

Министерство образования и науки Российской Федерации

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

А. И. РУДСКОЙ Г. Е. КОДЖАСПИРОВ

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ МЕТАЛЛОВ

*Рекомендовано Учебно-методическим объединением
по университетскому политехническому образованию в качестве
учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению подготовки магистров
в образовательной области «Металлургия, машиностроение
и материалобработка»*

2-е издание, переработанное и дополненное

Санкт-Петербург
Издательство Политехнического университета
2012

УДК 621.771(075.8)

Р83

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор
Санкт-Петербургского института машиностроения *Г. П. Анастасиади*
Доктор технических наук, профессор
Санкт-Петербургского государственного политехнического
университета *А. А. Попович*

Рудской А. И. **Технологические основы получения ультрамелкозернистых металлов** : учеб. пособие / А. И. Рудской, Г. Е. Коджаспиров. – 2-е изд., перераб. и доп. – СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2012. – 247 с.

Соответствует содержанию федеральной дисциплины для подготовки магистров по направлению «Металлургия, машиностроение и материалобработка».

Содержит сведения для чтения лекций и проведения лабораторных работ по изучению технологий получения ультрамелкозернистых металлических материалов (в том числе наноструктурных), основанных на применении методов пластического деформирования, термической и термомеханической обработки, порошковой металлургии и др., а также на использовании специального оборудования, в том числе для физического моделирования вышеупомянутых технологических процессов.

Предназначено для студентов вузов, обучающихся по магистерской программе «Методы получения и обработки металлических наноструктурных материалов» направления «Металлургия, машиностроение и материалобработка». Может быть также использовано при обучении в системах повышения квалификации, в учреждениях дополнительного профессионального образования.

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

ISBN 978-5-7422-3425-8

© Рудской А. И., Коджаспиров Г. Е., 2012
© Санкт-Петербургский государственный
политехнический университет, 2012

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список принятых сокращений.....	6
Введение.....	7
1. Методы получения ультрамелкозернистых металлических материалов.....	13
1.1. Ультрамелкозернистые материалы. Описание и классификация.....	13
1.2. Способы получения нанопорошков для формирования ультрамелкозернистых материалов.....	17
1.2.1. Механическое диспергирование и последующее компактирование.....	21
1.2.2. Газофазный синтез наноразмерных частиц.....	26
1.3. Методы и схемы получения объемных ультрамелкозернистых материалов с использованием интенсивной пластической деформации.....	41
1.3.1. Деформация кручением под высоким давлением.....	43
1.3.2. Равноканальное угловое прессование.....	45
1.3.3. Многопроходная пакетная прокатка.....	49
1.3.4. Всесторонняя ковка и другие методы обработки металлов давлением.....	51
2. Структурообразование и разрушение при интенсивной пластической деформации.....	56
2.1. Механизмы упрочнения металлических материалов.....	56
2.2. Теории разрушения, роль величины зерна и границ.....	60
2.3. Формирование ультрамелкозернистой структуры в материалах при интенсивной пластической деформации.....	75
2.3.1. Роль физики больших пластических деформаций при формировании ультрамелкозернистых структур.....	79
2.3.2. Структурные и фазовые превращения при горячей пластической деформации.....	89

2.3.3. Структурообразование и фазовые превращения при теплой деформации.....	105
2.3.4. Структурообразование при холодной пластической деформации.....	120
3. Технологические процессы изготовления листа с ультрамелкозернистой структурой.....	135
3.1. Контролируемая прокатка листа из трубных низкоуглеродистых микролегированных сталей.....	139
3.2. Современные технологии изготовления высокопрочного листа из феррито-бейнитных сталей с использованием термомеханической обработки.....	141
3.3. Перспективные технологии многопроходной пакетной прокатки в режимах термомеханической обработки для создания ультрамелкозернистой структуры в низкоуглеродистой ста- ли.....	147
4. Высокотемпературная термомеханическая обработка как способ получения ультрамелкозернистой структуры сортового проката.....	159
4.1. Технологические основы прокатки в режимах высоко- температурной термомеханической обработки.....	159
4.2. Высокотемпературная термомеханическая обработка коррозионностойких аустенитных и аустенитно-ферритных ста- лей.....	163
4.3. Высокотемпературная термомеханическая обработка конструкционных феррито-перлитных сталей.....	176
5. Современные методы оценки ультрамелкозернистой структуры металлических материалов.....	180
5.1. Общая классификация методов.....	180
5.2. Электронная микроскопия.....	182
5.2.1. Просвечивающая электронная микроскопия.....	185
5.2.2. Растровая электронная микроскопия.....	193
5.3. Рентгеноструктурный анализ.....	197
5.4. Сканирующая туннельная микроскопия.....	201
5.5. Атомно-силовая микроскопия.....	205

6. Перспективные ультрамелкозернистые материалы и область их применения.....	208
6.1. Титановые сплавы в технике и медицине.....	208
6.1.1. Технология получения длинномерных прутков нанотитана для медицинских применений.....	210
6.1.2. Разработка технологии получения ультрамелкозернистых титановых сплавов для изделий промышленного назначения.....	213
6.2. Ультрамелкозернистые сплавы с эффектом памяти формы и область их применения.....	217
6.3. Ультрамелкозернистая медь и ее сплавы.....	222
6.4. Микролегированные строительные низкоуглеродистые стали с ультрамелкозернистой структурой.....	227
Библиографический список.....	238

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

- УМЗ – ультрамелкозернистый
РКУП – равноканальное угловое прессование
ИПД – интенсивная пластическая деформация
МПП – многопроходная пакетная прокатка
ОМД – обработка металлов давлением
ТМО – термомеханическая обработка
ВТМО – высокотемпературная термомеханическая обработка
НК – нанокристаллический
СМК – субмикрокристаллический
ГЗ – границы зерен
ГЦК – гранецентрированная кубическая решетка
ОЦК – объемцентрированная кубическая решетка
ПКЖ - пентакарбонил железа
РСА – рентгеноструктурный анализ
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
РЭМ – растровая электронная микроскопия
АПС – аккумулируемая прокатка с соединением
КП – контролируемая прокатка
МКК – межкристаллитная коррозия
ОТО – обычная термообработка
ЭЛТ – электроннолучевая трубка
СТМ – сканирующая туннельная микроскопия
АСМ – атомно-силовой микроскоп
ТМС – термомеханическое соединение
КИМ – коэффициент использования металла
ЭПФ – эффект памяти формы
ИПДК – интенсивная деформация кручением

ВВЕДЕНИЕ

Наибольший удельный вес в общем объеме конструкционных материалов составляют металлические, керамические, полимерные и композиционные. Металлические материалы обладают наилучшим соотношением между прочностью и пластичностью, возможностью регулирования этого соотношения путем варьирования состава и технологических методов воздействия на структуру и фазовый состав и, соответственно, на конструкционную прочность, что в конечном итоге определяет выбор их применения в конкретных конструкциях. Керамические и полимерные материалы менее пластичны, нежели металлические, а композиционные по указанным характеристикам занимают промежуточное положение между керамическими и металлическими материалами. Оптимальное соотношение между прочностью и пластичностью металлических материалов определило их преобладающую долю в общем объеме конструкционных материалов, которая превышает 90 %. Мировое производство стали непрерывно возрастало и к концу XX в. достигло 800 млн. т в год [1]. Некоторое замедление темпов роста в значительной мере связано с удовлетворением потребности за счет повышения качества сталей (см. табл. В.1) [1].

К настоящему времени в России разработано и используется около 2000 марок сталей и выпускается более 15 млн. вариантов исполнения металлопродукции, включающих металлы массового назначения (стали, алюминиевые сплавы, титановые сплавы и др.), высокопрочные стали и сплавы, жаропрочные сплавы, хладостойкие стали, коррозионностойкие стали и сплавы, износостойкие стали, радиационностойкие стали и сплавы, литейные чугуны и др.

Прирост прочностных свойств конструкционных материалов за последние десятилетия был обусловлен в основном разработкой сплавов с новым химическим и фазовым составом. В последние годы наметились новые пути повышения свойств конструкционных материалов за счет целенаправленного формирования микро- и нанокристаллической структуры [2–6]. Химический и фазовый состав,

форма, размеры и другие характеристики кристаллитов и границ раздела оказывают определяющее влияние на свойства материалов. Многообразие методов порошковой металлургии - компактирование нанопорошков, интенсивная пластическая деформация и кристаллизация из аморфного состояния - обеспечивает широкие возможности для получения наноматериалов. На уплотнение дисперсных порошков значительное влияние оказывают такие параметры, как средний размер частиц, содержание примесей, состояние поверхности, форма частиц и способ прессования. Для прессования нанопорошков широко применяют одноосное прессование: статическое (в пресс-формах, штамповка), динамическое (магнитно-импульсное, взрывное) и вибрационное (ультразвуковое). Для получения высокоплотных однородных материалов используется всестороннее (изостатическое) прессование: гидростатическое, газостатическое, квазигидростатическое (в специальных пресс-формах под высоким давлением). Применяются также методы интенсивного пластического деформирования (ИПД) – кручение под высоким давлением и др. [4–6].

Таблица В.1

**Механические свойства
обычной углеродистой высокопрочной стали**

Свойства	Углеродистая сталь	Высокопрочная сталь
Предел прочности, МПа	400 – 450	2500 – 2800
Предел текучести, МПа	200 – 250	1700 – 2800
Предел выносливости, МПа (на базе 10^7 циклов)	120 – 150	–
Относительное удлинение, %	20	9 – 14
Ударная вязкость, Дж / см ²	45 – 50	35 – 45

Перспективный способ получения наноматериалов – спекание нанопорошков под давлением. Методами горячего изостатического прессования и высокотемпературной газовой экструзии получены компакты из нанопорошков Ni, Fe и WC-Co с повышенными прочностными свойствами [7, 8].

Метод ИПД, заключающийся в обжатии с большими степенями деформации при относительно низких температурах (ниже $0.3-0.4 T_{пл}$, где $T_{пл}$ - температура плавления материала) в условиях высоких приложенных давлений, позволяет получать объемные беспористые нанокристаллические металлы и сплавы [5]. Обычные методы деформации: прокатка, волочение, прессование и др., которые, в конечном счете, приводят к уменьшению поперечного сечения заготовки и не позволяют достигать большой степени измельчения зерна. Нетрадиционные методы: кручение под гидростатическим давлением, равноканальное угловое прессование, знакопеременный изгиб, которые позволяют деформировать заготовку без изменения её сечения и формы и достигать необходимых высоких степеней деформации и измельчения зерна. К настоящему времени нано- и субмикроструктурная структура в ходе ИПД получена в алюминии, железе, магнии, вольфраме, никеле, титане и их сплавах. Такая структура приводит к изменению физических и механических свойств (значительно повышает прочность при сохранении пластичности, износостойкость, способствует высокоскоростной и низкотемпературной сверхпластичности).

Наноструктурные материалы, обладающие повышенными прочностными и магнитными свойствами, возможно получать и из аморфных сплавов посредством низкотемпературного отжига. Наноструктура может состоять только из кристаллитов или из смеси наноразмерных кристаллов и аморфной фазы. Наноструктурные сплавы получают также методами термомеханической обработки прессовок из аморфных порошков [9]. Полученные материалы отличаются повышенными прочностными и другими физическими свойствами. С уменьшением размера зерна от 1 мкм до 2 нм объемная доля межзеренного вещества увеличивается до 88 % (рис. В.1).

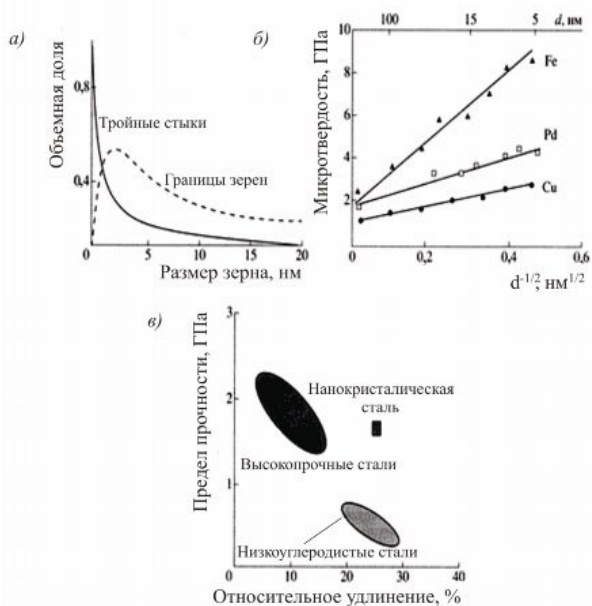


Рис. В.1. *a* – зависимость объемной доли границ зерен и тройных стыков от размера зерна (при толщине границы зерна 1 нм); *б* – влияние размера зерна на микротвердость металла; *в* – соотношение между прочностью и пластичностью для сталей [1]

Объемные доли межзеренной и внутризеренной (совершенной) компоненты равны при размере зерна около 5 нм. Объемная доля тройных стыков значительно возрастает при размерах зерен менее 10 нм [10]. В ряде случаев при уменьшении размера зерна наблюдается изменение межатомных расстояний в кристаллической решетке. Однако четкой закономерности здесь не наблюдается [5, 11].

Формирование нанокристаллических структур позволяет получать конструкционные материалы с уникально высокими свойствами. Например, их микротвердость в 2–7 раз выше, чем твердость крупнозернистых аналогов, при этом не зависит от метода получения материала (рис. В.1, б) [12]. Прочность нанокристаллических материалов при растяжении в 1,5-2 раза выше, чем у крупнозернистых аналогов

(данная проблема требует дальнейшего изучения). Однако в ряде работ наблюдали падение твердости с уменьшением размера зерна ниже некоторого критического размера, что вероятнее всего связано с увеличением доли тройных стыков границ зерен [10]. Для зерен больших размеров рост прочности и твердости при уменьшении их размера обусловлен введением дополнительных границ зерен, которые являются препятствиями для движения дислокаций. При малых наноразмерных зернах рост прочности происходит благодаря низкой плотности имеющихся дислокаций и трудности образования новых. На рис. В.1, в представлено соотношение между прочностью и пластичностью для сталей. Сталь 12Х18Н10Т с нанокристаллической структурой обладает хорошим соотношением прочности и пластичности [13]. В отдельных случаях низкая пластичность нанокристаллических материалов вызывается, по-видимому, сложностью образования, размножения и движения дислокаций, а также наличием пор, микротрещин и включений в этих материалах.

При уменьшении размера зерна от 10 мкм до 10 нм скорость износа никеля снижается с 1330 до 7,9 мкм³/мкм [14]. Износостойкость алюминиевых сплавов с нанокристаллической структурой значительно выше, чем крупнозернистых (рис. В.2) [15]. Такие хрупкие материалы как интерметаллиды, становятся пластичными при уменьшении размеров зерен ниже критических размеров, что можно объяснить наличием специфических механизмов зарождения и распространения микротрещин. Для керамических нанокристаллических материалов обнаружена повышенная пластичность при низких температурах, ее можно использовать в промышленных процессах экструзии и прокатки [11].

Для всех наноматериалов (так же как и для малых частиц) имеет место увеличение теплостойкости с уменьшением размера зерна, но наибольший ее прирост наблюдается для наноматериалов, полученных прессованием порошков. Коэффициент объемного термического расширения увеличивается с уменьшением размера зерна. Коэффици-

ент граничной диффузии в наноматериалах значительно выше, чем в крупнозернистых, что позволяет их легировать нерастворимыми или слабо растворимыми элементами при обычных условиях за счет более развитой зернистой структуры [11].

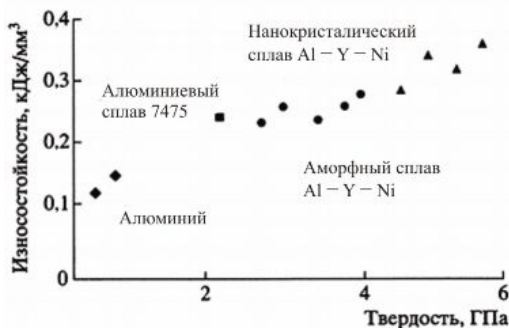


Рис. В.2. Износостойкость алюминиевых сплавов

Итак, наноразмерные структуры конструкционных материалов открывают уникальные возможности для получения нового уровня свойств: высокой прочности, твердости, износостойкости при достаточно высокой пластичности. Повышение пластичности керамики и интерметаллидов открывает большие перспективы для их использования в конструкциях.

Разработка технологических основ получения объемных (массивных) нанокристаллических заготовок с равномерной структурой по сечению заготовки, без пор, микротрещин и других дефектов структуры - актуальная задача, решение которой позволит расширить применение наноматериалов конструкционного назначения.

Инновационный потенциал в этой области исследований чрезвычайно высок и в настоящее время требует дальнейшего развития для реализации в конкретных областях практического применения.

1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

1.1. Ультрамелкозернистые материалы. Описание и классификация

Ультрамелкозернистые материалы – нанокристаллические (НК) и субмикроструктурные (СМК) в последние годы вызывают большой интерес.

Эти материалы имеют малый размер зерен и, следовательно, огромную протяженность границ (ГЗ) в их структуре, вследствие чего они обладают целым рядом необычных физико-механических свойств. Например, изменяются такие фундаментальные параметры как температура Кюри, модули упругости, увеличивается на несколько порядков коэффициент диффузии, в нанокристаллическом состоянии хрупкая керамика становится вязкой.

