам Снука можно обнаружить небольшие концентрации внедренного элемента, находящегося в твердом растворе. Из-за более сильных искажений кристаллической решетки внедренными атомами максимумы Снука при одинаковой концентрации выше в металлах VIВ группы Периодической системы элементов Д.И.Менделеева и α -Fe, чем в металлах VB группы (табл.2.1).

Атомы замещения в количестве от десятых долей до нескольких атомных процентов могут оказывать различное воздействие на высоту и температуру максимумов Снука: не влиять на положение и высоту; снижать высоту (например, 1 ат. % Mo в Nb–O и Nb–N); кроме снижения высоты приводить к появлению дополнительных максимумов при более высоких температурах (на-

пример, 1 ат.% Cr в Nb-O и Nb-N); подавлять максимумы Снука и приводить к появлению небольших новых максимумов при более высоких температурах (1 ат.% Zr или Hf в Nb-O и Nb-N). Эти изменения объясняются на основе взаимодействия атомов внедрения и замещения в кристаллической решетке, что приводит к изменению энергии активации диффузии внедренных атомов, располагающихся вблизи неподвижных атомов замещения. По изменениям спектра релаксации при введении атомов замещения можно судить о характере взаимодействия атомов внедрения и замещения и их влиянии на скорость диффузии внедренных атомов.

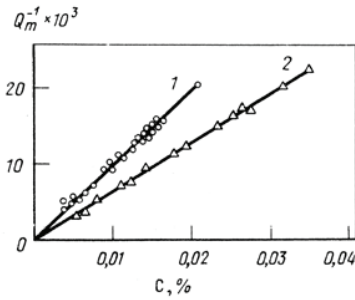


Рис. 7.7. Зависимость высоты максимумов Снука от концентрации внедренных атомов С (масс. %) в α -Fe: 1 – пик вызывается углеродом, 2 – азотом

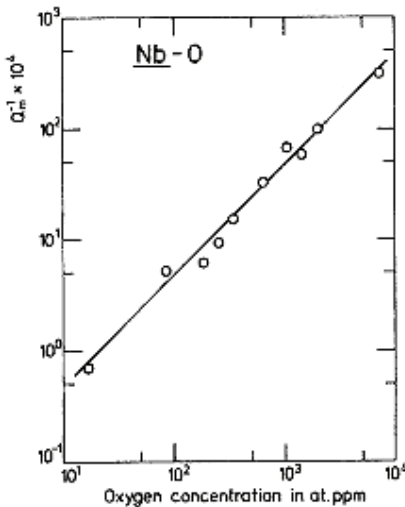


Рис. 7.8. Зависимость высоты кислородного максимума Снука в Nb от концентрации кислорода

7.1.3. Релаксационные максимумы из-за внедренных атомов в металлах с ГЦК решеткой

Углерод и азот располагаются в октаэдрических междуузлиях ГЦК решетки и создают в кубической решетке искажения кубической симметрии, поэтому одиночные внедренные атомы не вызывают максимумов внутреннего трения. Однако группы таких атомов (простейшими из них являются пары) создают искажения более низкой симметрии и поэтому диффундируют под напряжением и дают максимумы внутреннего трения. Механизм диффузии под напряжением в этом случае более сложен, чем в случае релаксации Снука. Интенсивность этой релаксации существенно слабее (при одинаковой концентрации внедренных атомов), чем релаксация Снука. В легированных сталях с аустенитной структурой эти максимумы называются по имени российских исследователей, впервые обнаруживших их, максимумами Финкельштейна–Розина. Подобные же максимумы наблюдаются в ряде растворов внедрения с ГЦК структурой на основе других металлов. Примеры таких максимумов приведены в табл. 7.2.

Таблица 7.2

Примеры релаксационных процессов из-за внедренных атомов в ГЦК металлах

Сплав, масс. %	f , Гц	T_m , К	H , КДж/моль	τ_0 , с	Пары атомов
Fe–C(0.5)– Ni(12)–Mo(3)	2000	648	125	$1.2 \cdot 10^{-14}$	C – ат. замещения
Fe–Cr(18)– Mn(4)–N(0.4)	1	625	142	10^{-13}	N-sub
Ni–C	1	520	144	$8 \cdot 10^{-16}$	C–C
Pd–C	1	450	127		C–C
Ni–Ti–H	1	165	30.8	$2 \cdot 10^{-11}$	H–Ti
Yb–N	1	393	105		N – ат. замещения
Yb–O	0.5	413	117		O – ат. замещения

7.1.4. Релаксация Зинера

Этот релаксационный процесс наблюдается в твердых растворах замещения в металлах с различным типом кристаллической решетки (ОЦК, ГЦК, ГПУ) и связан с изменением степени ближнего порядка атомов замещения под действием приложенного напряжения. В простейшем случае это изменение ближнего порядка выражается в изменении ориентировки пар атомов замещения. Типичные максимумы Зинера показаны на рис. 7.9.

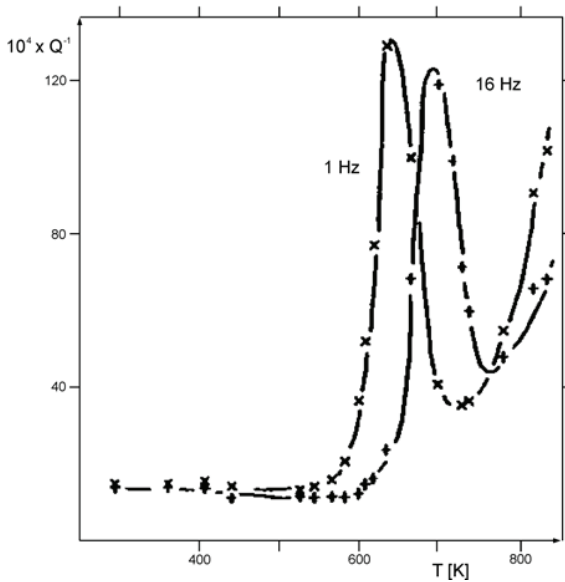


Рис. 7.9. Максимумы Зинера в монокристаллах Cu-19at%Al, измеренные при двух частотах

Высота максимума Q_m^{-1} возрастает с концентрацией растворенного элемента c (при относительно низких концентрациях):

$$Q_m^{-1} \sim c^2(1 - c^2).$$

7.1.5. Дислокационное внутреннее трение

В деформированных металлах наблюдаются две группы эффектов – деформационные максимумы и дислокационный фон внутреннего трения.