По сути УМЗ материалы представляют собой новый класс материалов с необычными физическими и механическими свойствами – аномально высокими прочностью и демпфирующими свойствами, относительно низкой температурной сверхпластичностью, повышенной вязкостью, высокими магнитными свойствами.

В последние годы разработка объемных УМЗ материалов (особенно – наноструктурных) становится одним из наиболее важных направлений современного материаловедения. Наноструктурирование различных материалов открывает возможности получения необычных свойств весьма привлекательных в плане повышения функциональных свойств изделий различного назначения [1–5].

Наноструктурными материалами принято считать материалы с характерным размером структурных элементов размерами до 100 нанометров [2].

Уменьшение размеров кристаллитов ниже данной пороговой величины приводит к отчетливым проявлениям размерных эффектов. Под ними нужно понимать комплекс явлений, связанных с изменени-

ем свойств вещества и свойств системы, вследствие уменьшения размера частиц и возрастания доли вклада поверхностей раздела в общем объеме материала до ~ 50 %. Кроме того, сами зерна могут иметь различные атомные дефекты, количество и распределение которых качественно иное, чем в крупных зернах размером 5–10 мкм и более.

Таким образом, УМЗ и НК материалы представляют собой макроскопические ансамбли ультрамалых частиц.

Синтез объемных наноматериалов включает два основных подхода: так называемые - «снизу вверх» («bottom up approach») и «сверху вниз» (“top-down approach”) [5]. Первый из них включает компактирование порошков, полученных различными способами. Среди них ультрадисперсные порошки, полученные газовой конденсацией в атмосфере инертного газа или плазмохимическим методом, аэрозольным и химическим синтезом, измельчение порошков в шаровой мельнице и др.

Наиболее успешно используются для создания объемных наноструктурных материалов: газовая конденсация с последующим компактированием и обработка порошков в шаровой мельнице с последующей консолидацией.

Недостатки нижеприведенных способов:

- сохранение остаточной пористости (до 10 %) при компактировании.

- загрязнение образцов при подготовке порошков или их консолидации.

- увеличение геометрических размеров получаемых образцов.

Особое внимание получили методы диспергирования по схеме «сверху вниз (“top-down approach”)» для получения объемных наноструктурных материалов путем реализации различных схем интенсивной пластической деформации (ИПД) в том числе с использованием различных схем термомеханической обработки (ТМО). Получение новых необычно высоких свойств было реализовано применительно к широкому диапазону металлов и сплавов: в частности, достижение

очень высокой прочности и пластичности, рекордные значения усталостной долговечности, создание условий реализации сверхпластичности.

Следует отметить, что направление создания объемных материалов с ультрамелкодисперсной структурой быстро развивается и, соответственно, терминология нуждается в уточнении. Наиболее часто для описания размеров зерен используют термины - ультрамелкозернистые (УМЗ), описывающие диапазон размеров зерен до ≤ 1 мкм, включая субмикрористаллическую (СМК) и нанокристаллическую (НК) – менее 100 нм [16]. Следует отметить, что в реальных материалах помимо зерен могут существовать другие структурные элементы, имеющие размеры менее 1 мкм и даже менее 100 нм, в частности, частицы второй фазы (карбиды, нитриды, интерметаллиды и др.) различные моды дислокационной субструктуры (ячейки, полигоны, фрагменты), поры и т. д. Эти наноразмерные структурные элементы оказывают существенное влияние на свойства материалов. Например, в результате реализации ИПД могут образовываться такие наноструктурные элементы как нанодвойники, зернограничные выделения и различные моды дислокационной субструктуры с размерами 100-300 нм, которые оказывают существенное влияние на механические и функциональные свойства.

Материалы, содержащие такие наноструктурные элементы, называются «наноструктурными материалами». Но, чтобы их квалифицировать как объемные наноструктурные материалы, необходимо, чтобы такая структура имела место на протяжении 1000 и более зерен наноструктурных элементов, по крайней мере, в одном направлении, к ним относятся материалы. В одной из последних работ ведущих ученых, работающих в данной области, предлагается использовать вышеупомянутую терминологию при описании ультрамелкозернистых материалов [16].

Наноматериалы можно классифицировать по химическому составу, форме кристаллитов и расположению границ раздела (см. табл. 1.1) [2].

Таблица 1.1

Классификация наноматериалов по структуре

Форма кристаллов	Химический состав кристаллитов			
	Состав кристаллитов и границ раздела одинаковый	Состав кристаллитов различен	Состав границ и кристаллитов различен	Кристаллиты диспергированы в матрице различного состава
Слоистая				
Волокнистая				
Равноосная				

По этим параметрам они делятся на слоистые, волокнистые и равноосные, для которых соответственно толщина слоя, диаметр волокна или зерна меньше 100 нм. По химическому составу кристаллитов можно выделить четыре группы наноматериалов. Для наиболее простого варианта химический состав кристаллитов и границ раздела одинаков. Например, слоистые поликристаллические полимеры или чистые металлы с нанокристаллической равноосной структурой.

Вторая группа представляет наноструктурные материалы с кристаллитами различного химического состава, в частности, многослойные структуры.

Для материалов третьей группы химический состав зерен и границ раздела различен.

Четвертую группу составляют материалы, в которых наноразмерные компоненты структуры (слои, волокна или равноосные кристаллиты) диспергированы в матрице сплава другого химического состава. Что касается металлов, то сейчас актуальна задача получения массивных образцов равных размеров, без пор и трещин.

Использование наносостояния металлов открывает широкие перспективы их применения как конструкционных материалов. Формирование нанокристаллических структур, как было упомянуто выше, позволяет получать конструкционные материалы с уникально высокими свойствами.

1.2. Способы получения нанопорошков для формирования ультрамелкозернистых материалов

Использование нанопорошковых материалов для получения компактных наноструктурных материалов представляет большой интерес в связи с высоким инновационным потенциалом использования изготавливаемых из них ультрамелкозернистых изделий, обладающих повышенным комплексом механических и функциональных свойств. Избыточная энергия наноразмерных материалов обуславливает существенное уменьшение температур спекания и активацию процесса, что обуславливает возможность получения наноразмерных порошков и, следовательно, возможность существенного повышения уровня механических свойств [4].

Разработка методов получения объемных УМЗ изделий на основе наноструктурных порошков с равномерной по сечению детали структурой, без пор, микротрещин и других подобных дефектов – актуальная задача, решение которой позволит расширить применение наноматериалов конструкционного назначения [11].

При изготовлении УМЗ материалов в качестве исходного сырья используют ультрадисперсные порошки, как правило, частицы размером не более 100 нм, в ряде случаев несколько больших, но с измельченной структурой с размерами в данном диапазоне [5]. Последующие операции - прессование, спекание, горячее прессование и т. п. -

призваны обеспечить получение заготовок и изделий заданной формы и размеров с соответствующей структурой и свойствами. Применительно к УМЗ, включая НС материалы, компактирование должно обеспечить, с одной стороны, практически полное уплотнение (т. е. отсутствие в структуре макро- и микропор), а с другой стороны, сохранить УМЗ - структуру, связанную с исходными размерами ультрадисперсного порошка.

Методы получения порошков для изготовления УМЗ-материалов весьма разнообразны [4, 5, 7, 8, 11]; их можно разделить на химические и физические, к числу последних относятся конденсационный метод [17] и электрический взрывы [18].

Химические методы (плазмохимический [5], лазерный, электрохимический и другие), как правило, более универсальны и более производительны, но управление размерами, составом и формой частиц легче осуществляется при использовании физических методов, особенно конденсационных.

Конденсационный способ получения объемных наноструктурных материалов использует метод испарения и конденсации атомов для образования нанокристаллических частиц, осаждаемых на холодную поверхность вращающегося цилиндра [17]. Испарение и конденсацию осуществляют в атмосфере разреженного инертного газа, обычно гелия. При одинаковых условиях испарения и конденсации металлы с более высокой температурой плавления образуют частицы меньшего размера. Осажденный конденсат специальным скребком снимают с поверхности цилиндра и собирают в коллектор. После откачки инертного газа в вакууме проводят предварительное (под давлением примерно 1 ГПа) и окончательное (под давлением до 10 ГПа) прессование нанокристаллического порошка (рис. 1.1).

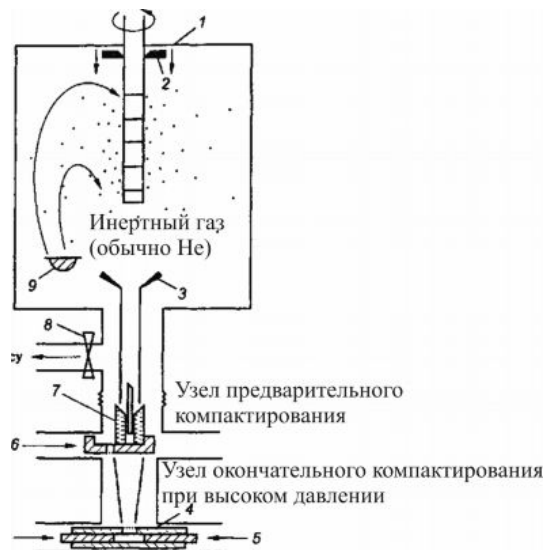


Рис. 1.1. Схема аппаратуры для получения объемных нанокристаллических (НК) материалов методом испарения, конденсации и компактирования [1-Валиев - 2007]:

1 – вращающийся цилиндр, охлаждаемый жидким азотом;
 2 – скребок; 3 – воронка; 4 – гильза; 5 – поршень; 6 – салазки;
 7 – фиксирующая пресс-форма; 8 – клапан; 9 – испаритель [17]

В результате получают диски диаметром 5-15 и толщиной 0,2–3,0 мм с плотностью 70–90 % теоретической плотности соответствующего материала (обычно до 90–95 %) для нанокристаллических металлов и до 85 % для нанокерамики. Полученные этим способом компактные наноматериалы в зависимости от условий испарения и конденсации состоят из частиц со средним размером от нескольких до десятков нанометров.

Исключение контакта с окружающей средой при получении нанопорошка и его прессовании позволяет избежать загрязнения компактных нанокристаллических образцов, что весьма важно при изучении наноструктуры металлов и сплавов. Описанную аппаратуру применяли также для получения нанокристаллических оксидов и нитри-

дов [17]. В этом случае металл испаряется в кислородо- или азотсодержащую атмосферу.

Пористость компакта, полученного из ультрадисперсных порошков, связана с наличием нанопор в тройных стыках кристаллитов. Уменьшение дисперсности порошков сопровождается заметным снижением их уплотняемости при прессовании с использованием одинакового давления. Понижение и более равномерное распределение пористости достигаются прессованием при такой повышенной температуре, которая еще не приводит к интенсивной рекристаллизации. Так, обычное спекание высокодисперсного порошка оксида циркония с размером частиц 40–60 нм при 1370 К в течение 10 с позволяет достичь относительной плотности 72 % при средней величине зерна в спеченном образце 300 нм. Горячим прессованием при этой же температуре и давлении 1,6 ГПа получают спеченный материал с относительной плотностью 87 % и средним размером зерна 130 нм [19].

Снижение температуры спекания до 1320 К и увеличение продолжительности спекания до 5 ч дали возможность получить компактный оксид циркония ZrO_2 с относительной плотностью более 90 % и средним размером зерна 85 нм. Горячим прессованием порошка нитрида титана ($d \sim 80$ нм) при 1743 К и давлении прессования 4 ГПа удалось получить компактные образцы с плотностью 98 % теоретической, однако (судя по дифракционным данным) после горячего прессования вследствие интенсивной рекристаллизации средний размер зерна был не менее 0,3 мкм. Самые плотные (с относительной плотностью 98 %) образцы нитрида титана получают спеканием образцов, спрессованных из наиболее мелких нанопорошков (диаметром от 8 до 25 нм) с минимальной дисперсией размеров зерен.

В целом для получения компактных нанокристаллических материалов, в особенности керамических, перспективно прессование с последующим спеканием нанопорошков. При реализации этого способа необходимо избегать укрупнения зерен на стадии спекания спрессованных образцов. Это возможно при высокой исходной плотности

прессовок, когда процессы спекания протекают достаточно быстро, и при относительно низкой температуре менее 0,5 Тпл. (Тпл – температура плавления). Создание таких плотных образцов является серьезной проблемой, поскольку нанокристаллические порошки плохо прессуются и традиционные методы статического прессования не приводят к достаточно высокой плотности.

Для компактирования нанокристаллических порошков может быть достаточно эффективен магнитно-импульсный метод, как это показано в работах В. В. Иванова с сотрудниками [20]. Метод магнитного импульсного прессования позволяет генерировать импульсные волны сжатия с амплитудой до 5 ГПа и длительностью в несколько микросекунд. Этот метод основан на концентрировании силового действия магнитного поля мощных импульсных токов, и он позволяет относительно просто управлять параметрами волны сжатия.

1.2.1. Механическое диспергирование и последующее компактирование

Основой механического измельчения является механическая обработка порошков или их смесей в мельницах. При этом происходят измельчение и пластическая деформация веществ, ускоряется массоперенос, а также осуществляется перемешивание компонентов смеси на атомарном уровне (механическое легирование) [21]. В результате механического воздействия в приконтактных областях твердого вещества происходит сильная пластическая деформация. Релаксация возникающих напряжений может происходить путями выделения тепла, образования новой поверхности, возникновения различных дефектов в кристаллах, возбуждения химических реакций в твердой фазе. Схематично данный процесс представлен на рис. 1.2.

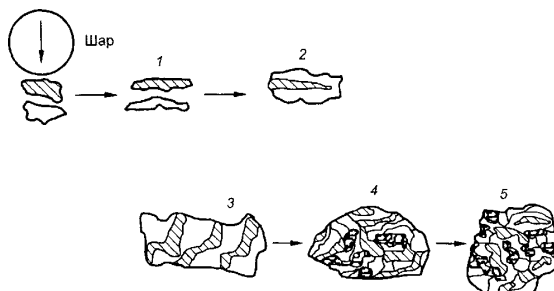


Рис. 1.2. Схема воздействия на материал во время шарового размола [22]:
 1–5 – стадии механического легирования двух металлов;
 2, 3 - механическое сплавление;
 4, 5 – образование наноструктур и новых соединений

Преимущественное направление релаксации зависит от свойств вещества, условий нагружения (мощности подведенной энергии, соотношения между давлением и сдвигом), размеров и формы частиц. По мере увеличения мощности механического импульса и времени воздействия происходит постепенный переход от релаксации путем выделения тепла к релаксации, связанной с разрушением, диспергированием и пластической деформацией материала и появлением аморфных структур различной природы. Каналом релаксации поля напряжений может быть также химическая реакция, инициируемая разными механизмами, такими как прямое возбуждение и разрыв связи, которые могут реализоваться в вершине трещины, или локальный тепловой разогрев.

Механический размол является наиболее производительным способом получения больших количеств нанокристаллических порошков различных материалов: металлов, сплавов, интерметаллидов, керамики, композитов. В результате механического истирания и механического сплавления может быть достигнута полная растворимость в твердом состоянии таких элементов, взаимная растворимость которых в равновесных условиях пренебрежимо мала [22].

Для размола и механохимического синтеза применяют планетарные, шаровые и вибрационные мельницы; средний размер получаемых нанокристаллов в порошках может составлять от 200 до 5–10 нм.

На рис. 1.3 показаны схема атритора, в котором за счет вращения измельчаемой шихты и шаров совмещаются ударное и истирающее воздействия, и схема вибрационной мельницы, конструкция которой обеспечивает высокую скорость движения шаров и частоту ударов [3]. Для провоцирования разрушения измельчение часто проводится в условиях низких температур. На эффективность измельчения оказывает влияние соотношение массы шаров и измельчаемой смеси, которое обычно поддерживается в интервале от 5:1 до 40:1.

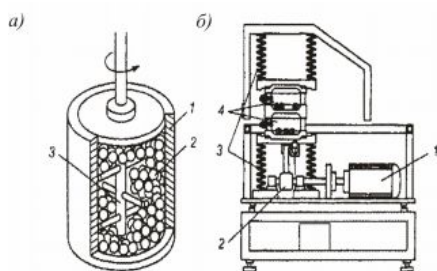


Рис. 1.3. Схема установок для измельчения
 а – атритор: 1 – корпус; 2 – шары; 3 – вращающаяся крыльчатка;
 б – вибрационная мельница:

1 – двигатель; 2 – вибратор; 3 – пружины;
 4 – барабаны с шарами и измельчаемой шихтой

Во время размола материал подвергается высокоскоростной деформации большой степени. Высокий уровень внутренних напряжений создается из-за большой плотности внесенных во время деформации дислокаций, дисклинаций, вакансий и других дефектов кристаллической решетки [23]. Дислокационные скопления претерпевают возврат и образуют ячеистую упорядоченную структуру, а деформационные субструктуры могут преобразовываться по мере увеличе-

ния степени накопленной деформации в новые большеугловые границы зерен. Несмотря на более интенсивный возврат структуры, протекающий при больших временах обработки, уровень внутренних упругих остаточных напряжений II рода остается высоким.

На рис. 1.4 показаны результаты исследований [24] изменения среднего размера зерна (рис. 1.4, а) и внутренних остаточных упругих напряжений (рис. 1.4, б) как функции времени размола, а также зависимость конечной величины среднего размера зерен, (рис. 1.4, в) от температуры плавления для некоторых гранецентрированных и объемно-центрированных кубических (г. ц. к. и о. ц. к.) металлов.