Дислокационные пики в металлах с ОЦК структурой показаны на рис. 7.10. Их можно разделить на две группы: вызываемые движением дислокаций (α и γ) и пики Снука–Кестера SK из-за водорода [$SK(H)$], дейтерия [$SK(D)$], кислорода [$SK(O)$], азота [$SK(N)$] и углерода [$SK(C)$]. Пики α и γ вызываются движением самих дислокаций по механизму образования и движения термических или геометрических перегибов на дислокациях, и по параметрам этих максимумов можно определять, например, энергии образования перегибов (табл. 7.3). Кроме того, имеются и другие максимумы, обозначенные на этих рис. 7.10 как β и DES, природы которых мы здесь касаться не будем.

Релаксация Снука–Кестера проявляется в деформированных ОЦК металлах, содержащих примеси внедрения (H, D, O, N, C), и вызывается диффузией под напряжением внедренных атомов, взаимодействующих с дислокациями. Она также наблюдается в закаленной на мартенсит стали, в которой высокая плотность дислокаций появляется при мартенситном превращении.

Таблица 7.3

Энергии (эВ) образования $2H_k$ и движения H_k^M термических перегибов на дислокациях в ОЦК металлах, определенные по деформационным максимумам

Металл	H_k^M (винтовая)	$2H_k$ (краевая)	$2H_k$ (винтовая)
К	-	-	0.051
Va	-	0.051	0.41
Nb	0.070	0.08	0.72
Ta	0.034	0.062	0.96-1.1
Cr	-	0.13	-
Mo	0.074	0.18	1.09
W	0.187	0.507	1.9-2.1
α -Fe	0.001	0.022	0.94

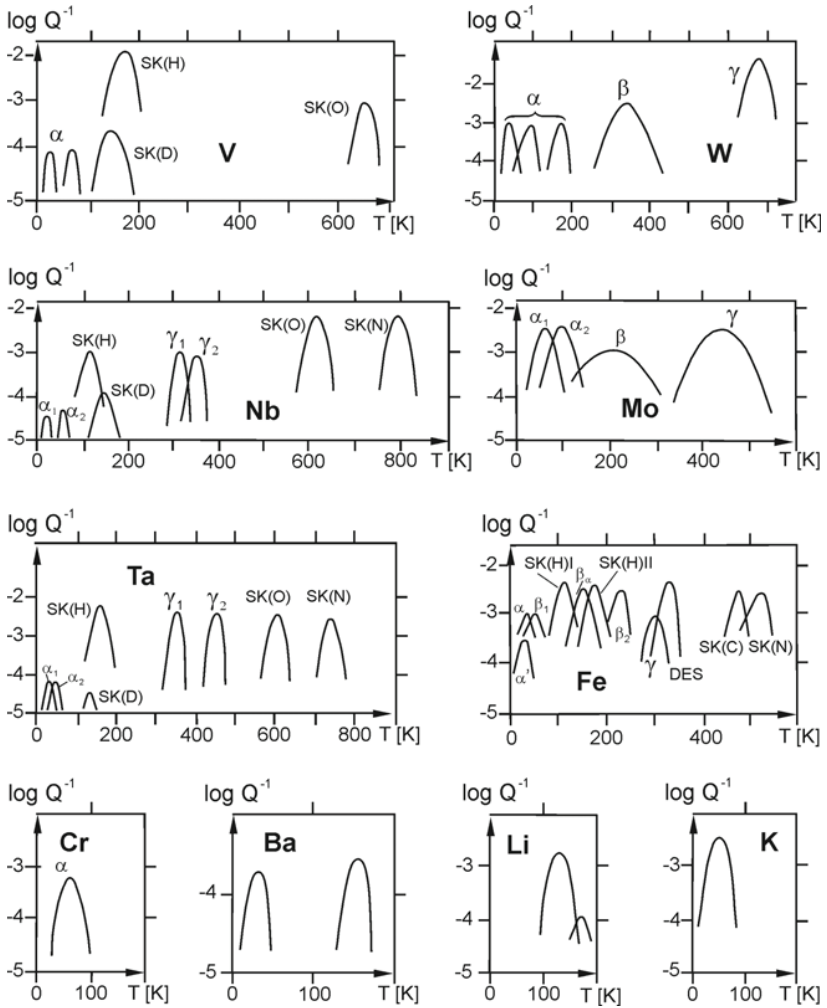


Рис. 7.10. Спектр внутреннего трения деформированных металлов с ОЦК решеткой при $f = 1$ Гц.

На температурной зависимости внутреннего трения, кроме максимумов, есть фон затухания. Основной вклад в этот фон дает движение дислокаций под действием внешних знакопеременных напряжений в процессе измерения внутреннего трения. Исключение составляют ферромагнитные металлы, где основной вклад дают магнитные эффекты, которые можно подавить приложением магнитного поля в ходе измерения. Дислокационный фон исследуют при постоянной температуре, изменяя амплитуду деформации ε . Такая зависимость показана на рис. 7.11.

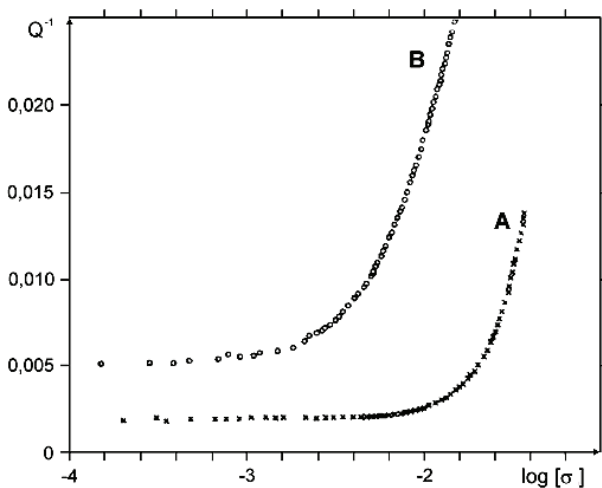


Рис. 7.11. Зависимость внутреннего трения сплава Al-0.1at.%Mg при 128 К от амплитуды приложенного напряжения ($\sigma \sim \varepsilon$): кривая А – недеформированный металл, В – после пластической деформации

Эта зависимость состоит из участков амплитудно-независимого и зависимого от амплитуды внутреннего трения. Интенсивность амплитудной зависимости определяется производной величины внутреннего трения по деформации $dQ^{-1}/d\varepsilon$ и обозначается как $\operatorname{tg}(\alpha)$, где α – угол наклона к оси. Амплитудная зависимость связана с гистерезисом изменения деформации с приложением напряжения. Схема возникновения такого гистерезиса показана на рис. 7.12. Прямолинейная дислокация закреплена на

концах так, что в ходе измерения внутреннего трения она не отрывается от этих точек «сильного закрепления» (узлов дислокационной сетки). Расстояние между точками сильного закрепления обозначено как L_N . Между ними со средним шагом L_c расположены примесные атомы, от которых дислокация отрывается при достаточно высоких амплитудах и на которых дислокационная линия закрепляется при уменьшении напряжения. Отрыв и закрепление дислокационных отрезков приводит к разному ходу кривой напряжение-деформация (дислокационная упругая деформация, пропорциональная площади, «заметаемой» дислокацией при выгибании) при увеличении и уменьшении напряжения, т.е. к гистерезису и гистерезисному затуханию. По этой амплитудной зависимости можно судить о степени закрепления дислокаций в материале и влиянии на нее различных обработок и структурных факторов.

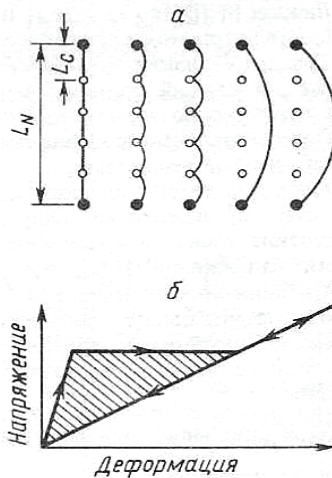


Рис. 7.12. Выгибание закрепленной дислокационной линии при увеличении приложенного напряжения (а) и связанная с этим зависимость напряжения от деформации (б) (напряжение направлено слева направо)

7.2. Металловедческие задачи, решаемые методом механической спектроскопии

Механическая спектроскопия отличается высокой чувствительностью, возможностью однозначного разделения различных типов дефектов кристаллического строения и процессов, вызывающих затухание, широким набором методик, позволяющих решать очень широкий спектр металловедческих задач. Во многих случаях эти методики дают уникальную информацию, не доступную другим методам исследования. В то же время информация о строении материала, получаемая на основании измерения внутреннего трения, зависит, с одной стороны, от того, насколько исследован спектр внутреннего трения данного материала, а с другой – от степени разработанности теории, связывающей параметры этого спектра с характеристиками структуры. В настоящем разделе описание методик решения металловедческих задач методом внутреннего трения ограничено преимущественно теми задачами, в которых теория внутреннего трения позволяет получать однозначные результаты. Из-за ограниченности объема издания многие детали исследования опущены, и читатель может найти их в первоисточниках, ссылки на которые приведены в справочниках, указанных в конце настоящей главы.

7.2.1. Диффузия

Диффузионные характеристики D , D_0 и H , связанные соотношением $D = D_0 \exp[-H/(k_B T)]$, могут быть определены по величинам τ , τ_0 и H релаксационных процессов, вызываемых диффузией под напряжением точечных дефектов (см. для примера формулы 7.4–7.6). К ним относятся: одиночные растворенные внедренные атомы (релаксация Снука), атомы замещения (релаксация Зинера), группы внедренных атомов (типа Н–О или О–О в ОЦК, ГЦК и гексагональных металлах), группы атомов внедрения и замещения (в ОЦК и гексагональных металлах), одиночные межузельные атомы и более сложные точечные дефекты. При измерении внутреннего трения происходит перемещение (или переориентация) точечного дефекта на очень малые расстояния (порядка параметра решетки a).

Коэффициент диффузии D связан со временем релаксации τ :

$$D = \beta a^2 / \tau,$$

где β – коэффициент, определяемый тем, какой диффузионный путь проходит дефект. Во всех случаях, когда точечный дефект состоит из двух или более атомов (О–Н, атом внедрения и замещения и т.д.) точное значение β не известно, но его можно оценить по известным высокотемпературным диффузионным данным. В случае релаксации Снука, вызываемой диффузией под напряжением одиночных внедренных атомов, известна точная связь между коэффициентом диффузии D и временем релаксации τ (формулы (7.4) и (7.5)), и энергия активации диффузии внедренных атомов H просто равна энергии активации релаксационного процесса. В этом случае $\beta = 1/36$.

Использование релаксационных методов для исследования процессов диффузии отличается от обычных диффузионных измерений, например, проводимых методом радиоактивных изотопов, следующим:

1. Перемещение диффузанта проходит на расстояния порядка межатомного и поэтому измерение выполняется при намного более низких температурах, чем в обычных диффузионных измерениях. Так, при измерении релаксации Снука внедренный атом должен перепрыгнуть из одного междоузлия в другое, расстояние между которыми составляет всего лишь $a/\sqrt{2}$, тогда как при обычном диффузионном эксперименте диффузионный путь составляет миллиметры. В первом случае (релаксация Снука) один диффузионный акт происходит за время, на несколько порядков меньшее, чем во втором, и поэтому измерения могут проводиться при намного меньшей скорости диффузии, т.е. при намного более низких температурах.
2. Существенно более низкая трудоемкость измерений.
3. Возможно определение диффузионных параметров вблизи других дефектов, входящих в комплекс точечных дефектов.

Эти особенности дают уникальные возможности для исследования диффузии: существенное расширение температурного интервала исследований в область низких температур, недоступ-

ных другим методам; исследование диффузии в неравновесных состояниях; изучение локального влияния дефектов на диффузию. Проиллюстрируем методику таких исследований на некоторых примерах.

На рис 7.13 показаны диффузионные данные, полученные обычными диффузионными и релаксационными методами. Все они прекрасно ложатся на одну прямую, т.е. описывают один диффузионный процесс, но существенно расширяется температурный интервал исследования, вследствие чего повышается точность определения энергии активации диффузии H .