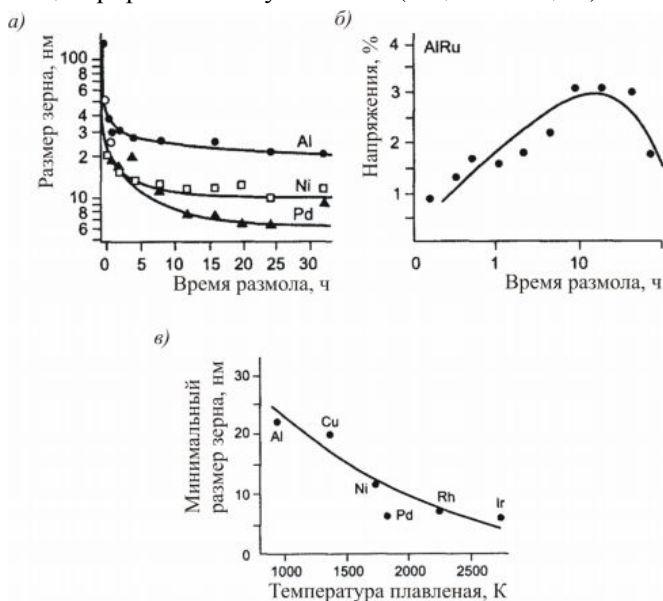


Рис. 1.4. Зависимости размера зерна (а) и внутренних напряжений (б) от времени размола и минимально достижимый размер зерна при механическом измельчении как функция температуры плавления для ряда металлов (в) [24]

Примерно после 10 ч размола средний размер зерен выходит на насыщение, и дальнейшее воздействие не приводит к еще большему

измельчению структуры. Это время является критическим и для внутренних упругих напряжений, которые начинают уменьшаться после 10 ч.

Снижение внутренних упругих напряжений при продолжении процесса размола объясняется тем, что при уменьшении среднего размера зерна в нанометрическую область (< 10 нм) требуется слишком высокий уровень внешних воздействий для генерации новых дислокаций, и дислокационные скопления могут состоять лишь из 2 – 3 дислокаций. Исходя из этого, была проведена оценка минимально возможного размера зерна:

$$d_{кр} = \frac{3Gb}{(1 - \nu)H}, \quad (1.1)$$

где G – модуль сдвига; b – вектор Бюргерса, ν – коэффициент Пуассона; H – твердость материала.

Это выражение определяет такой критический уровень накопленных во время деформации напряжений, при достижении которого уже невозможно создать дислокационное скопление, состоящее из двух дислокаций. Данная модель предполагает, что чем труднее идет процесс возврата в материале, тем сильнее можно измельчить микроструктуру. Это подтверждается экспериментально тем фактом, что материалы с более высокой температурой плавления (и соответственно с более высокой температурой начала возврата структуры) измельчаются сильнее (см. рис. 1.4, *в*). Любые способы задержки процесса возврата в структуре (многофазные материалы, композиты и т.д.) приводят к меньшему размеру зерна при измельчении при шаровом размоле.

1.2.2. Газофазный синтез наноразмерных частиц

Сравнительный анализ технологий химического синтеза нанопорошковых материалов показывает, что в настоящее время технология аэрозольного синтеза (метод химической конденсации пара) является одной из наиболее многообещающих, так как позволяет получать наночастицы практически любого химического состава в широком диапазоне варьирования размеров и концентрации легирующих элементов, сделать процесс их производства непрерывным с возможностью его применения в промышленных масштабах, а также экологически чистым и малоотходным.

На рис. 1.5 приведена общая схема экспериментальной установки для получения наночастиц методом химической конденсации пара. Исходным продуктом для получения наночастиц является некое летучее, обычно летучее металлоорганическое химическое вещество, "прекурсор" (1), который в жидком или твердом состоянии подается в термостат (2), где испаряется при некоторой заданной достаточно низкой температуре.

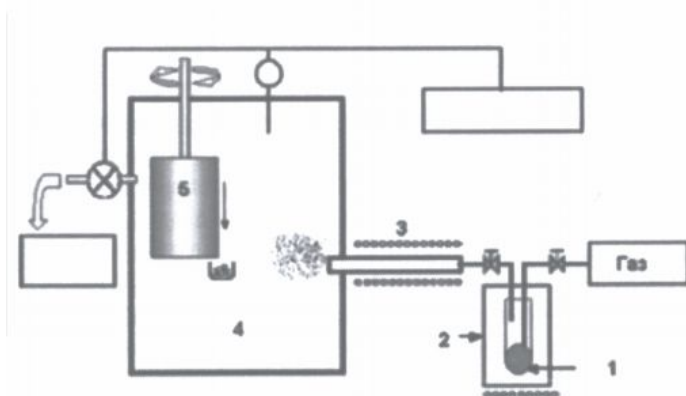


Рис. 1.5. Схема установки для получения наночастиц методом аэрозольного синтеза

Пары прекурсора захватываются потоком несущего газа и попадают в реактор (3), нагретый до более высокой, чем термостат (2), температуры. В реакторе происходит пиролиз паров прекурсора с образованием пересыщенного пара требуемого компонента (например, металла), дальнейшей конденсацией пересыщенного пара с образованием наночастиц из этого вещества. Также в реакторе могут происходить и химические реакции паров компонента с газовой фазой или паров нескольких компонентов между собой, коалесценция уже образовавшихся частиц и др. Частицы в виде аэрозоли попадают в рабочую камеру (4) с контролируемым давлением. Частицы могут быть собраны с помощью электростатических ловушек или с поверхности вращающегося диска, охлаждаемого жидким азотом (5), или просто со дна и со стенок внутреннего пространства рабочей камеры.

Основные параметры, регулируемые в процессе получения нанопорошка данным методом и влияющие на форму, средний размер, фазовый и химический состав частиц порошка - концентрация исходного металлосодержащего вещества в газовой фазе, время нахождения газовой смеси в горячей зоне реактора, температура разложения, тип используемых газов.

Физико-химические характеристики исходного вещества должны отвечать, как минимум, двум требованиям:

1) вещество должно иметь достаточно высокую упругость паров при относительно низких температурах и

2) разлагаться при более высоких температурах с образованием атомов металла. Такими веществами могут быть, например, карбонилы или ацетилацетонаты, которые и использовались для синтеза наноразмерных порошков в настоящей работе.

При получении наночастиц проводятся предварительные эксперименты по изучению скорости испарения исходных веществ при различных температурах термостата (2) и скоростях несущего газа. Для контроля скорости испарения исходные вещества были помещены в специальный сменный картридж. Определялось изменение веса

картриджа с испаряемым веществом до и после эксперимента. Скорость испарения рассчитывалась как результат деления изменения веса картриджа на время эксперимента. Известные расходы газов и исходного металлорганического вещества используются в качестве исходных данных для расчета концентрации паров "прекурсора" в газовой фазе.

Отметим, что использование системы, состоящей из двух независимых испарителей, оборудованных для подачи жидкого и твердого вещества, позволяет одновременно испарять различные исходные вещества, учитывая их термодинамические характеристики, и осуществлять относительно точный контроль концентрации вещества в газовой фазе. При получении мультикомпонентных наночастиц, как, например, сплава Fe–Co, проводился оценочный расчет необходимой концентрации компонентов в газовой смеси для получения заданного химического состава частиц, исходя из которого, выбираются условия испарения обоих веществ.

Влияние параметров процесса синтеза, таких как температура печи, скорость и тип газа, оказывают существенное влияние на распределение температур внутри реактора, и расчет или мониторинг должен быть произведен непосредственно для условий синтеза. Для оценки температурного поля реактора нами была использована коммерческая программа StreamWise Computational Fluid Dynamics. Исходными данными для расчета являются температура стенок и геометрические размеры реактора, а также расход газа и состав газовой смеси в реакторе. Еще до начала этой работы для ряда температур и скоростей потока был произведен расчет, подобный расчету, представленному в работе [26].

Однокомпонентные наночастицы (Fe, Ni, W)

В качестве примера рассмотрим получение наночастиц на основе железа в условиях динамического вакуума по методике, описанной в работах [27]. В качестве исходного вещества для синтеза был использован пентакарбонил железа (ПКЖ) – $\text{Fe}(\text{CO})_5$. При этом с помо-

щью микронасоса осуществлялась дозированная подача жидкого ПКЖ в термостат, где при температуре 150 °С происходило его испарение. В рабочей камере и в реакторе (рис. 1.5) с помощью форвакуумного насоса создавался вакуум порядка 10^{-2} Па. После откачки в течение 2-3 часов открывался вакуумный кран, и в систему подавался несущий газ с небольшим постоянным расходом (обычно 200 см³/мин) для поддержания давления. Использовался постоянный поток газа, подаваемый через испаритель с поддерживаемым заданным расходом. Температура реактора разложения варьировалась в интервале 300-1100 °С. Непосредственно после синтеза частицы были пирофорны. При заполнении рабочей камеры после эксперимента атмосферным воздухом происходило их спонтанное самовозгорание. Поэтому непосредственно после синтеза проводилась пассивация (контролируемое окисление) частиц в атмосфере аргона с содержанием кислорода порядка 10⁴ об. % в течение 2 часов. В результате таких экспериментов были получены неагломерированные наночастицы железа ОЦК-модификации со средним размером в диапазоне от 6 до 30 нм, с нормальным и логнормальным распределением по размерам в зависимости от параметров процесса. Форма частиц близка к сферической.

Характерные микрофотографии частиц приведены на рис. 1.6. Видно, что частицы имеют структуру нанокapsул и состоят из металлического сердечника, заключенного в оболочку, которая эпитаксиально связана с сердечником [17]. На рис. 1.7 изображены характерные рентгенограммы для частиц со средним размером по распределению 19, 12 и 8 нм.

При размере частиц менее 8 нм исчезают рефлексы от металлической фазы, а на месте возможных пиков железа присутствует гало, характерное для аморфной фазы. Параметр кристаллической решетки для таких частиц рассчитать невозможно, и более информативными являются результаты просвечивающей электронной микроскопии.

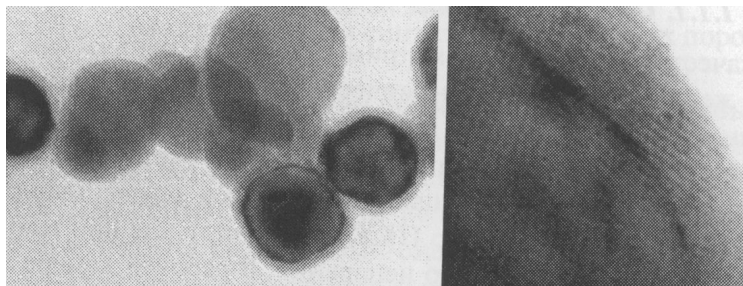


Рис. 1.6. Микрофотография частицы железа в оксидной оболочке и строение межфазной границы между оболочкой и сердечником

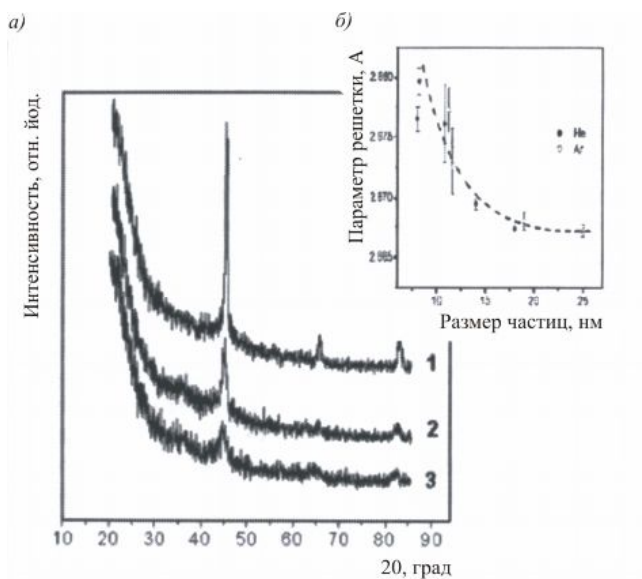


Рис. 1.7. *a* – рентгенограммы образцов порошка с размерами частиц 19 (1), 12 (2), 8 (3);
б – показано изменение параметра решетки альфа железа в зависимости от размера частиц

Фазовый состав наночастиц среднего размера более 8 нм соответствует твердому раствору на основе ОЦК– железа, оксидной или

карбидной фаз по результатам рентгеновского анализа не обнаруживается. Изменение параметра кристаллической решетки в зависимости от размера частиц представлено на рис. 1.7, б. Параметр кристаллической решетки существенно увеличивается при уменьшении размера частиц.

Расчеты параметра элементарной ячейки показывают, что значение параметра решетки частиц размером более 25 нм в пределах погрешности эксперимента равно табличному значению параметра решетки чистого железа ($a_{\text{bcc-Fe}} = 2,8664 \text{ \AA}$), а для частиц размером 8 нм он больше приблизительно на 0,5 %.

Это может быть объяснено тем, что кристаллографические плоскости ОЦК-железа сердечника когерентно связаны с плоскостями оксидной оболочки (состоящей, по данным Мессбауэровской спектроскопии, преимущественно из магнетита), а межплоскостное расстояние элементарной ячейки ОЦК-железа материала сердечника меньше, чем соответствующее ему расстояние у магнетита, составляющего оболочку сердечника, следовательно, в этом случае возникают растягивающие напряжения, искажающие кристаллическую решетку α -Fe.

Кривые распределения размеров частиц представлены на рис. 1.8.

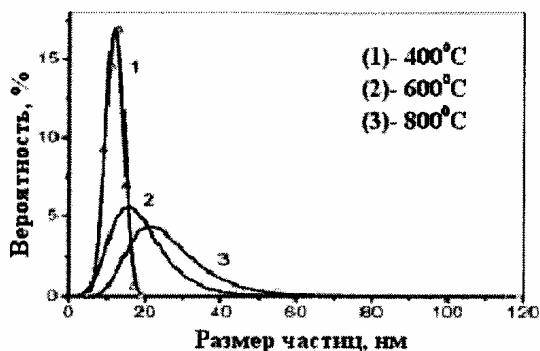


Рис. 1.8. Кривые распределения по размерам наночастиц, полученных в вакууме с использованием аргона в качестве несущего газа

При низких температурах реактора распределение частиц по размерам описывается нормальной функцией Гаусса (кривая 1), средний размер частиц – от 8 нм. Это свидетельствует о том, что образование наночастиц происходит в результате абсорбции атомов железа на выпавших кластерах [26]. С увеличением среднего размера частиц функция распределения становится более асимметричной и уже для частиц размером 19 и 25 нм, полученных при более высокой температуре, функция распределения по размерам описывается логнормальным законом.

Для частиц, полученных при температурах до 400 °С, распределение размеров более близко к нормальному (коэффициент корреляции с прямой линией 0,93 и 0,99 для логнормального и для нормального распределения, соответственно).

Другой характеристикой синтеза является тип газа. При использовании в качестве несущего газа Ar средний размер частиц порошка больше, чем в He, при одной и той же температуре реактора, как показано на рис. 1.9.

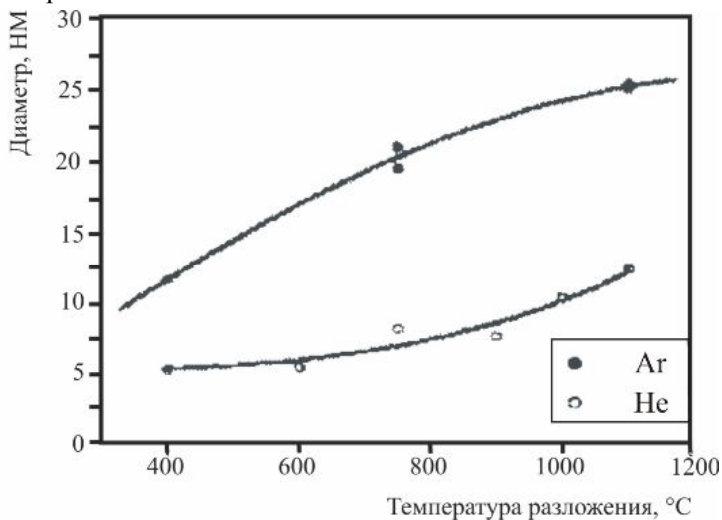


Рис. 1.9. Зависимость среднего размера частиц от температуры реактора и типа газа

Представленные на рис. 1.10 результаты электронной дифракции показывают, что фазовые составы частиц разного размера фактически не отличаются - в обоих случаях наблюдаются размытые кольцевые рефлексы от сердечника и оксидной оболочки, хотя в случае более мелких частиц они сильно размыты, а на частицах размером 19 нм наблюдаются отдельные точечные рефлексы ОЦК – фазы железа. Рентгеновский фазовый анализ показывал присутствие на дифрактограммах рефлексов только от кристаллического ОЦК – железа, при размере частиц менее 15 нм наряду с рефлексами ОЦК – железа наблюдались следы оксидной фазы, частицы размером менее 8 нм были рентгеноаморфны.

Характерной особенностью полученного железного порошка являются чрезвычайно низкая сыпучесть и насыпная плотность порошка $0,012 \text{ г/см}^3$.