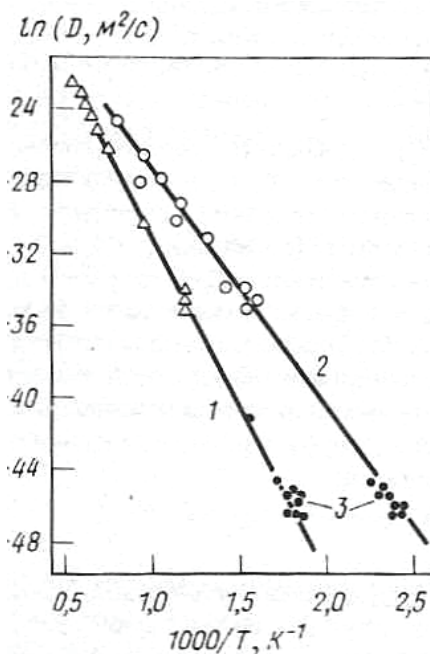


Рис. 7.13. Температурная зависимость коэффициента диффузии азота (1) и кислорода (2) в ниобии; (3) – данные, полученные методом внутреннего трения

На рис. 7.14 показана температурная зависимость скорости диффузии (она пропорциональна частоте атомных прыжков диффундирующего элемента) атомов водорода вблизи неподвижных атомов азота или кислорода. Видно, что при очень низких температурах эта зависимость отличается от линейной, как это должно бы быть в обычных термоактивируемых процессах диффузии, и коэффициенты диффузии оказываются выше, что связывается с так называемой туннельной диффузией. Туннельная диффузия наблюдается при очень низких температурах, когда тепловой энергии недостаточно для преодоления диффузионного барьера и этот барьер преодолевается за счет туннельного эффекта. Обычные методы исследования диффузии не позволяют проводить в этих сплавах измерения при столь низких температурах и исследовать туннельную диффузию.

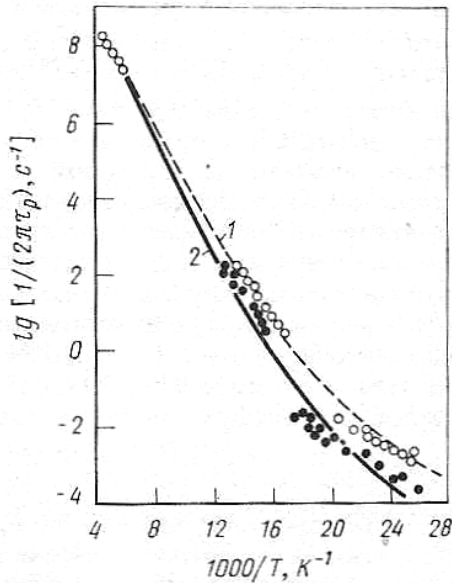


Рис. 7.14. Температурная зависимость частоты диффузионных прыжков атомов водорода в ниобии: (1) – прыжки происходят вблизи атомов кислорода и (2) – вблизи атомов азота (τ_p – время релаксации)

7.2.2. Определение концентрации твердого раствора и границ растворимости

Концентрация твердого раствора вычисляется по высотам максимумов, вызываемых диффузией под напряжением растворенных атомов. По температуре максимума устанавливается, концентрация какого растворенного элемента определяется. Если считать, что при использовании одного из наиболее распространенных релаксаторов – крутильного маятника – над фоном можно обнаружить максимум внутреннего трения Q_m^{-1} не менее $2 \cdot 10^{-4}$, то нижний предел обнаружения растворенного элемента по максимумам Снука составит 0.001–0.004 ат.%, Зинера – от 0,05 до 6 ат.%, а по максимумам твердых растворов внедрения в ГЦК и гексагональных металлах – (1–2) ат.%

Погрешность в определении концентрации намного ниже для твердых растворов С, N и O в ОЦК металлах, поэтому наиболее широко для определения концентрации растворенных элементов используется релаксация Снука. Верхний предел обнаружения определяется растворимостью.

Важной особенностью является то, что методом внутреннего трения определяется не общая концентрация растворенных элементов в сплаве, а только их концентрация в твердом растворе (рис. 7.15, 7.16), без учета количеств, адсорбированных на границах зерен, дислокациях и других дефектах, а также находящихся в выделениях.

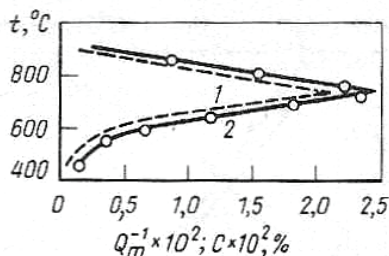


Рис. 7.15. Область феррита на диаграмме Fe–C, построенная по высотам пиков Снука закаленных образцов: 1 – концентрация углерода; 2 – высота углеродного максимума Снука

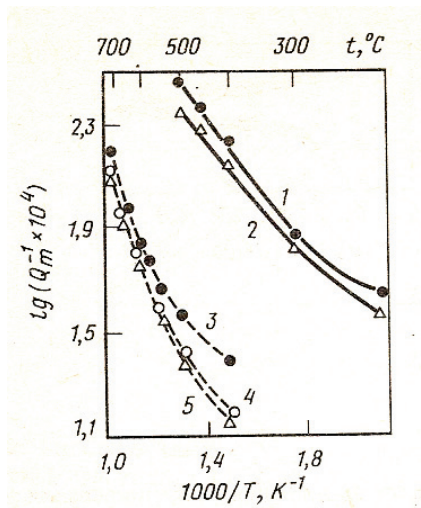


Рис. 7.16. Влияние никеля на растворимость С и N в феррите, исследованное методом измерения высоты максимумов Снука закаленных образцов: 1,2 – N; 3,5 – С; 1,3 – без Ni; 4 – 2 ат.% Ni; 2,5 – 4.7 ат.% Ni

Вторым преимуществом является возможность многократного измерения на одном и том же образце, что позволяет снизить разброс результатов за счет индивидуальных структурных особенностей образцов и существенно повысить точность измерений при исследовании таких процессов, как деформационное и закалочное старение и др.