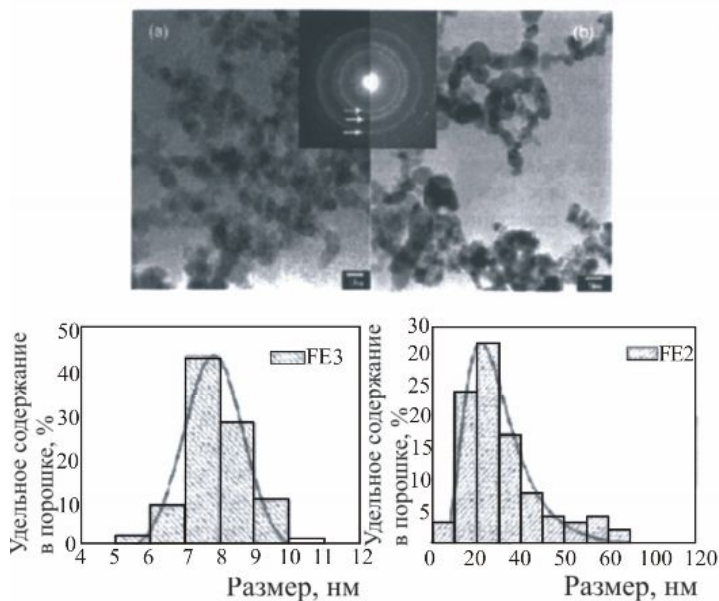


Рис. 1.10. Микрофотографии (а), электронограммы (б) и распределения по размерам, соответствующие образцам нанопорошка железа со средним размером частиц 8 и 28 нм

При более подробном рассмотрении с использованием электронной микроскопии видно, что происходит объединение частиц в непрерывные "нити", это, вероятно, связано со стремлением ферромагнитных наночастиц минимизировать свою магнитную энергию. Это подтверждает тот факт, что при диспергировании агломераций порошка на воздухе или в жидкости они легко распадаются даже без применения ультразвукового воздействия. Результаты химического анализа показывают, что содержание углерода в наночастицах не превышает 0,1 % и зависит в основном от температуры реактора разложения. Содержание кислорода зависит от среднего размера частиц и изменяется в интервале от 2 до 14 вес. % при уменьшении среднего размера частиц от 30 до 10 нм, соответственно.

Синтез наночастиц на основе железа при атмосферном давлении

Одним из основных недостатков представленного метода получения наночастиц является то, что процесс проводится в условиях вакуума. С целью совершенствования процесса синтеза наночастиц, а именно: изучения возможности массового производства нанопорошков в ходе непрерывного процесса синтеза, нами было проведено изучение возможности синтеза наночастиц при атмосферном давлении в реакторе вертикального типа [27].

Схема процесса получения нанопорошка при атмосферном давлении соответствует описанной выше, отличиями являются отсутствие вакуума и использование в ходе синтеза двух газовых потоков: несущего газа и разгоняющего газа, который подается с большим расходом непосредственно в реактор разложения.

На рис. 1.11 приведен пример расчета газовых потоков в горизонтальном реакторе при использовании газовой смеси CO – N₂ при максимальной температуре стенок реактора 1216 °C. Результаты газодинамических расчетов газа внутри реактора показали, что только использование вертикального расположения реактора обеспечивает ламинарный поток газовой смеси (рис. 1.12) и линейную зависимость

времени нахождения паров исходного вещества в реакционной зоне от расхода несущего газа.

Таким образом, основной конструкционной особенностью установки, сконструированной для проведения дальнейших исследований, явилось использование проточного реактора вертикального типа, а также наличие двух зон нагрева по длине реактора и системы независимых испарителей.

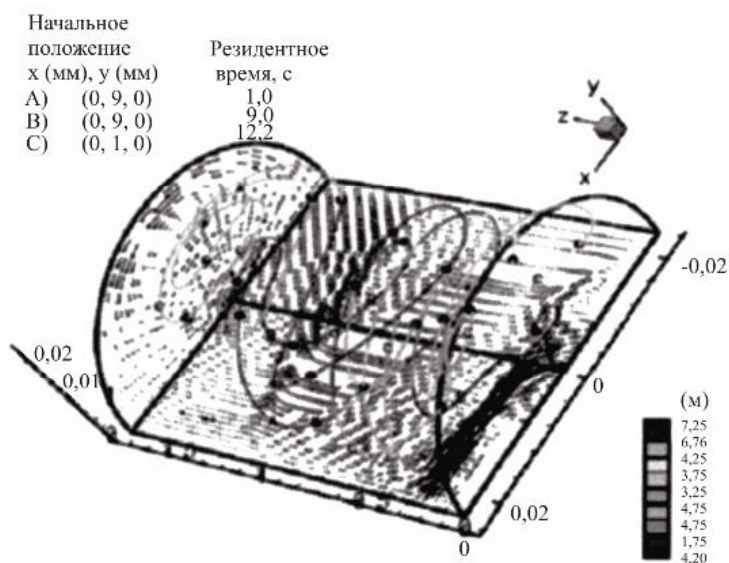


Рис. 1.11. Схема движения (температура и траектория) газа внутри реактора при его горизонтальном положении

Первичный анализ структуры и оценка размеров частиц полученного порошка проводились методом РСА (рентгеноструктурного анализа). Сравнительный анализ показал, что расчет по рентгенограммам дает погрешность порядка 20 %. Однако это позволяет проводить оценку структуры и состава порошка, как это и делалось для установления влияния режимов получения.

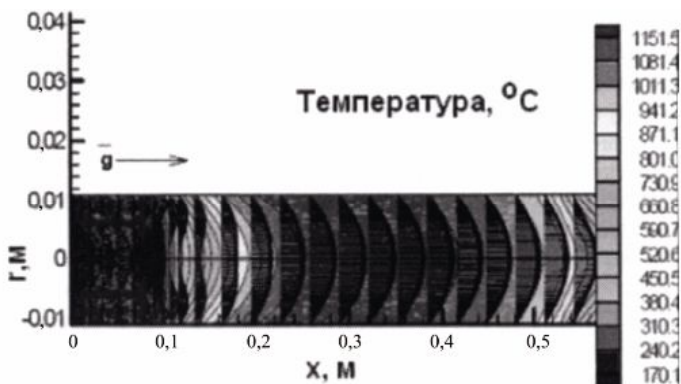


Рис. 1.12. Схема распределения температур (справа) и векторы скорости газа внутри реактора при его вертикальном положении

Основными параметрами синтеза были температура реакции разложения, скорость разгоняющего газа, скорость и температура испарения карбонила. В работе выявлено влияние их на изменение таких параметров синтеза, как концентрация паров карбонила в газовой фазе, температура и время реакции разложения, что в свою очередь определяет средний размер и структуру частиц.

С увеличением расхода разгоняющего газа (He) одновременно изменяются два параметра процесса синтеза: это концентрация паров в потоке газа и время их нахождения в зоне разложения. Поэтому независимо исследовалось влияние концентрации металлсодержащих паров на размер частиц (рис. 1.13, б, в) при одинаковых расходах разгоняющего газа, а также изменение размеров частиц с изменением скорости He в зависимости от температуры при постоянном расходе несущего газа Ag и, как следствие, постоянной концентрации паров карбонила в зоне испарения, равной 0,018 об. % (рис. 1.13, а). С увеличением концентрации карбонила в газе уширение пиков от основных линий железа на рентгенограммах уменьшается, что в соответствии с уравнением Шеррера [28] говорит об увеличении среднего размера частиц. При малых концентрациях карбонила в газовом потоке

(как видно на графиках, до 0,03 объемных процента) изменения величины уширения происходят в наиболее значительной степени. С увеличением температуры в реакторе разложения размер частиц увеличивается; вероятно, это связано с тем, что рост частиц происходит уже не только за счет поатомного присоединения, но и в процессе коагуляции уже образовавшихся кластеров [27].

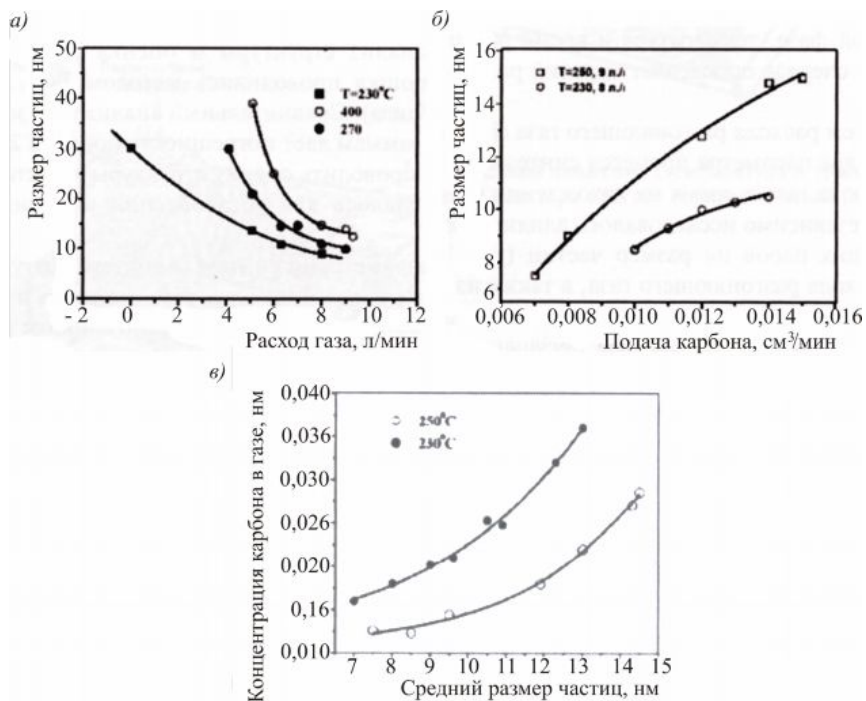


Рис. 1.13. Влияние экспериментальных параметров на средний размер частиц

По результатам рентгенофазового анализа при увеличении температуры синтеза и концентрации карбонила в газовой фазе наблюдается образование в структуре фаз цементита и аустенита, начинающееся при температурах 600 и 900 °С, соответственно. При увеличе-

нии температуры до 1100°C частицы состоят из ГЦК- и ОЦК-железа в соотношении приблизительно 2:1, при этом размер частиц увеличивается приблизительно до 0,2 мкм при постоянных других параметрах. Содержание углерода в частицах меняется от 6,67 до 0,05 мас. % в зависимости от температуры, достигая максимума при 600 °C.

Легированные металлические наночастицы

Для синтеза легированных наночастиц системы железо-кобальт из независимого испарителя по системе газовых трубок в реактор подавался пар карбонила кобальта ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$), и затем происходило совместное разложение (пиролиз) паров $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Состав наночастиц (соотношение железа и кобальта), получившихся в результате синтеза, контролировался методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Испарение металлсодержащих веществ производилось отдельно, при различных температурах и скоростях несущего газа аргона. Таким образом, контролируя скорость испарения одного из компонентов, например, карбонила железа, можно изменять содержание железа в газовой фазе и, как следствие - соотношение Fe/Co в частицах, что должно позволить варьировать содержание кобальта в частицах во всем диапазоне концентраций от 0 до 100 %.

По данным электронной микроскопии, структура полученных наночастиц системы железо-кобальт практически не отличается от исследованных ранее частиц на основе железа. Средний размер частиц варьировался в зависимости от параметров процесса от 6 до 30 нм. Рис. 1.14 показывает типичную морфологию частиц железо-кобальт. Частицы имеют форму, близкую к сферической, и состоят из металлического сердечника и оксидной оболочки, полученной в результате контролируемого окисления при пассивации.

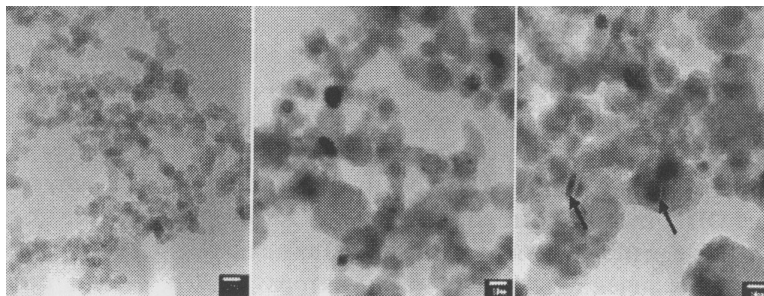


Рис. 1.14. Микрофотографии наночастиц сплавов железо – кобальт. Стрелкой показаны дефекты, характерные для наночастиц с высоким содержанием кобальта (шкала соответствует 10 нм)

Толщина оксидной оболочки в основном не превышает 2–4 нм, как и для чистого железа. При увеличении содержания кобальта более 30 мас. % наблюдаются дефекты типа двойников, которые полностью отсутствуют в структуре частиц на основе чистого железа, как показано на рис. 1.15.

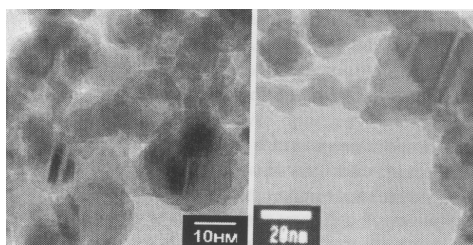


Рис. 1.15. Дефекты типа двойников на микрофотографиях наночастиц системы Fe – Co

Сплавы железо-кобальт при высоких температурах имеют ГЦК кристаллическую решетку. При уменьшении температуры происходит фазовое превращение г. ц. к. → о. ц. к. (Fe-Co), что делает возможным появление двойников в структуре сплава при охлаждении наночастиц. На диаграмме состояния сплавов системы Fe-Co имеются три

области существования твердых растворов: о. ц. к. Fe-Co (α' -фаза), г. ц. к. \rightarrow Fe-Co (γ -фаза), высокотемпературная ОЦК-модификация (δ -фаза) и B2 упорядоченная α' -фаза. о. ц. к. -фаза стабильна при содержании кобальта до 78 ат. %.

При получении легированных наночастиц методом газофазного синтеза максимальное содержание кобальта в частице не превышало 54 ат. %, так как скорость испарения карбонила кобальта намного ниже, чем карбонила железа, и температура в реакторе разложения не превышала 700 °С. В соответствии с диаграммой состояния полученные частицы состоят в основном из о. ц. к. твердого раствора кобальта в железе, что подтверждают данные рентгенофазового анализа. Установлено, что при увеличении температуры реактора размер частиц существенно увеличивается. Однако при увеличении содержания кобальта в частицах размером 20–40 нм и при содержании кобальта выше 40 % обнаруживаются следы фазы г. ц. к. При этом не наблюдается следов упорядоченной фазы Fe-Co или гексагональной фазы на основе кобальта. Следы B2 упорядочения на рентгенограммах также отсутствуют, что можно объяснить малой относительной интенсивностью сверхструктурных линий, однако результаты мессбауэровской спектроскопии также подтверждают полное отсутствие упорядоченной фазы. Размер наночастиц, а также содержание кобальта контролировались параметрами процесса синтеза: расходом несущего газа, температурой испарения, резидентным временем в реакторе и температурой разложения паров карбониллов. В табл. 1.2 представлены экспериментальные данные среднего размера частиц и содержания кобальта в зависимости от скорости несущего газа.

Средний размер частиц, определенный по их площади поверхности БЕГ-методом (в предположении, что частицы имеют сферическую форму и их плотность равна 6 г/см³) лежит в диапазоне 5–11 нм. Исследование частиц для этих же образцов методом ПЭМ-микроскопии показало размеры в диапазоне 6–14 нм.

Таблица 1.2

Площадь поверхности, размер частиц и содержание кобальта в наночастицах при изменении параметров синтеза

Расход газа Аг, см ³ /мин	Площадь поверхности, м ² /г	Средний размер, нм		Содержание Со, мае. %
		ПЭМ	БЕТ	
10	208,8	6	4,8	16
30	131,3	10	7,6	33
50	108,3	12,1	9,2	38
70	90,9	14	11	50

Изучение влияния параметров на размер частиц показывает аналогичную тенденцию с процессом получения наночастиц на основе железа. Увеличение концентрации паров прекурсора в газовой фазе, температуры и времени реакции пиролиза приводит к увеличению среднего размера частиц.

1.3. Методы и схемы получения объемных ультрамелкозернистых материалов с использованием интенсивной пластической деформации

Как было упомянуто в разделе 1.2, ультрамелкозернистые материалы и, в частности, нанокристаллы с размером зерен 10 – 100 нм наиболее традиционно получают при помощи специальных методов порошковой металлургии, но серьезным их недостатком является наличие пористости (до 10 %) в скомпактированных, спеченных образцах.

В то же время сплавы с размером зерен до 300 нм (0,1 мкм) удастся получать с использованием интенсивной пластической деформации. Этот способ получения УМЗ и НК материалов обладает двумя важными достоинствами: не приводит к образованию пористости, может быть применен как к чистым металлам, так и к сплавам и к интерметаллидным соединениям.

Основной принцип деформационно-термической обработки для получения СМК материалов состоит в формировании за счет больших

деформаций (истинные логарифмические деформации $\epsilon = 4 - 7$) сильнофрагментированной структуры с признаками аморфного состояния с последующей рекристаллизацией (кристаллизацией).

Изучение физики больших деформаций свидетельствует, что в этих условиях активную роль играют ротационные моды пластической деформации, следствием чего является образование сильно ориентированной фрагментированной структуры [6].

Развитие методов обработки металлов давлением, позволяющих осуществлять большие пластические деформации, позволило в последние годы успешно использовать их для получения в металлических материалах субмикроструктурных структур с размером зерен 0,1 – 0,5 мкм. Для осуществления больших деформаций могут быть использованы различные методы обработки - сдвиг под давлением, специальные виды прессования, прокатка на многовалковых станах, всесторонняя ковка, пакетная прокатка и др. Хрупкие материалы обрабатывают при повышенной температуре с последующим ее уменьшением, более пластичные - при комнатной температуре.

Рассмотрим основные требования к методам интенсивной пластической деформации, которые следует учитывать при создании наноструктур в объемных образцах и заготовках. Во-первых, для получения ультрамелкозернистых структур, необходимо обеспечить формирование большеугловых границ зерен, поскольку именно в этом случае происходит качественное изменение свойств материалов. Во-вторых, надо обеспечить получение однородности наноструктурного состояния по всему объему образца для обеспечения стабильности свойств полученных заготовок (деталей). Эти требования не могут быть реализованы путем использования традиционных методов обработки металлов давлением, таких как обычная прокатка, вытяжка или экструзия. Для формирования наноструктур в объемных образцах чаще всего используют специальные схемы деформирования, позволяющие достичь больших деформаций материалов при относительно низких температурах, а также определяют оптимальные режимы об-

работки. К настоящему времени большинство результатов получено с использованием двух методов ИПД – кручения под высоким давлением и РКУ-прессования. Имеются также работы по получению нано- и субмикроструктур в ряде металлов и сплавов путем использования всестороннейковки, РКУ-вытяжки, метода «песочных часов» [29–32]. В последние годы появились сведения об использовании нетрадиционных методов прокатки для получения подобных структур в некоторых сталях и сплавах [33–34].

Схемы и режимы интенсивной пластической деформации

К числу основных методов, с помощью которых были достигнуты большие деформации с истинными степенями, равными 10 и более, без разрушения образцов, относятся кручение под высоким давлением (рис. 1.17, а) и РКУ-прессование (рис. 1.17, б).

1.3.1. Деформация кручением под высоким давлением

Принципиально важным моментом явились доказательства формирования наноструктур с неравновесными большеугловыми границами зерен при использовании интенсивной деформации кручением, что позволило рассматривать этот метод как новый способ получения наноструктурных материалов.

Рассмотрим механические аспекты интенсивной деформации кручением. При деформации кручением под высоким давлением (рис. 16, а) полученные образцы имеют форму дисков.

При этом образец помещается между бойками и сжимается под приложенным давлением в несколько ГПа. Нижний боек вращается, и силы поверхностного трения заставляют образец деформироваться сдвигом. Геометрическая форма образцов такова, что основной объем материала деформируется в условиях квазигидростатического сжатия внешних слоев образца. В результате деформируемый образец, несмотря на большие степени деформации, не разрушается. Большие степени деформации образцов при кручении под высоким давлением достигаются путем сдвиговой деформации в результате изменения

угла поворота нижнего бойка. Полученные ИПД кручением образцы имеют форму обычных дисков размером от 10 до 20 мм и толщиной 0,2–0,5 мм.

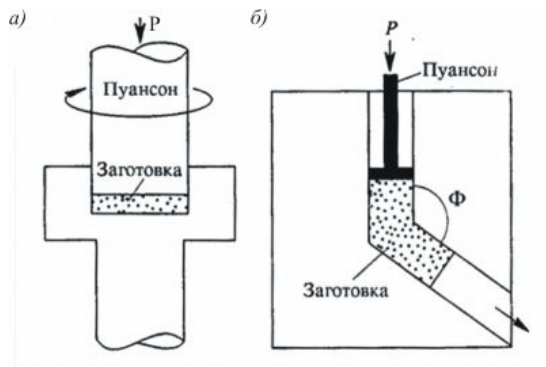


Рис. 1.16. Принципы методов интенсивной пластической деформации: а – кручение под высоким давлением; б – РКУ-прессование [37]

Недостатки метода:

а) деформация неоднородна по радиусу, её можно описать формулой:

$$\gamma = 2\pi r \frac{N}{h}, \quad (1.2)$$

где N – число оборотов, h – толщина диска, r – расстояние до оси вращения.

Деформация максимальна на боковой поверхности диска, на оси вращения она равна нулю;

б) жесткие ограничения, накладываемые методом на форму заготовок, при деформации кручением под давлением они имеют форму относительно тонких дисков;

в) размеры образцов серьезно ограничены набором, имеющегося оборудования для кручения под давлением.

Недавние исследования показали также, что ИПД кручением может быть успешно использована не только для измельчения структуры, но и как метод консолидации порошков. При этом обнаружено, что высокие давления, равные нескольким ГПа, при деформации кручением при комнатной температуре могут обеспечивать достаточно высокую плотность, близкую к 100 %, в получаемых наноструктурных образцах в форме дисков. При этом для получения таких образцов консолидацией ИПД кручением могут использоваться не только обычные порошки, но также и порошки, подвергнутые обработке в шаровой мельнице. Микротвердость образцов Ni, полученных методом консолидации ИПД, составила $8,60 \pm 0,17$ ГПа. Данное значение является самым высоким значением микротвердости, упоминавшимся в литературе для нанокристаллического Ni.

1.3.2. Равноканальное угловое прессование

Способ РКУ–прессования, реализующий деформацию массивных образцов простым сдвигом, был разработан В. М. Сегалом с сотрудниками в 70-х годах для того, чтобы подвергать материалы пластическим деформациям без изменения поперечного сечения образцов, что создает возможность для их повторного деформирования [35] (рис. 1.16, б). В начале 90-х годов Р. З. Валиевым с соавторами данный способ был развит и впервые применен как метод ИПД для получения структур с субмикрокристаллическим и нанометрическим размером зерен [36]. В описанных экспериментах исходные заготовки с круглым или квадратным поперечным сечением вырезали из прутков длиной от 70 до 100 мм. Диаметр поперечного сечения или его диагональ, как правило, не превышали 20 мм.

При реализации РКУ–прессования заготовка неоднократно продавливается в специальной оснастке через два канала с одинаковыми поперечными сечениями, пересекающимися обычно под углом 90°. При необходимости в случае труднодеформируемых материалов деформация осуществляется при повышенных температурах.

Когда внешний угол $\varphi = 0^\circ$, а внутренний угол ψ произволен (рис. 1.17), приращение степени деформации $\Delta\varepsilon_i$ при сдвиге в ходе каждого прохода через каналы может быть рассчитано с использованием выражения

$$\frac{P}{Y} = \Delta\varepsilon_i = \frac{2}{\sqrt{3}} \operatorname{ctg}(\varphi/2), \quad (1.3)$$

где P – приложенное давление. Y – напряжение течения деформируемого материала. Поскольку при РКУ-прессовании заготовка продавливается через пересекающиеся каналы несколько раз, то общая степень деформации

$$\varepsilon_N = N\Delta\varepsilon_i, \quad (1.4)$$

где N – число проходов.

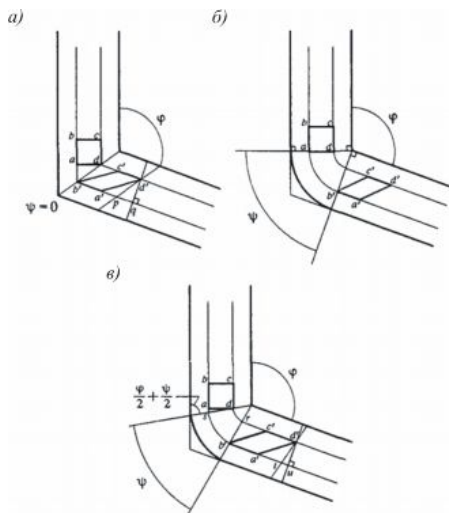


Рис. 1.17. Принципы РКУ – прессования:

$a - \psi = 0^\circ$; $b - \psi = \pi - \varphi$; $v - \psi$ лежит между $\psi = 0^\circ$ и $\psi = \pi - \varphi$ [37]

В процессе РКУ-прессования для структурообразования весьма важными являются направление и число проходов заготовки через

каналы. Маршруты различаются направлениями сдвига при повторных проходах заготовки через пересекающиеся каналы и приводят к формоизменению сферической ячейки в теле заготовки в ходе РКУ-прессования (рис. 1.18).

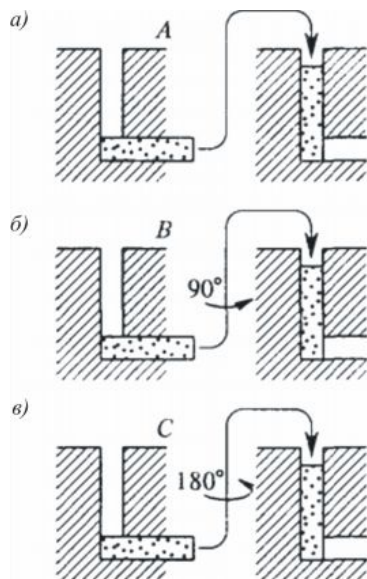


Рис. 1.18. Варианты РКУ-прессования:
a – маршрут А; *б* – маршрут В; *в* – маршрут С [37]

В ходе первого прохода в результате простого сдвига при РКУ-прессовании в месте пересечения каналов ячейка приобретает форму эллипсоида (рис. 1.19, *a*). Последующие проходы в ходе реализации маршрута А приводят к удлинению оси 1 и эллипсоид вытягивается. При этом направление сдвига поворачивается на угол 2φ вокруг оси, перпендикулярной продольному сечению каналов, что наглядно продемонстрировано на рис. 1.19, *б*. Повторный проход при маршруте В приводит к изменению направления сдвига; при этом плоскость сдвига поворачивается на угол 120° (при $2\varphi = 90^\circ$).

В ходе реализации деформации по маршруту С (рис. 1.18, в) повторный проход приводит к сдвигу в той же плоскости, но в противоположном направлении (рис. 1.19, а). При этом ячейка вновь приобретает сферическую форму. Использование всех трех маршрутов приводит к быстрому росту пределов текучести и прочности обрабатываемого материала, которые уже после нескольких проходов достигают насыщения.

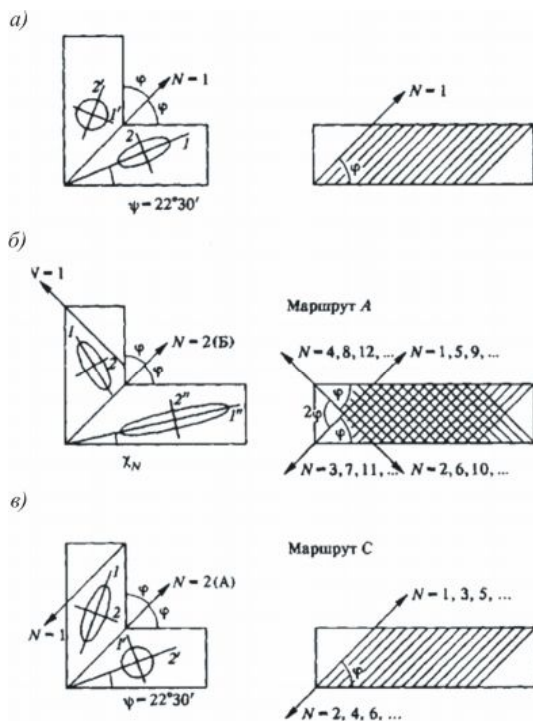


Рис. 1.19. Режимы простого сдвига при РКУ-прессовании:
 а – одноцикловое деформирование;
 б – многоцикловое деформирование, маршрут А; в – маршрут С [37]

1.3.3. Многопроходная пакетная прокатка

Используемые схемы ИПД можно разделить на две группы. К первой относятся не использующие большие гидростатические давления. Это мультиосевая деформация, знакопеременный изгиб и аккумулируемая прокатка с соединением (АПС). Ко второй - использующие высокие гидростатические давления:

- кручение под гидростатическим давлением.
- винтовое прессование.
- равноканальное угловое прессование.

Нетрадиционными методами, к которым относятся такие схемы ИПД как мультиосевая деформация, знакопеременный изгиб, АПС, кручение под гидростатическим давлением, винтовое прессование, РКУП, описанные в предыдущем разделе, - удается деформировать заготовку при постоянстве начального и конечного поперечного сечения, достигая необходимых высоких степеней деформации и измельчения зерна. В настоящее время, очевидно, что для производства полосы и листа можно использовать только одну из вышеупомянутых схем ИПД - аккумулируемую прокатку с соединением, явившуюся основой для многопроходной пакетной прокатки (МПП).

В данном разделе описаны два метода многоэтапной пакетной прокатки (МПП), позволяющие получить ультрамелкозернистую вплоть до нанокристаллической структуру в сталях типа IF. Суть методов заключается в прокатке на первой стадии пакета, состоящего из трех листов в первом случае и из двух – во втором случае. Листы сначала аккуратно укладываются друг на друга и прокатываются при температурах теплой деформации (ниже температуры рекристаллизации) и обжатия 50 % (рис. 1.20). В процессе деформации происходит сваривание за счет деформации при заданных температурах. Полученная полоса разрезается пополам по длине, половинки полос укладываются друг на друга и полученный многослойный пакет вновь прокатывают с обжатием 50 %.

В работе [38] приведены результаты применения МПП, позволяющей получить ультрамелкозернистую вплоть до нанокристаллической структуру в ультранизкоуглеродистых сталях типа IF, используемых при изготовлении автомобильного листа. Приведены результаты влияния температуры и числа проходов при МПП на структуру и механические свойства. Установлено влияние МПП на технологическую пластичность с помощью оценки показателя нормальной пластической анизотропии (коэффициента Ланкфорда).

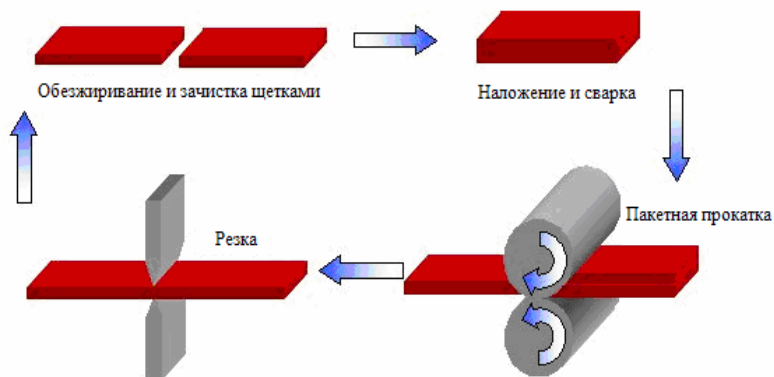


Рис. 1.20. Схема многопроходной пакетной прокатки

В результате такой прокатки полос с исходной толщиной 0,8 мм в первом случае и 3 мм – во втором случае из стали 01ЮТ с различным соотношением содержания углерода и микролегирующих добавок Ti и Nb произошло измельчение структуры полученной полосы от 25–30 мкм (в исходном состоянии) до 500 нм – 3 мкм, при этом резко возросла прочность исследуемой стали (предел текучести вырос в 2–5 раз по сравнению с исходным - недеформированным состоянием).

1.3.4. Всесторонняя ковка и другие методы обработки металлов давлением

Всесторонняя ковка

Еще одним способом формирования ультрамелкозернистых структур в массивных образцах является всесторонняя ковка, предложенная Г. А. Салищевым с соавторами [19].

Схема трехосной ковки основана на использовании многократного повторения операций свободной ковки: осадка-протяжка со сменной оси прилагаемого деформирующего усилия (рис. 1.21). Однородность деформации полученной этим способом несколько ниже по сравнению с РКУ-прессованием и кручением под давлением. Однако данный способ позволяет получать УМЗ состояние в достаточно хрупких материалах, поскольку обработку начинают с повышенных температур и обеспечиваются небольшие удельные нагрузки на инструмент.

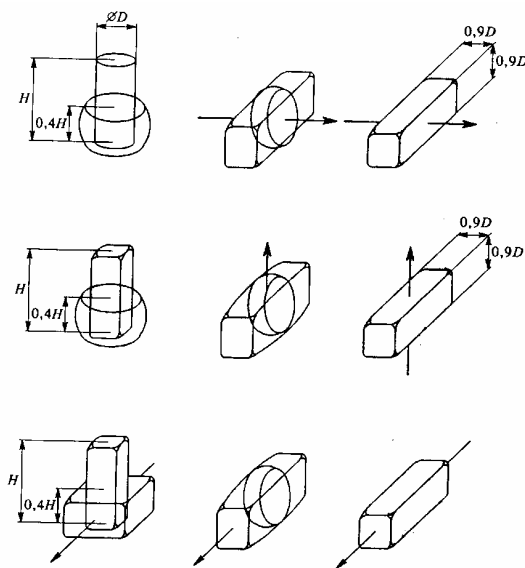


Рис. 1.21. Технологическая схема ИПД ковкой

Например, выбор соответствующих температурно-скоростных условий деформации позволил добиться получения очень мелких зерен размером около 100 нм.

Метод ИПД всесторонней ковкой был использован для измельчения структуры в ряде сплавов, в том числе в чистом Ti, в Ti сплавах ВТ8, ВТ30, Ti – 6 %, Al – 32 %, Mo, в Mg сплаве Mg – 6 % Zr, в высокопрочных высоколегированных Ni сплавах и др. [37].

В отличие от обычных промышленных технологийковки данная обработка обычно проводится ниже температуры рекристаллизации. Для получения требуемых структур необходимо подбирать оптимальные температурно-деформационные режимы.

Преимущества метода:

а) использование «теплой» деформации позволяет получать ультрамелкозернистую структуру в достаточно хрупких материалах, поскольку обработку осуществляют шаг за шагом от более высоких к более низким температурам.

б) можно обрабатывать большие образцы и менять их форму в широких пределах;

в) можно использовать стандартное прессовое оборудование.

Равноканальная угловая вытяжка

Пытаясь обойти ограничения, накладываемые на длину образцов РКУ-прессованием, в работе [39] был предложен метод равноканальной угловой вытяжки, позволяющий вносить в материал большие деформации, не меняя при этом существенно его форму.