В случае твердых растворов дейтерия и водорода в V, Nb, Ta, Ti, Zr и Pd методом механической спектроскопии можно определить границы растворимости по другому эффекту. При относительно высоких температурах дейтерий и водород растворяются в этих металлах, с понижением температуры растворимость уменьшается и эти элементы выделяются в виде дейтеридов или гидридов. На температурной зависимости внутреннего трения (рис. 7.17) виден резкий перегиб, соответствующий началу выделения дейтеридов или гидридов при охлаждении. Исследуя образцы с разной концентрацией D или H, можно по температуре перегибов исследовать температурную зависимость растворимости (пример приведен на рис. 7.18).

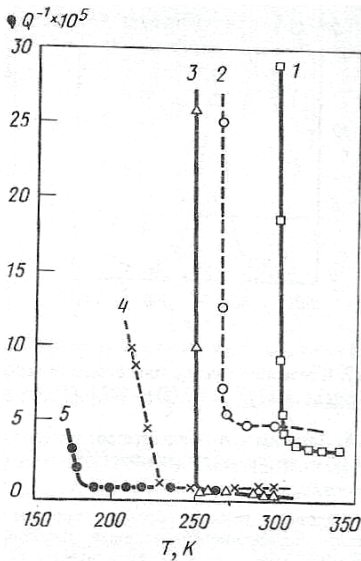


Рис. 7.17. Изменение внутреннего трения при охлаждении сплава Ta-H с $H/Ta = 0.17$ (1), 0.09 (2), 0.06 (3), 0.05 (4), 0.01 (5)

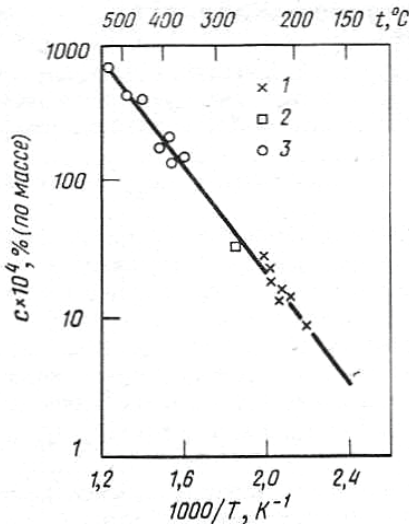


Рис. 7.18. Температурная зависимость растворимости водорода в цирконии, определенная методом внутреннего трения (1 – данные, полученные на поликристаллах; 2 – на монокристалле) и прецизионным методом измерения малых деформаций образца, возникающих при растворении или выделении гидридов циркония – 3

Поскольку твердые растворы D и H в этих металлах играют существенную роль в ядерной энергетике и других областях

техники, такое использование механической спектроскопии является очень полезным.

7.2.3. Закалочное и деформационное старение

Закалочное старение – это выделение фаз из пересыщенного твердого раствора, а деформационное старение – закрепление «свежих» дислокаций в деформированном металле примесными атомами. Оба этих процесса могут существенно изменять свойства сплавов, и их исследование представляет как научный, так и практический интерес. Измерение внутреннего трения позволяет проследить как за изменением концентрации твердого раствора (по уменьшению максимумов твердых растворов), так и подвижностью дислокаций путем исследования дислокационного фона внутреннего трения. Наиболее чувствительны к концентрации твердого раствора максимумы Снука, поэтому основные работы по закалочному старению проведены в α -Fe. Закрепление дислокаций в ходе деформационного старения исследовано как в растворах с сильным взаимодействием примесных атомов с дислокациями (N, C в α -Fe, O, N в металлах V и VI групп Периодической системы элементов Д.И.Менделеева), так и слабым (ГЦК твердые растворы замещения).

Пример исследования закалочного старения показан на рис. 7.19. Закаленные с 823 К образцы Fe–N старелись в интервале температур 448–623 К, и после каждой изотермической выдержки их закаливали и измеряли высоту азотного максимума Снука Q_m^{-1} при $f = 1$ Гц. С увеличением времени старения высота максимума Q_m^{-1} уменьшалась, и по времени 50% распада (времени уменьшения высоты максимума Снука вдвое) были построены «С-образные» кривые распада (рис. 7.20). Эти кривые подобны кривым изотермического превращения аустенита.

Наблюдаются две области: низкотемпературная – выделение нитрида $Fe_{16}N_2$ и высокотемпературная – выделение нитрида Fe_4N . Видно, что уменьшение концентрации азота сдвигает кривые в сторону больших времен, т.е. уменьшает скорость распада пересыщенного твердого раствора. Введение большинства легирующих элементов замедляет процессы распада.

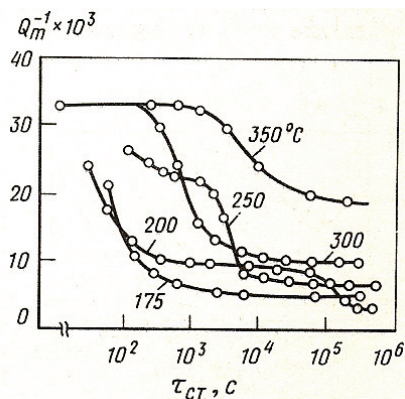


Рис. 7.19. Изменение высоты азотного максимума Снука в сплаве Fe-0.042 масс.% N со временем старения $\tau_{ст}$ при разных температурах (закалка от 823K, температуры старения указаны в $^{\circ}\text{C}$).

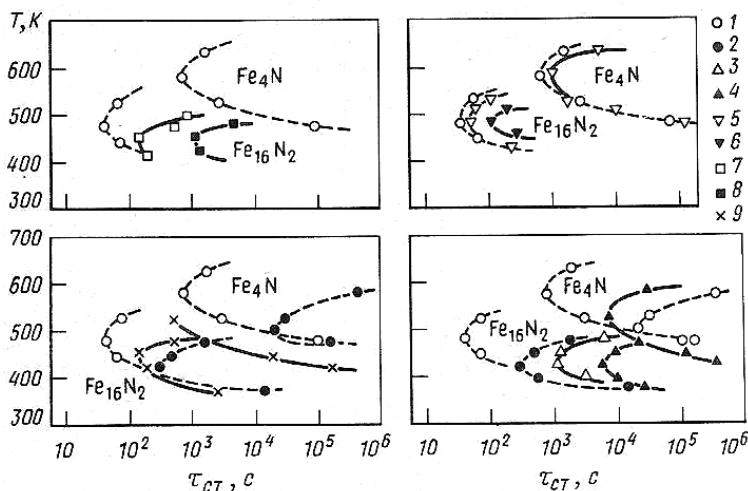


Рис. 7.20. «С-образные» кривые выделения (50%) азота из железа, содержащего (масс.%): 1 - 0.042N; 2 - 0.021N; 3 - 0.9Co + 0.021N; 4 - 4.9Co + 0.030N; 5 - 0.8W + 0.042N; 6 - 1.2W + 0.045N; 7 - 0.6Mo + 0.031N; 8 - 0.9Mo + 0.036N; 9 - 4.7Ni + 0.035N

Методом внутреннего трения можно проводить всю серию измерений на одном или ограниченном числе образцов, что позволяет исключить разброс за счет индивидуальных особенностей структуры образцов и повысить точность. Использование внутреннего трения позволяет проследить за каждым выделяющимся из твердого раствора элементом например, раздельно С и N в железе.

Деформационное старение также может быть исследовано по уменьшению пиков Снука (рис. 7.21) и изменению интенсивности амплитудной зависимости внутреннего трения ($\text{tg } \alpha$). На рис. 7.22 показано, что при деформационном старении уменьшение $\text{tg } \alpha$ (тангенса наклона амплитудной зависимости внутреннего трения к оси амплитуд, показывающего степень закрепления дислокаций примесными атомами) происходит, в основном, на ранней стадии старения, когда еще не возникает резкого предела текучести и нет заметного уменьшения концентрации твердого раствора. Сравнение изменения $\text{tg } \alpha$, Q_m^{-1} и механических свойств позволяет выделить стадии процесса старения.

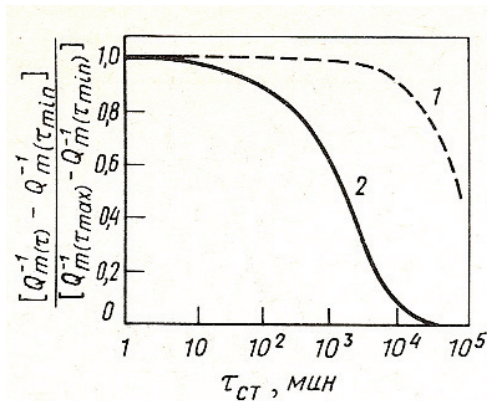


Рис. 7.21. Изменение высоты углеродного максимума Снука в закаленном с 973К железе в ходе старения при 317К: 1 – закалочное старение; 2 – деформационное старение.

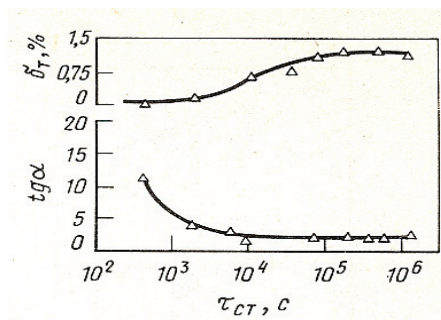


Рис. 7.22. Изменение со временем $\tau_{ст}$ в ходе деформационного старения при комнатной температуре интенсивности амплитудной зависимости внутреннего трения ($tg \alpha$) и деформации на площадке текучести (δ_T) железа с 0.0008 масс.%(C+N) после деформации 0.9%.

7.2.4. Полиморфные и мартенситные превращения

Вблизи температуры полиморфного превращения в чистых металлах наблюдаются или высокие максимумы внутреннего трения, или его перепады, вызванные резко различным уровнем внутреннего трения в двух полиморфных модификациях. Максимумы могут быть связаны с движением под напряжением границ раздела двух фаз, сосуществующих в процессе полиморфного превращения. Максимумы обнаружены в Zr, Co, Ti, La, Ce, Nd, Ti, Fe, U. Скачки внутреннего трения четко проявляются в U и Pu. По характеру изменения внутреннего трения можно определить тип полиморфного превращения: диффузионное или сдвиговое. При диффузионном превращении наблюдается очень большое различие в уровне внутреннего трения превращающейся и образующейся фаз, при сдвиговом — небольшое. На рис. 7.23 все превращения в U — диффузионные, в Pu $\alpha \rightarrow \beta$, $\delta \rightarrow \delta'$ и $\delta' \rightarrow \epsilon$ превращения являются сдвиговыми, тогда как $\beta \rightarrow \gamma$ и $\gamma \rightarrow \delta$ — диффузионными (α , β , γ , δ , δ' и ϵ обозначают различные полиморфные модификации, сменяющие друг друга по мере увеличения температуры). Из этого примера видно, что использование механической спектроскопии дает очень интересную информацию при исследовании полиморфных превращений.

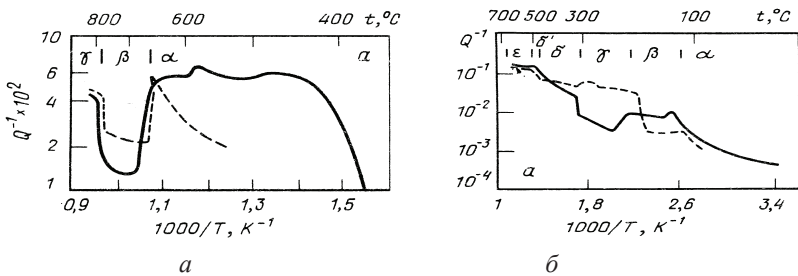


Рис. 7.23. Изменение внутреннего трения U (а) и Pu (б) при полиморфных превращениях в ходе нагрева (сплошные линии) и охлаждения (пунктир)

Мартенситное превращение – один из видов полиморфных превращений, имеющий большое практическое значение. В частности, на прямом и обратном мартенситных превращениях основан эффект памяти формы, и исследование таких превращений необходимо при разработке оптимальных составов и обработке этих сплавов. Для таких исследований очень информативным методом оказывается механическая спектроскопия. На рис. 7.24 показано изменение внутреннего трения и частоты колебаний при охлаждении и нагревании сплава с эффектом памяти формы, имеющего состав Ti–50.6 at% Ni. На кривой охлаждения видны два максимума внутреннего трения. Каждый из этих максимумов соответствует образованию из аустенита, обозначаемого $B2$ и имеющего структуру типа CsCl, промежуточной ромбоэдрической фазы R и моноклинного мартенсита $B19'$. При нагревании наблюдается только один пик при существенно более высоких температурах, вызванный обратным мартенситным превращением: $B19' \rightarrow B2$. Таким образом можно изучать влияние скорости нагревания и охлаждения и других факторов, влияющих на эффект памяти формы. В данном случае механическая спектроскопия существенно дополняет информацию, получаемую другими методами и расширяет возможности исследования этих важных в практическом отношении сплавов.