Образец деформируется сдвигом при вытяжке в специальной оснастке, подобной той, что используется в РКУ-прессовании. При этом, находясь под действием внешних растягивающих напряжений, он несколько удлиняется, поперечное сечение уменьшается и появляется зазор, увеличивающийся с каждым новым проходом.

Это приводит к появлению в материале в месте пересечения каналов деформации изгиба, вызывающей развитие трещин на испытываемой растягивающие напряжения поверхности, Деформация изги-

ба увеличивается при уменьшении угла пересечения каналов ϕ (рис. 1.22). Угол ϕ должен удовлетворять противоречивым требованиям: он должен быть настолько малым, чтобы не произошло разрыва, и настолько большим, чтобы деформация (эффективность обработки) за проход не была слишком малой. Поэтому для каждого случая необходимо подбирать оптимальное значение угла ϕ .

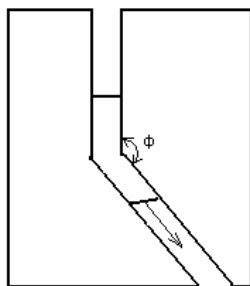


Рис. 1.22. Схема установки для обработки методом равноканальной угловой вытяжки

В работе [40] данный метод был использован для изготовления листов из технического чистого алюминия. Равноканальная угловая вытяжка листов совмещает в себе преимущества равноканальной угловой прокатки (позволяет обрабатывать листы) и равноканальной угловой вытяжки (при обработке не происходит потеря устойчивости).

Приспособление для вытяжки листов (рис. 1.23) состоит из базы и съёмного плунжера. Деформирование осуществляется вытяжкой листа, прижатого плунжером к базе. Материал при этом испытывает сдвиговую деформацию. Под действием растягивающих нагрузок лист несколько удлиняется, площадь поперечного сечения уменьшается и в очаге деформации возникает изгиб, увеличивающийся с уменьшением угла ϕ . Изгиб может привести к развитию трещин на поверхности, испытывающей растягивающие нагрузки. Слишком малые значения угла ϕ могут вызвать разрыв листа, однако увеличение

угла приводит к уменьшению деформации, вносимой в материал за проход, и поэтому, оптимальный угол определяется экспериментально.

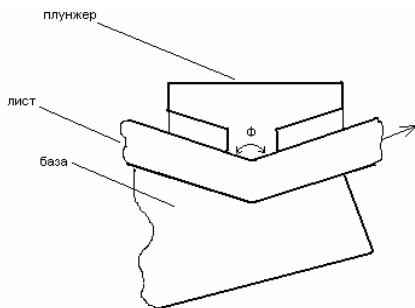


Рис. 1.23. Схема установки для обработки методом равноканальной угловой вытяжки листов

Для достижения больших степеней деформаций вытяжка производится несколько раз. Общая деформация определяется числом проходов и значением угла ϕ . Для приложения растягивающих усилий можно использовать разрывную машину или прокатные валки. Метод позволяет непрерывно обрабатывать длинные листы. Также преимуществом равноканальной угловой вытяжки листов является отсутствие необходимости замены оснастки при изменении толщины листа, так как с помощью винтового устройства толщина каналов может регулироваться перед каждым очередным проходом. Преимуществом метода является возможность непрерывной обработки длинных заготовок, так как ни при каких длинах образца не происходит потери устойчивости. С этой точки зрения равноканальная угловая вытяжка более привлекательна для промышленного использования, чем РКУ-прессование.

Недостатки метода:

- а) уменьшение поперечного сечения заготовки из-за её удлинения, при действии растягивающих нагрузок;
- б) невозможность обработки листов.

Равноканальная угловая прокатка

Данный метод был предложен сотрудниками университета Осаки - Сайто, Сузуки и др. [41]. Схема установки для обработки листов методом равноканальной угловой прокатки изображена на рис. 1.24.

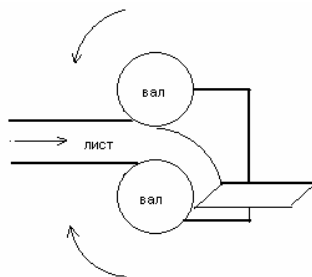


Рис. 1.24. Схема установки для обработки методом равноканальной угловой прокатки

Установка состоит из двух (и более) валов, проталкивающих металлический лист через оснастку. Равноканальная угловая прокатка позволяет обрабатывать металлические листы большой длины. Для облегчения прохождения листа через оснастку лист нагревается и применяется смазка. При этом исключена потеря устойчивости, и лист испытывает сдвиговую деформацию в направлении прокатки.

Преимуществом метода является возможность использования имеющегося прокатного оборудования, недостатком - необходимость замены оснастки при изменении толщины листа.

2. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И РАЗРУШЕНИЕ ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕ- СКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Методы интенсивной пластической деформации могут обеспечить формирование УМЗ (в т. ч. нано-)структур в различных материалах. Однако получаемый размер зерен и характер формирующейся структуры зависят от применяемого метода ИПД, режимов обработки, фазового состава и исходной микроструктуры материала. Механизм структурообразования и фазовых превращений при ИПД определяется эволюцией дислокационно-дисклинационной структуры. Поскольку одной из важнейших целей создания УМЗ структур в реальных изделиях является повышение прочности, необходимо знать механизмы упрочнения и структурообразования при больших пластических деформациях, которые ответственны, за формирование УМЗ структур.

2.1. Механизмы упрочнения металлических материалов

Рассмотрим существующую классификацию механизмов упрочнения металлов.

Одним из важнейших механизмов упрочнения является наклеп. При деформации плотность дислокаций увеличивается. Дислокации взаимодействуют друг с другом, поэтому напряжение, необходимое для дальнейшего движения дислокаций, повышается.

Зависимость между плотностью дислокаций и напряжением течения (в условиях чистого сдвига) выражается уравнением

$$\tau = \tau_0 + \alpha \cdot G \cdot b \cdot \sqrt{\rho}, \quad (2.1)$$

где τ – напряжение сдвига, МПа;

τ_0 – напряжение сдвига для отожженного металла, МПа;

α – константа;

G – модуль сдвига, МПа;

b – вектор Бюргерса, Å;

ρ – плотность дислокаций, см^{-2} .

Высокую плотность дислокаций можно получить при снижении температуры деформирования. Для α -железа достигнуть очень высокой плотности дислокаций таким путем трудно, поскольку при низких температурах основным механизмом деформации является двойникование. Увеличение плотности дислокаций может быть интенсифицировано введением соответствующей второй фазы, препятствующей образованию субструктуры. На практике доказано, что двухфазные сплавы наклепываются очень быстро. Аустенит обычно наклепывается весьма интенсивно. Упрочняющий эффект может быть связан с тем, что энергия дефектов упаковки большинства аустенитных сталей очень низка $[(2 - 5) 10^{-2} \text{ Дж/м}^2]$. Это значит, что ГЦК-решетка нестабильна, и в процессе пластической деформации могут образовываться двойники, дефекты упаковки и ϵ -мартенсит.

При холодной деформации аустенита можно получить временное сопротивление выше 1140 МПа. Степень деформационного упрочнения будет выше там, где ниже энергия дефектов упаковки. Эффективными препятствиями движения дислокаций при этом являются границы двойников и пластинки ϵ -мартенсита.

Прочность стали зависит от размеров зерна: чем мельче зерно, тем выше предел текучести и напряжение течения. Эта зависимость была исследована Петчем, в результате чего было получено следующее уравнение:

$$\sigma_f = \sigma_0 + k \cdot l^{-1/2}, \quad (2.2)$$

где σ_f – напряжение течения, МПа;

σ_0 – напряжение, эквивалентное напряжению трения в решетке, но физически зависящее от предшествующей деформации, т. е. от плотности дислокаций, МПа;

k – константа;

l – диаметр зерна, мм.

Физическую интерпретацию этого уравнения дают обычно исходя из предположения, что границы зерна действуют как препятствия

для движения дислокаций. Однако границы зерна являются одновременно и источниками дислокаций, а, следовательно, поскольку при уменьшении размера зерна, площадь границ возрастает, увеличивается и количество источников дислокаций. В мелкозернистом металле соответственно можно: получить более высокую плотность дислокаций, чем в крупнозернистом. Независимо от интерпретации уравнения (2.2) установлено, что напряжение течения увеличивается с увеличением степени предварительной деформации, в то время как значение коэффициента k уменьшается. Это значит, что при больших степенях деформации напряжение течения не зависит от размера зерна и при этих условиях будет более правильным рассматривать упрочнение металлов исходя только из изменения плотности дислокаций в соответствии с уравнением (2.1). Предел текучести и напряжение течения железа можно повысить легированием его различными элементами, образующими твердые растворы замещения или внедрения. Элементы, которые легко растворяются в основном металле, дают небольшой эффект упрочнения, а элементы которые растворяются ограниченно - сильно упрочняют основной металл. Но последние растворяются в основном металле в ограниченных пределах, поэтому они тоже не могут обеспечить достаточного упрочнения.

Железо, к примеру, является специфическим элементом, так как имеет аллотропические превращения. Элементы, легко растворяющиеся в аустените, могут лишь ограниченно растворяться в феррите, поэтому можно получать сильно пересыщенные твердые растворы. К числу элементов, растворимость которых в аустените и феррите резко различна, относятся углерод, азот и бор. Известно, что в металлах с гранцентрированной кубической решеткой растворяющиеся элементы могут влиять на степень деформационного упрочнения сплава путем изменения энергии дефектов упаковки. Чем ниже энергия дефектов упаковки, тем более высокое напряжение необходимо приложить для ассоциации частичных дислокаций и осуществления поперечного скольжения. В связи с этим сплавы с низкой энергией дефектов упа-

ковки наклепываются более интенсивно, чем сплавы с высокой энергией дефектов упаковки.

Упрочнение дисперсными частицами второй фазы может быть осуществлено в α и γ -железе при выделении из пересыщенных твердых растворов самых разнообразных растворенных в них элементов. Роль дисперсных частиц второй фазы заключается в том, что они препятствуют движению дислокаций. Однако, если бы даже напряжение, необходимое для того, чтобы заставить дислокации пройти через дисперсные включения второй фазы, равнялось напряжению, необходимому для движения дислокаций в основе сплава (матрице), все равно имело бы место некоторое упрочнение сплава, так как после прохождения дислокации система характеризуется наличием большого количества связей типа матрица — матрица или включение — включение. Для создания такого состояния необходимо затратить дополнительную энергию. Эффект упрочнения пропорционален объему, занимаемому дисперсными включениями второй фазы, и может быть увеличен усилением сил связей в выделениях второй фазы, что достигается изменением химического состава в направлении, обеспечивающем получение более стабильной второй фазы. Объем содержащихся в сплаве включений второй фазы лимитируется растворимостью элементов при температуре закалки. Если же прочность дисперсных включений второй фазы превысит некоторое критическое значение, то дислокации не будут больше проходить через них, а будут стремиться обойти их посредством поперечного скольжения.

Уровень прочности, достигаемый при упрочнении сплава дисперсными частицами, очень трудно оценить теоретически. Однако для большого числа разнообразных сплавов предел текучести в этом случае увеличивается в 10 раз по сравнению с пределом текучести основы сплава. Кроме того, прочность основы сплава может быть дополнительно увеличена легированием элементами, образующими твердые растворы замещения. Как правило, при изучении механизмов упрочнения стараются изучать простые системы сплавов. Вопрос о совме-

стном влиянии различных механизмов упрочнения пока еще недостаточно хорошо изучен. Кроме вышеуказанных механизмов упрочнения, можно назвать еще упрочнение в результате образования мартенсита, упрочнение при отпуске (старении) мартенсита, упрочнение после облучения, а также установленные в последние годы такие механизмы упрочнения, как субструктурное, создание фрагментации, обусловленной действием ротационных мод пластической деформации [6].

Таким образом, прочность стали можно увеличить следующими способами:

- повышением плотности дислокаций;
- легированием элементами, образующими твердые растворы внедрения или замещения и вызывающими искажение решетки растворителя;
- перераспределением атомов растворенного вещества для создания упорядоченной структуры;
- уменьшением размера зерна;
- созданием дисперсной второй фазы в матрице сплава;
- созданием препятствий движению дислокаций типа границ двойников;
- усилением локальных искажений решетки путем облучения стали нейтронами или легирования ее делящимися элементами;
- созданием фрагментированной субструктуры.

Таким образом, сочетая различные методы упрочнения, можно достичь более высокого уровня не только предела текучести и временного сопротивления, но и конструкционной прочности (включая предел прочности при хрупком разрушении, сопротивление хрупкому разрушению, долговечность т. д.)

2.2. Теории разрушения, роль величины зерна и границ

Вязкое и хрупкое разрушение

Заключительная стадия деформирования материалов - стадия разрушения – представляет собой исключительно важный объект,

наиболее подробно изучаемый в последние годы. Раньше считали, что после появления трещин в материале изделие нельзя использовать. Разрушение рассматривалось, как заключительная мгновенная стадия нагружения, которая не может быть остановлена. К настоящему времени выявлено, что стадия разрушения с момента появления повреждения может составлять до 90 % долговечности конструкции.

Толчком к систематическому изучению механики разрушения явились участвовавшие случаи катастрофических аварий судов, мостов, резервуаров, летательных аппаратов и других конструкций, в свою очередь обусловленные применением высокопрочных материалов и усложнением условий их работы.

Разрушение твердого тела представляет собой процесс разделения его на части под действием нагрузки, который также может сопровождаться термическими, радиационными, коррозионными и другими воздействиями. На атомном уровне разрушение представляет собой разрыв межатомных связей с образованием новых поверхностей. Если разрыв межатомных связей происходит перпендикулярно плоскости разрушения, то происходит разрушение сколом или отрывом. Если разрыв связей идет под действием силы, приложенной параллельно плоскости разрушения, то происходит разрушение сдвигом или скольжением. В металлах может иметь место и тот, и другой вид разрушения, что определяется главным образом их кристаллической структурой. Кроме того, характер разрушения зависит от температуры, скорости деформации, напряженного состояния, чистоты металла и т. д.

В зависимости от степени пластической деформации перед разрушением различают два основных вида разрушений: *хрупкое* и *вязкое*. При вязком разрушении металл претерпевает перед разрушением не только упругую, но и значительную пластическую деформацию. При отсутствии пластической деформации или при ее незначительном развитии происходит хрупкое разрушение. Хрупкое разрушение происходит путем отрыва или скола, когда плоскость разрушения

перпендикулярна нормальным напряжениям (рис. 2.1). Под действием нормальных напряжений происходит упругая деформация кристаллической решетки, а после достижения предельной степени ее искажения происходит последовательный разрыв межатомных связей с отрывом одной атомной плоскости от другой, т. е. разрушение металла. Разрушение начинается от какого-либо дефекта, вблизи которого развивается концентрация напряжений, превосходящих теоретическую прочность металла. Концентрация напряжений K пропорциональна остроте дефекта и его длине: $K = 2 \sqrt{l/r}$, где l – длина дефекта; r – радиус закругления в его вершине. Концентрации напряжений способствует образование как внутренних, так и наружных дефектов – надразезов различной остроты и длины (рис. 2.2).

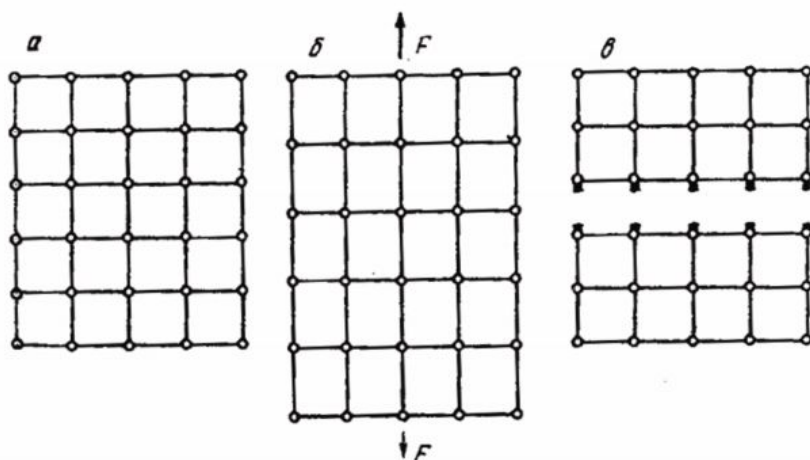


Рис. 2.1. Схема разрушения путем отрыва *а* – исходное состояние; *б* – упругая деформация; *в* – хрупкое разрушение (отрыв)

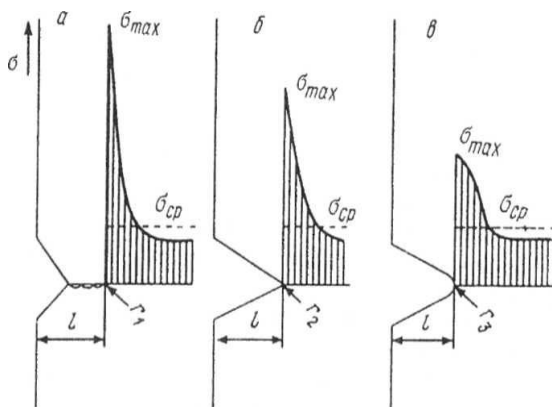


Рис. 2.2. Концентрация напряжений σ_{max} в устье дефекта:
a – трещина; *б* – острый надрез; *в* – закругленный надрез;
 $r_1 < r_2 < r_3$, $\sigma_{ср}$ - средний уровень напряжений
a - трещина; *б* - острый надрез; *в* - закругленный надрез;
 $r < r_2 < r$, $\sigma_{ср}$, - средний уровень напряжений

У достаточно пластичных металлов, характеризующихся релаксацией напряжений, местной концентрации напряжений вблизи несплошностей оказывается недостаточно, и развитие трещин скола не происходит. Вязкое разрушение происходит путем сдвига под действием касательных напряжений. Плоскость скольжения расположена под углом 45° к направлению главных нормальных напряжений. Чисто сдвиговое вязкое разрушение характерно для таких аморфных материалов, как глина; чисто хрупкое разрушение свойственно идеально упругим материалам, например алмазу. Однако большинству реальных материалов одновременно присуще и вязкое, и хрупкое разрушение, а разделение на отдельные виды разрушения условно проводится по преобладанию того или иного типа. Характерными признаками вязкого и хрупкого разрушения являются энергоёмкость, т. е.