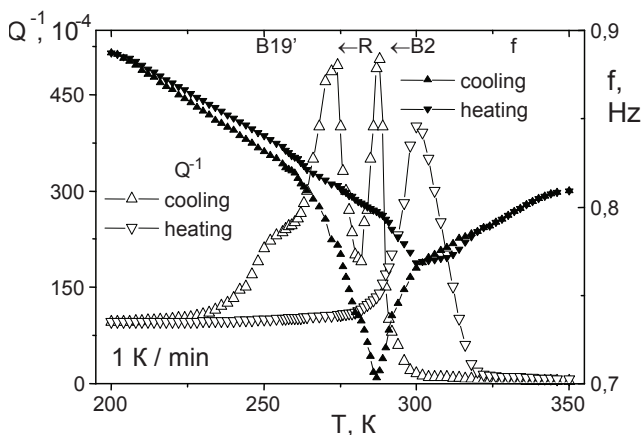


Рис. 7.24. Температурная зависимость внутреннего трения Q^{-1} и резонансной частоты f при охлаждении и нагревании сплава с памятью формы, имеющего состав Ti–50.6 at% Ni

Заключение

Из приведенных в настоящей главе описаний механизмов неупругости и примеров применения механической спектроскопии для исследования очень широкого и разнообразного круга явлений в чистых металлах и сплавах видно, что механическая спектроскопия является очень мощным инструментом металлургических и металлофизических исследований. Она обладает высокой селективностью и во многих случаях – высокой чувствительностью и точностью. Однако ее применение в металлургическом исследовании требует хорошей изученности механизмов, вызывающих неупругость, и поэтому в ряде случаев к расшифровке данных, полученных этим методом, следует подходить достаточно осторожно.

Контрольные вопросы

1. В чем состоит различие между упругой и неупругой деформациями?
2. Что является элементами спектра механической спектроскопии?
3. В чем преимущества и недостатки механической спектроскопии как метода исследования металлов?
4. Чем диффузия под напряжением отличается от обычной диффузии?
5. Чем механизм релаксации Снука отличается от механизма релаксации Зинера?
6. Какую информацию получают при измерении максимумов Снука в процессе закалочного и деформационного старения?
7. Какую дополнительную информацию, по сравнению с традиционными методами, дает механическая микроскопия при изучении процессов диффузии?

Список литературы

1. М.С. Блантер, Ю.В. Пигузов, Г.М. Ашмарин, М.А. Выбойщик, С.А. Головин, И.С. Головин, В.Л. Столяров, И.Т. Турдыбеков. Метод внутреннего трения в металловедческих исследованиях (справочник) // Москва, «Металлургия», 1991. – 248 с.
2. M.S. Blanter, I.S. Golovin, H. Neuhauser, H.-R. Sinning. Internal Friction in Metallic Materials. A. Handbook // Springer, 2007.– 539 p.

Оглавление

Предисловие	3
-------------------	---

Глезер А. М., Пермякова И. Е.

Глава 1. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЗАКАЛКИ ИЗ РАСПЛАВА

5	7
Введение	7
1.1. Закалка из расплава	8
1.2. Общая классификация наноструктурных состояний	12
1.3. Классификация нанокристаллов, формирующихся при за- калке из расплава	25
1.4. Первый тип нанокристаллов	28
1.4.1. Структура	28
1.4.2. Фазовые превращения	32
1.4.3. Механические свойства	35
1.4.4. Магнитные свойства	36
1.5. Второй тип нанокристаллов	36
1.6. Третий тип нанокристаллов	45
1.6.1. Общие закономерности	45
1.6.2. Критерий перехода от аморфного состояния к нанокристаллическому	46
1.6.3. Термодинамика кристаллизации	49
1.6.4. Механизмы кристаллизации	51
1.6.5. Кинетика кристаллизации	54
1.6.6. Размер продуктов кристаллизации	58
1.7. Четвертый тип нанокристаллов	62
1.7.1. Общие положения	62
1.7.2. Структура и механические свойства	63
1.7.3. Природа нанокристаллизации	67
Заключение	74
Контрольные вопросы	75
Список литературы	77
Список дополнительной литературы	88

Лесюк Е. А., Алёхин В. П.

Глава 2. УЛЬТРАЗВУКОВОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

89	92
Введение	92
2.1. Оборудование для поверхностной упрочняющей ультра- звуковой обработки конструкционных материалов.....	98

2.2.	Оптимальные параметры поверхностной упрочняющей ультразвуковой обработки конструкционных материалов ..	101
2.3.	Влияние УЗО на структуру и механические свойства инструментальной стали 4Х5МФ1С	113
2.4.	Практическое применение поверхностной упрочняющей ультразвуковой обработки	118
	Контрольные вопросы	121
	Список литературы	122

Макаров А. В.

Глава 3. НАНОСТРУКТУРИРУЮЩАЯ ФРИКЦИОННАЯ ОБРАБОТКА УГЛЕРОДИСТЫХ И НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ

	Введение	125
3.1.	Наноструктурирование сплавов железа при фрикционной обработке в условиях трения скольжения	128
3.2.	Влияние технологических параметров фрикционной обработки на накопление пластической деформации и поврежденность поверхностных слоев	134
3.3.	Изменение химического состава поверхностных слоев при фрикционной обработке	146
3.4	Упрочнение сталей при наноструктурировании поверхности фрикционной обработкой	151
	3.4.1 Примеры нанокристаллических структур, сформированных фрикционной обработкой в закаленных сталях	151
	3.4.2 Влияние содержания углерода в закаленных сталях и дополнительного легирования элементами замещения на упрочнение при фрикционной обработке	156
	3.4.3 Влияние структурно-фазового и химического состава сталей на глубину упрочнения при фрикционной обработке	159
3.5	Влияние фрикционной обработки на сопротивление термическому разупрочнению закаленных сталей	162
	3.5.1 Влияние содержания углерода на теплостойкость закаленных углеродистых сталей, подвергнутых фрикционной обработке	162
	3.5.2 Влияние длительного нагрева на микротвердость и структуру деформированной трением закаленной эвтектоидной стали	169