величина работы разрушения, вид трещины и поверхности излома и скорость распространения трещины.

При разрушении по хрупкому механизму затрачивается значительно меньшая работа на процесс самого разрушения, чем при вязком. Начавшееся хрупкое разрушение является самопроизвольным процессом. Оно происходит за счет высвобождения накопленной в системе упругой энергии и поэтому для распространения трещины не требуется подвод энергии извне. При хрупком разрушении затрата энергии на образование новых поверхностей в результате раскрытия трещины меньше, чем освобождающаяся при этом накопленная упругая энергия. При вязком разрушении затрачивается значительно большая работа. Для развития вязкого разрушения необходим непрерывный внешний подвод энергии, расходуемой на пластическое деформирование металла впереди растущей трещины и преодоление возникающего при этом упрочнения. При этом работа, затрачиваемая на пластическую деформацию, значительно превышает работу собственно разрушения. При хрупком разрушении магистральная разделяющая тело трещина имеет малый угол раскрытия (острая трещина), пластическая деформация вблизи поверхности разрушения почти полностью отсутствует (рис. 2.3). При вязком разрушении трещина имеет большой угол раскрытия (тупая трещина), поверхность разрушения характеризуется значительной степенью пластической деформации.

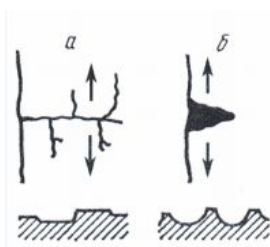


Рис. 2.3. Вид трещины и схема разрушения (сечение перпендикулярно поверхности излома): *a* – хрупкое; *б* – вязкое

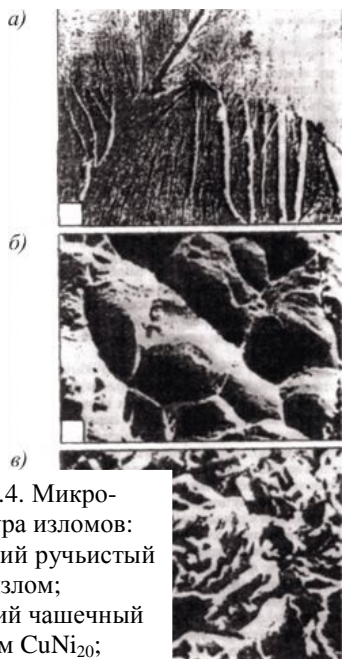


Рис. 2.4. Микро-
структура изломов:
а – хрупкий ручьистый
излом;
б – вязкий чашечный
излом CuNi₂₀;
в – квазихрупкий из-
лом литой стали
при 77 К

При низких температурах межзеренные границы обычно прочнее самих зерен, и поэтому у большинства металлов при низких температурах разрушение имеет транскристаллитный характер и проходит по зернам, а не по границам между ними. При повышенных температурах межзеренные границы обычно слабее зерен. Поэтому разрушение при повышенных температурах имеет, как правило, межкристаллитный характер (рис. 2.4). Микроизлом при хрупком разрушении имеет блестящую гладкую поверхность. Плоские грани расколотых кристаллических зерен придают металлический блеск хрупкому излому.

Электронно-микроскопическое исследование обнаруживает "речные узоры" или "ручьистое" строение излома, являющееся следствием взаимодействия движущейся трещины с дефектами кристалла, а также наличие предпочтительных кристаллографических ориентировок фасеток скола. Излом при вязком разрушении имеет матовый волокнистый характер без металлического блеска.

Электронномикроскопическое исследование обнаруживает характерное "чашечное" строение излома.

Для хрупкого разрушения характерна высокая скорость распространения трещины, достигающая приблизительно 0,4 скорости распространения звука в металле. Отсюда скорость распространения хрупкой трещины для стали должна составлять около 2×10^3 м/с. Скорость распространения вязкой трещины значительно ниже и определяется скоростью нарастания напряжений.

С помощью рассмотренных признаков можно определить характер разрушения детали или конструкции (вязкий или хрупкий механизм). Необходимость квалификации характера разрушения в каждом отдельном случае обусловлена тем, что меры борьбы с вязким и хрупким разрушением принципиально различны. В случае вязкого разрушения необходимо повышать прочность материала. При хрупком разрушении надо, наоборот, увеличивать вязкость и пластичность, если необходимо, даже снижая прочность. Наиболее опасно хрупкое разрушение.

Разрушение сколом можно разделить на три фазы: зарождение микротрещины, ее подрастание до критического размера и распространение через соседние зерна. Уровень разрушающих напряжений определяется наиболее энергоемкой фазой. В относительно чистых металлах - это зарождение и начальное подрастание трещины. В металлах, содержащих включения, первые две стадии протекают сравнительно легко, но затем трещина сдерживается границами зерен. По этой причине в таких металлах часто наблюдают зарождение и торможение множества трещин до момента неустойчивого распространения одной из них.

Существует ряд моделей дислокационного механизма зарождения трещины (рис. 2.5).

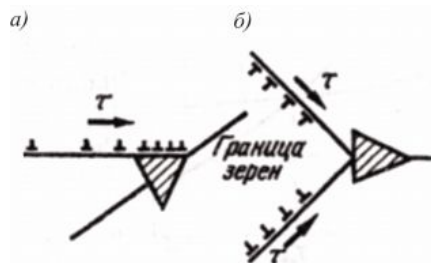


Рис. 2.5. Дислокационные модели зарождения микротрещин:
а – модель Зинера - Стро;
б – модель Коттрелла

Согласно общей модели Зинера, краевые дислокации движутся по плоскости скольжения к препятствию, например к границе зерна, двойника, межфазной границе и т. д. Если при подходе они не могут одолеть этот "непрозрачный" барьер, то образуется нагромождение дислокаций и в этом месте возникает концентрация напряжений. При этом напряжение в локальной зоне может во много раз превысить приложенное напряжение. После того как напряжения превысят силы межатомной связи материала, возникает микротрещина.

Следующей стадией разрушения является подрастание зародышевой микротрещины до трещины критического размера, когда будет достигнуто критическое соотношение между действующим напряжением и длиной трещины. Существует несколько моделей докритического подрастания трещины. Трещина может расти за счет того, что при своем движении поглощает другие дислокационные микротрещины. Росту трещины способствует взаимодействие полей напряжения у ее вершины. Таким образом, стадии зарождения микротрещины и ее подрастания до критического размера являются следствием движения дислокаций, т. е. пластической деформации металла.

Критический размер трещины характеризуется концентрацией напряжений в ее устье, достигающей уровня прочности металла. При достижении трещиной критической длины ее дальнейшее распро-

странение происходит лавинно без заметной пластической деформации и без подвода энергии извне.

Один и тот же материал в зависимости от условий деформации может разрушаться по хрупкому или вязкому механизму. Характер разрушения зависит от влияния различных факторов как связанных, так и не связанных со свойствами материала.

Различают внешние и внутренние факторы, определяющие характер разрушения. К внешним факторам относятся: температура, тип надреза или концентратора напряжений, условия и скорость нагружения, характер окружающей среды, форма и размеры детали. К внутренним факторам, присущим материалу, относятся тип кристаллической решетки, химический состав, структура и размер зерна, зависящие от технологии предшествующей обработки.

Микроструктура большинства нелегированных и низколегированных сталей по большей части ферритная. Таким образом, для этих сталей, как и для всех металлов с о. ц. к. – решёткой, типичным является переход от вязкого к хрупкому разрушению в некотором температурном интервале. Для низколегированных сталей этот процесс является очень важным, поскольку температура перехода лежит обычно между комнатной температурой и $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, что означает, что даже нормальные атмосферные условия налагают определённые ограничения на материалы. Температура превращения не должна рассматриваться как некоторая присущая материалу характеристика, так как её значение зависит от метода испытаний, зависящего от выбранного критерия определения хрупкости.

Хрупкость или вязкость стали чаще всего выражается в виде работы разрушения, но в зависимости от метода испытаний, она может выражать как сопротивление развитию трещины, так и просто вязкость материала.

Вязкое разрушение требует больших затрат энергии на пластическую деформацию в окрестности области разрушения и вызывает размножение дислокаций. Вязкое поведение стальных конструкций

способствует безопасности, так как в этом случае формулы для расчётов на прочность конструкций работают с высокой точностью. Более того, в стальных конструкциях создаются такие условия, при которых происходит перераспределение нагрузки, что вызовет лишь локальные повреждения.

Хрупкое разрушение требует небольших затрат энергии, только энергии, необходимой для преодоления сил химической связи атомов, оставшихся на различных сторонах поверхности излома. Хрупкое разрушение может происходить практически со скоростью звука, так как энергия, необходимая для его распространения, может запасена в упругой деформации материала, находящегося под нагрузкой. Низкий уровень рассеяния энергии чрезвычайно затрудняет оценку вида нагружения, вызывающего хрупкое разрушение, обычными методами структурного анализа. Высокая скорость распространения трещины также подавляет протекание процесса перераспределения нагрузки посредством пластических механизмов. Потому, хрупкое разрушение всегда чрезвычайно опасно.

Межкристаллитное и внутрикристаллитное разрушение

Хрупкое разрушение может происходить в металлах двумя путями: межкристаллитное (интеркристаллитное) разрушение, при котором поверхность разрушения распространяется вдоль зёрненных или межфазных границ в феррите или аустените, или же внутрикристаллитное (транскристаллитное) разрушение, в случае которого трещина распространяется сквозь кристаллы. Стопроцентное межкристаллитное разрушение встречается редко. Это возможно лишь в случае сегрегации атомов на границах зёрен или же наличия хрупкой фазы межзёрненным пространством.

Внутрикристаллитному разрушению предшествует локальная пластическая деформация, которая образует микротрещину на выделившейся фазе, включении или же на границе зерна, способную распространяться при определённых условиях. Также трещина, которая начала распространяться по межкристаллитному механизму, может

продолжить распространяться по внутрикристаллитному. Внутрикристаллитное разрушение является наиболее распространённым видом хрупкого разрушения, и в литературе под хрупким разрушением часто подразумевается внутрикристаллитное.

Опыт показывает, что надёжность и долговечность машин и стальных конструкций, особенно при низких температурах, в высокой степени зависит от сопротивления материалов хрупкому разрушению. К сожалению, в настоящее время ещё не существует инженерных методов оценки надёжности стальных конструкций при низких температурах, которые бы количественно могли оценить возможность перехода стали в хрупкое состояние при охлаждении. Метод испытаний на ударный изгиб более распространён по сравнению с остальными и является единственным методом контроля качества продукции при массовом производстве. Температура перехода от вязкого разрушения к хрупкому $T_{хр}$ является одной из наиболее важных комплексных характеристик механических свойств сталей, характеристик, которые определяют склонность стали к переходу к хрупкому разрушению.

Необходимо отметить, что температура перехода, определяемая по методу Шарпи, не обнаруживается явно во время испытаний поликристаллов металлов и сплавов. Существует определённый температурный интервал, в котором может быть обнаружено постепенное изменение характера разрушения и показателей хрупкости. Серии кривых испытаний на кручение гладких образцов, изготовленных таким образом, чтобы обеспечить стабильность процесса разрушения, дают более чёткую картину о хрупком разрушении. В результате применения каждого из предложенных методов для каждого конкретного случая получается своя температура перехода, что связано с размерами образцов, их формой и т. д. С этой точки зрения температура перехода от вязкого разрушения к хрупкому является лишь температурой, при которой конкретный образец при испытаниях на конкретном оборудовании исчерпал свой ресурс пластичности. Современные научные методы определяют вязкость материала с позиции, что вязкость

это способность материала не разрушаться под воздействием сосредоточенной нагрузки при наличии дефектов типа трещины. Это наводит на мысль о том, что наиболее важной характеристикой до сих пор является ударная вязкость, суммарная работа вязкого разрушения. В тоже время для конкретных изделий и условий эксплуатации разработаны и применяются специальные методы, к которым, например, относится метод DWTГ. Изменения в химическом составе, состояние границ зёрен и структуры оказывают сильное влияние на значение K_{Cp} , которая является наиболее чувствительной из всех характеристик, оцениваемых при испытаниях на ударный изгиб. Кроме того, необходимо отметить, что стандартные методы, основанные на анализе серии кривых, полученных после испытаний на ударную вязкость, или же количества вязкой составляющей неприменимы для оценки $T_{хр}$ сталей, находящихся в условиях продолжительного нагружения. Часто в данных случаях используют характеристику K_{Cp} . Использование данного метода может оказаться более обоснованным, потому как согласно большому количеству экспериментального материала, вязко-хрупкому разрушению отвечает $K_{Cp} \approx 0,12 \text{ МДж/м}^2$, и $K_{Cp} \approx 0,08 \text{ МДж/м}^2$ – чисто хрупкому разрушению.

Роль величины зерна и границ

Рассмотрение влияния величины зерна на формирование той или иной механической характеристики в «чистом виде» правомерно только для однофазных структурно-гомогенных материалов, которые свободны от субграницных линейных барьеров. Не случайно классические зависимости Петча – Холла, характеризующие влияние величины зерна на прочность, получили апробацию прежде всего на указанных материалах.

Несомненно, границы зерен оказывают влияние на механические характеристики, в том числе и на вязкость разрушения [42].

Существует мнение, что при обычных температурах границы зерен затрудняют развитие трещины и поэтому повышают критическое разрушающее напряжение. При высоких температурах проч-

ность границ резко падает, и они становятся наиболее слабыми местами поликристалла.

Вероятно, роль границ зерен так велика, что этим в значительной мере определяется характер самого разрушения: транс- или интеркристаллитный. Особенно опасно межзеренное разрушение, происходящее, как при низких, так и при высоких температурах. Смена внутризеренного механизма разрушения на межзеренный сопровождается снижением уровня разрушающего напряжения, работы распространения трещины и повышением температуры вязко-хрупкого перехода. В данном случае разрушение начинается тогда, когда резерв пластичности материала еще не исчерпан. Особую важность это обстоятельство приобретает при использовании высокопрочных материалов. К проявлению межзеренного разрушения относятся случаи обратимой и необратимой хрупкости, примесное охрупчивание ГЦК-металлов, водородная хрупкость, охрупчивание.

Фрактографически межзеренное разрушение может протекать с образованием фасеток скола (хрупкий) (рис. 2.6) или ямок (микровязкий характер) (рис. 2.7). Часто реальные сплавы имеют смешанный (вязкохрупкий) характер разрушения (рис. 2.8).



Рис. 2.6. Характерный хрупкий излом. Эвтектоидная углеродистая сталь в охрупченном состоянии после отжига

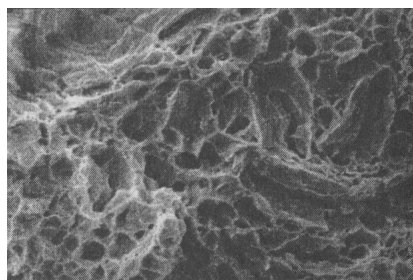


Рис. 2.7. Характерный вязкий излом. Эвтектоидная углеродистая сталь

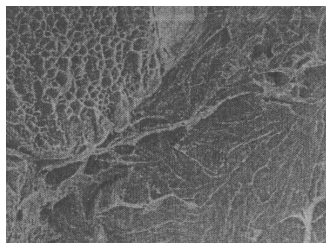


Рис. 2.8. Характерный вязко-хрупкий (смешанный) излом. Эвтектоидная сталь в нормализованном состоянии

Теоретический анализ таких разрушений показал снижение энергии разрушения при отсутствии пластической деформации и возросшую роль зернограничной структуры при хрупком характере разрушения. Отсюда следует очень важный вывод о том, что малоугловые и специальные границы, имеющие меньший уровень граничной энергии, по сравнению с произвольными оказываются более устойчивыми к межзеренному разрушению. Можно выделить три основные причины влияния структуры границ на межзеренное разрушение [43]. Во-первых, учитывается сам факт зарождения микротрещины от скоплений дислокаций у границы зерна. Малоугловые и специальные границы - менее жесткие барьеры по сравнению с произвольными границами, и поэтому они менее эффективные концентраторы напряжений. Во-вторых, малоугловые границы имеют меньший уровень граничной энергии, и поэтому более устойчивы к межзеренному разрушению. В-третьих, на границах зерен образуются сегрегации нежелательных примесей, или охрупчивающих фаз, резко снижающих когезивную прочность самих границ. Такие сегрегации различны и зависят от структуры границ; они менее активны у малоугловых и специальных границ. Из этих соображений низкую склонность к межзеренной хрупкости у малоугловых и специальных границ можно объяснить не только собственно их структурой, но и меньшим содержанием вредных примесей.