3.5.3	Влияние дополнительного легирования на разупрочнение при нагреве закаленных углеродистых сталей, подвергнутых фрикционной обработке ...	172
3.5.4	Причины повышенной теплостойкости НКС, сформированных в закаленных сталях фрикционной обработкой	174
3.6	Влияние фрикционной обработки на трибологические свойства закаленных углеродистых сталей	175
3.7	Влияние фрикционной обработки на механические свойства и особенности разрушения сталей	179
3.7.1	Влияние фрикционной обработки на механические свойства и особенности деформирования отожженной низкоуглеродистой стали при статическом и циклическом растяжении	179
3.7.2	Влияние фрикционной обработки и последующего отпуска на механические свойства при растяжении закаленной среднеуглеродистой стали	184
3.8	Использование микроиндентирования для анализа поверхностей, подвергнутых фрикционной обработке	185
3.9	Комбинированная деформационно-термическая обработка сталей	187
3.10	Преимущества фрикционной обработки и перспективы ее использования в инновационных технологиях	189
	Контрольные вопросы	194
	Список литературы	195
	Дополнительная литература	208

Гринберг Е. М.

Глава 4. ВЛИЯНИЕ БОРА НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ 209

	Введение	
4.1.	Физическая природа высокой эффективности влияния бора на структурообразование и свойства сталей	213
4.2.	Влияние бора на критические точки и рост аустенитного зерна при нагреве	216
4.3.	Влияние содержания бора и параметров термической обработки на структурообразование при замедленном охлаждении	218
4.4.	Влияние бора и параметров термической обработки на структурообразование при ускоренном охлаждении	228

4.5.	Пути повышения прокаливаемости борсодержащих сталей	234
4.6.	Влияние бора и параметров термической обработки на механические свойства сталей	239
4.7.	Области применения микролегированных бором конструкционных сталей	241
	Контрольные вопросы	246
	Список литературы	247

Романов А. Е., Колесникова А. Л., Айфантис Э.

Глава 5. ДИСКЛИНАЦИИ И СТРУКТУРА

МАТЕРИАЛОВ	251	
Введение	254	
5.1.	Исторические аспекты дисклинационного подхода	254
5.2.	Наблюдение дисклинаций в материалах	257
5.3.	Основы теории дисклинаций	262
5.3.1.	Геометрические свойства дисклинаций	262
5.3.2.	Упругие поля и энергии прямолинейных клиновых дисклинаций	270
5.3.3.	Экранирование дисклинаций	275
5.4.	Дисклинационные модели структуры и пластической деформации твердых тел	282
5.4.1.	Ротационные структуры в твердых телах	284
5.4.2.	Пластическая деформация и упрочнение	286
5.4.3.	Дисклинации в объемных нанокристаллических материалах	289
5.4.4.	Модели реакции-диффузии для дисклинаций	294
5.4.5.	Дисклинации в тонкопленочных гетероструктурах	297
5.4.6.	Дисклинации в малых частицах	301
	Заключение	303
	Контрольные вопросы	304
	Список литературы	304

Поков А. В.

Глава 6. РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ С

РАЗЛИЧНЫМ СТРУКТУРНЫМ СОСТОЯНИЕМ 317

Введение	322	
6.1.	Параметры диффузии и их физический смысл	323
6.2.	Виды диффузионных процессов в твердых телах	326
6.3.	Общая характеристика методов исследования диффузии. Рентгеновские методы	328

6.4.	Рентгенографическое измерение параметров объемной гетеродиффузии в поликристаллах	330
6.4.1.	Особенности диффузии в поликристаллах	331
6.4.2.	Измерение поверхностной концентрации диффузанта рентгенографическим методом	335
6.4.3.	Точность и границы применимости рентгенографических измерений параметров объемной диффузии	340
6.5.	Измерение параметров зернограничной гетеродиффузии в поликристаллах	341
6.5.1.	Модель поликристалла и зернограничной диффузии	342
6.5.2.	Методика измерений aD_{gb}	344
6.6.	Объемная диффузия в монокристаллах	347
6.7.	Объемная и межчастичная диффузия в спекаемых порошковых смесях	354
6.7.1.	Измерение коэффициента объемной гетеродиффузии в порошковых спеках	355
6.7.2.	Рентгенографическое измерение коэффициента межчастичной диффузии D_{pb}	359
6.8.	Диффузия в наноструктурных и аморфных сплавах	367
	Заключение	376
	ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Установление связи между величиной интенсивности рентгеновских дифракционных линий и параметрами диффузионного процесса в поликристалле	378
	ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Вывод связи интенсивности дифракционных рентгеновских линий компонентов порошкового спека с параметрами диффузионного процесса при спекании	380
	ПРИЛОЖЕНИЕ 3. Вывод рабочих формул для расчета коэффициента межчастичной диффузии δD_{pb}	385
	Контрольные вопросы	392
	Список литературы	393
	Список дополнительной литературы для самостоятельного изучения	395

Блантер М. С.

Глава 7. МЕХАНИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	397
Введение	399
7.1. Механизмы неупругости	403
7.1.1. Внутреннее трение, вызываемое «диффузией под напряжением» растворенных атомов	403

7.1.2.	Релаксация Снука	404
7.1.3.	Релаксационные максимумы из-за внедренных атомов в металлах с ГЦК решеткой	409
7.1.4.	Релаксация Зинера	410
7.1.5.	Дислокационное внутреннее трение	411
7.2.	Металловедческие задачи, решаемые методом механической спектроскопии	415
7.2.1.	Диффузия	415
7.2.2.	Определение концентрации твердого раствора и границ растворимости	419
7.2.3.	Закалочное и деформационное старение	422
7.2.4.	Полиморфные и мартенситные превращения	425
	Заключение	427
	Контрольные вопросы	428
	Список литературы	428

Учебное издание

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Учебное пособие

Том IV

Под редакцией
Дмитрия Львовича Мерсона

Техническое редактирование, оформление
и компьютерная вёрстка *Е.В. Черняевой*

Подписано в печать 22.06.2011. Формат 60×84/16.
Печать оперативная. Усл. п. л. 25,28.
Тираж 400 экз. Заказ № 4-09-11.

Тольяттинский государственный университет
445667, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14