Межзеренное разрушение при повышенных температурах связывают с эффектом зернограничного проскальзывания, образованием клиновидных трещин, вакансионным подрастанием пор в границах. Зернограничные поры возникают и развиваются при более высоких температурах и меньшей скорости деформации, чем клиновидные трещины. В [43] рассмотрены основные типы границ зерен — произвольные (R), специальные (K) и малоугловые (L) - и оценена их роль в межзеренном разрушении поликристалла (рис. 2.9).

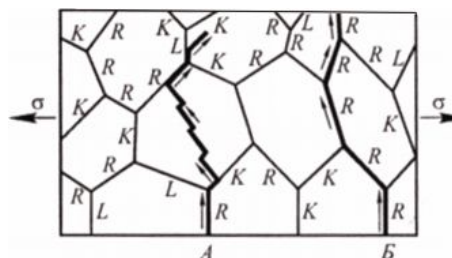


Рис. 2.9. Схема влияния типа границ зерен на развитие трещины при смешанном внутри- и межзеренном разрушении (А) и типичном межзеренном разрушении (Б):

R – произвольная граница; K – специальная

При сложном внутри- и межзеренном разрушении (А) трещина зарождается на произвольной границе под действием локальных напряжений, движется по ней снизу вверх, затем переходит на специальную границу. Так как специальная граница обладает повышенным сопротивлением развитию трещины, то последняя покидает границу и следует по телу зерна до встречи с другой произвольной границей. В случае межзеренного разрушения (Б) трещина, зародившись на произвольной границе, движется также снизу вверх, выбирая на каждом тройном стыке только этот тип границы. Все факторы, снижающие когезивную прочность границ, будут увеличивать вероятность прохождения трещины именно по этим ослабленным границам. Рассмотренная схема убедительно показывает предпочтительность создания развитой сети малоугловых субграниц при конструировании структу-

ры сплава, от которого требуется повышенная трещиностойкость как при низких, так и при повышенных температурах.

Изучая процессы упругого, пластического деформирования и разрушения сплавов, мы не должны игнорировать большую роль границ зерен в этих процессах. И существующие представления об определяющем значении фактора протяженности границ в конкретном сплаве, что прямо определяет размер его зерен, должны существенно пополниться современными данными о структуре самих границ, так как они, без сомнения, являются активным элементом в структуре поликристаллов. Границы и субграницы зерен играют важную роль в зарождении, перемещении и аннигиляции субмикродефектов, в зарождении и распространении микротрещин, в макропроцессах пластической деформации и разрушения промышленных сплавов.

2.3. Формирование ультрамелкозернистых структур в материалах при интенсивной пластической деформации

Методы интенсивной пластической деформации могут обеспечить формирование УМЗ-структур в различных материалах. Однако получаемый размер зерен и характер формирующейся структуры зависят от применяемого метода ИПД, режимов обработки, фазового состава и исходной микроструктуры материала.

Виды наноструктур в материалах, подвергнутых интенсивным деформациям

К настоящему времени УМЗ и, в частности, наноструктуры с использованием различных методов ИПД получены в чистых металлах, многих сплавах и сталях, включая интерметаллиды, а также в некоторых полупроводниках и композитах.

В ч и с т ы х м е т а л л а х ИПД кручением обычно приводит к формированию равноосной структуры, средний размер зерен в которой составляет около 100 нм, а РКУ-прессование обеспечивает размер зерен, равный 200-300 нм. На рис. 2.10, *а, б* показаны типичные микроструктуры Си, подвергнутой ИПД кручением, наблюдаемые в про-

свечивающем электронном микроскопе в светлопольном и темнопольном изображениях, вместе с соответствующей дифракционной картиной [44].

Видно, что интенсивная деформация приводит к формированию в Cu однородной ультрамелкозернистой структуры уже при комнатной температуре. Присутствие преимущественно большеугловых границ в структуре металлов после интенсивной деформации было подтверждено прямыми измерениями разориентировок индивидуальных границ зерен, и это является важной особенностью материалов, подвергнутых ИПД [44]. На изображениях структуры Cu многие границы зерен видны отчетливо, но они, как правило, не являются прямыми, а искривлены и неровны. Вместе с тем много также границ, изображения которых плохо определены, а дифракционный контраст в зернах неоднороден и часто изменяется сложным путем, указывая на высокий уровень внутренних напряжений и упругие искажения кристаллической решетки. Такой сложный контраст присутствует как в зернах, содержащих решеточные дислокации, так и в бездефектных зернах, свидетельствуя, что источниками внутренних напряжений являются границы зерен.

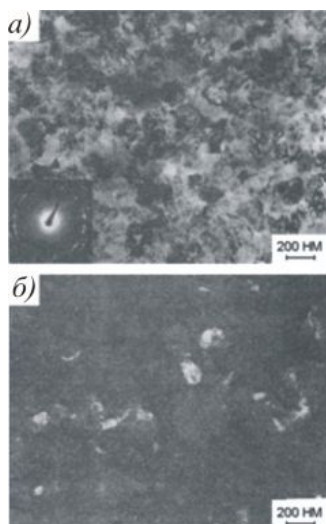


Рис. 2.10. Структуры в Cu, подвергнутой ИПД кручением, наблюдаемые в электронном микроскопе:
a – светлопольное изображение совместно с дифракционной картиной;
б – темнопольное изображение [11]

В армко-Fe и Ti был получен еще более мелкий размер зерен (около 80 нм), при этом увеличился и уровень искажений многих зерен. В этом случае контуры границ становятся настолько размытыми, что размер зерен можно измерить только по темнопольным изображениям.

В сплавах, подвергнутых интенсивным деформациям, конечная структура определяется не только условиями обработки, но и исходной микроструктурой, а также фазовым составом. В однофазных твердых растворах формирование наноструктуры происходит аналогично чистым металлам, но получаемый размер зерен может быть значительно меньше. В многофазных сплавах существенную роль при измельчении структуры играют природа и морфология вторых фаз. При наличии в исходной структуре сплава частиц вторых фаз более прочных, чем матрица, при интенсивных деформациях может происходить их дробление, а также растворение вследствие механического легирования, приводящего к образованию пересыщенного твердого раствора.

Интересным примером формирования таких метастабильных состояний является ИПД высокоуглеродистой стали У12 [45]. Исследованная сталь У12 находилась в нормализованном состоянии (рис. 2.11, а), имела перлитную структуру, а также содержала избыточный цементит. После ИПД кручением (давление $P = 6$ ГПа, истин-

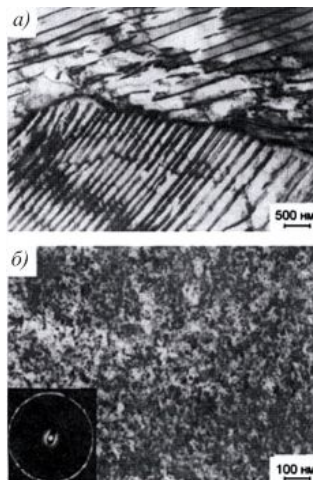


Рис. 2.11. а – Структура стали У12 в исходно нормализованном состоянии; б – структура стали У12 в исходно нормализованном состоянии после ИПД кручением при комнатной температуре ($P = 6$ ГПа, $e = 7$) [45]

ная деформация $e = 7$) произошло формирование чрезвычайно дисперсной структуры с размером зерен только 20 нм (рис. 2.11, б) при полном растворении цементита. Полученная наноструктура представляла собой весьма пересыщенный твердый раствор С в α -Fe.

Метастабильные наноструктурные состояния, связанные с образованием пересыщенных растворов после ИПД, весьма интересны тем, что после нагрева происходит их распад, приводящий к новым необычным свойствам материалов.

В последние годы в Японии появились первые работы по получению ультрамелкозернистого состояния, в том числе на сталях типа IF, с помощью оригинального метода прокатки типа пакетной прокатки, проведение которой требует регламентирования режимов с целью подбора соответствующего техническим требованиям на продукцию. Наши исследования, как было упомянуто в разделе 1.3 на ультранизкоуглеродистых малолегированных сталях типа IF, показали высокую эффективность способа в плане резкого измельчения структуры, в частности, был достигнут эффективный размер зерна 300 нм – 0,5 мкм и увеличение прочности до 5 раз по сравнению с исходным состоянием [34, 38].

Резюмируя вышеизложенное, следует подчеркнуть, что многочисленные исследования демонстрируют возможность получения УМЗ методами интенсивной деформации в различных металлических материалах. При этом характер формирующейся структуры определяется как самими материалами (исходной микроструктурой, фазовым составом, типом кристаллической решетки), так и условиями интенсивной деформации (температура, скорость, метод деформации и т. д.). В целом, снижение температуры, увеличение приложенного давления, степень легирования способствуют измельчению структуры и достижению наименьшего размера зерен.

Для получения однородной ультрамелкозернистой структуры с помощью термообработки необходимо поддерживать в ходе обработки одинаковую температуру во всем объеме образца. Поэтому эти методы приме-

няются к тонким листам и малым по размеру образцам, но они не пригодны для получения однородной ультрамелкозернистой структуры в массивных объемных заготовках.

Единственным способом получения беспористой ультрамелкозернистой структуры в объемных образцах, позволяющим резко повысить прочность при сохранении пластичности, остается интенсивная пластическая деформация. По сравнению с порошковыми методами этот вид деформирования является относительно более недорогим. ИПД характеризуется двумя особенностями: а) сохраняются основные размеры образца, что позволяет его многократно деформировать, достигая больших степеней деформации; б) деформирование осуществляется в основном сдвигом при высоких гидростатических давлениях, препятствующих разрушению.

Этот вид деформирования применяется для получения структур с размером зерна меньше 1 мкм, что обеспечивает повышение предела текучести по сравнению с исходным состоянием, характеризуемым большим размером зерна. При этом для наиболее глубокого изменения свойств необходимо, чтобы вновь возникающие границы были высокоугловыми границами межзеренного типа [32]. Для сохранения полученной мелкозернистой структуры, при обработке необходимо избегать рекристаллизации, для чего деформация должна вестись при температурах меньших температуры рекристаллизации.

Физическая основа для разработки методов ИПД, направленных на формирование ультрамелкозернистых структур заложена в работе [46], посвященной исследованию непрерывающейся фрагментации кристаллов при больших пластических деформациях.

2.3.1. Роль физики больших пластических деформаций при формировании ультрамелкозернистых структур

К настоящему времени создана достаточно цельная, экспериментально и теоретически обоснованная система представлений о малых пластических деформациях, закономерностях, управляющих ею, о связях между микро- и макроявлениями, происходящими в нагруженных твердых телах. Между тем, формирование ультрамелкозер-

нистых структур деформационного происхождения, что имеет место при реализации интенсивной пластической деформации, определяется эволюцией дислокационной структуры, в результате которой формируется фрагментированная структура с большеугловыми границами и размерами фрагментов менее 1 мкм.

В современных методах получения УМЗ структур, описанных в разделе 1.3, а также в наиболее широко используемых на практике методах пластической обработки металлов и сплавов, прокатке, ковке, штамповке, волочении и др., реализация которых при определенных режимах термомеханической обработки (ТМО) позволяет получить УМЗ структуру, используются деформации порядка десятков, а то и сотен процентов. К подобным материалам относятся самые разнообразные металлы: мягкие и твердые, низко- и высокопрочные, жаро- и хладостойкие, с различным типом кристаллической решетки, структурой, фазовым составом.

Сформировавшийся в последние годы подход, подтвержденный как теоретическими расчетами, так и результатами экспериментальных исследований, основан на введении представлений о коллективных эффектах движения в ансамбле сильно взаимодействующих дислокаций, частичных дисклинациях, мезоуровне пластической деформации, ротационных модах пластичности [6, 46]. Данные разработки легли в основу создания современных физических теорий обработки металлов давлением, текстурообразования, а также разрушения, которому предшествует большая пластическая деформация.

Было установлено, что с ростом степени деформации (ϵ) в металлах формируется качественно новый вид дислокационной структуры - сильно разориентированные ячейки, поперечный размер которых уменьшается по мере увеличения ϵ , а углы разориентировки увеличиваются.

Это обстоятельство свидетельствует о том, что теории, описывающие деформационное упрочнение как величину, пропорциональную корню из плотности равномерно распределенных дислокаций

$\rho(\epsilon)$, при больших деформациях не адекватны. Было предложено оценивать деформационное упрочнение при больших ϵ с позиций уменьшения эффективного размера зерна - в предельном случае до размера сильно разориентированной ячейки. Эта точка зрения получила многочисленные подтверждения и в настоящее время является общепринятой. С помощью новых представлений о сильно разориентированных структурах деформационного происхождения удалось установить причину немоной зависимости температуры хладноломкости о.д.к. металлов от деформации $T_x(\epsilon)$, экспериментально установленной еще Н. Н. Давиденковым и П. И. Сахаровым. Было обнаружено, что упрочнение внутренних объемов зерна в результате повышения тем плотности равномерно распределенных дислокаций или вследствие формирования слабоориентированных ячеистых структур повышает T_x . В случае же возникновения в теле зерна сильно разориентированных структур деформационного происхождения, температура хладноломкости снижается при одновременном росте прочности материала.

Наиболее полно современная теория больших пластических деформаций изложена в работе В. В. Рыбина [46].

Рассмотрим несколько более подробно закономерности эволюции дислокационных структур в связи с проявлением коллективных эффектов в дислокационных ансамблях по мере увеличения деформации. Экспериментальные данные, полученные в исследованиях Хирша Хайденрайха и др., выполненные на слабдеформированных кристаллах, позволили выявить следующую закономерность. Обнаружено три качественно разных этапа, через которые обязательно проходит эволюция дислокационных структур на ранних стадиях пластической деформации вне зависимости от типа кристаллической решетки.

1. Увеличение плотности (ρ) однородно распределенных дислокаций от $\sim 10^6 \text{ см}^{-2}$ до $\sim 10^8 \text{ см}^{-2}$.

2. Развитие на фоне однородно ориентированного кристалла локальных возмущений дислокационной плотности в виде жгутов,

клубков, сплетений, кластеров, сложных мультиполей и т. д. Подобные неоднородности образуются при взаимодействии десятков, иногда сотен дислокационных линий. Плотность дислокаций на втором этапе возрастает с 10^8 до 10^{10} см⁻².

3. Формирование слабо разориентированной ячеистой структуры. При деформациях $\varepsilon \approx 0,1-0,2$ (речь идет об истинной логарифмической деформации, связанной с относительным сужением ψ формулой $\varepsilon = -\ln(1-\psi)$), первоначально однородно ориентированный кристалл разбивается на множество слабоориентированных на углы $\theta \approx 0,1^0$ микрообластей (ячеек), разделенных несовершенными дислокационными границами.

Средняя по объему плотность дислокаций в ячеистой структуре очень высока и составляет примерно 10^{11} см⁻², плотность дислокаций в границе ячеек в несколько раз больше. Однако не увеличение плотности дислокаций, не усугубление пространственной неоднородности их распределения, а появление разориентировок кристаллических микрообластей составляет принципиальную особенность третьего этапа, качественно отличает его от первых двух, для которых характерно сохранение ориентации решетки деформируемого кристалла. Именно эта особенность отличает переход материала на стадию развития пластической деформации. Именно она начинает все более усиливаться и доминировать при дальнейшем увеличении ε .

Рассмотрим основные особенности дислокационной структуры металлов с г. ц. к. решеткой, формирующейся на стадии развитой пластической деформации. При любом ε в поликристаллах встречаются структуры, резко различающиеся плотностью и характером расположения дислокаций. Это обусловлено локальной неоднородностью развития пластической деформации в поликристаллах, связанной различием кристаллографической ориентации зерен относительно осей деформации. При изучении дислокационных структур необходимо соблюдать идентичность кристаллографической ориентации фольги. При морфологическом анализе он эквивалентен типу ячеи-

стой структуры. В связи с этим ниже изложен анализ только для «регулярных» (зерна с ориентировкой {100}) ячеистых структур.

В г.ц.к. металлах можно выделить два качественно отличных один от другого интервала деформирования. В одном из них ($0 \leq \varepsilon \leq 0,3$) пластическая деформация сопровождается интенсивным изменением дислокационной структуры. В другом ($\varepsilon < 0,3$) пластическая деформация никак не проявляется в обычных характеристиках - дислокационной структуры: $f = \Delta n/n$, d , $\Delta\rho_{гр}$, ρ (где Δ – средняя толщина субграницы, d – средний размер ячейки, ρ – плотность дислокаций в объеме зерен, $\rho_{гр}$ – плотность дислокаций в субграницах, f – функция распределения ячеек по размерам). Последняя как бы «замораживается» и перестает принимать участие в пластической деформации. Более того, имеется целый ряд экспериментальных данных, которые показывают, что при очень больших ε плотность дислокаций начинает уменьшаться и может достигнуть значений, типичных для исходных недеформированных состояний. На рассматриваемой стадии развитой пластической деформации макроскопическое формоизменение образца коррелирует совсем с другими структурными изменениями, а именно: в кристалле, охваченном ячеистой структурой, появляются крупномасштабные по сравнению с d неоднородности кристаллографической ориентации. Они связаны с образованием границ качественно нового типа. Эти границы, располагаясь вдоль ранее сформированных субграниц, вызывают разориентировку прилегающих областей на углы $\theta \geq 1^\circ$. Наиболее существенной особенностью их является то, что они обрываются внутри ячеистой структуры. С увеличением ε плотность оборванных границ (ρ_0) растет, разрастается поверхность $S_{гр}$, приходящаяся на единицу объема, появляются границы, вызывающие значительные ($\theta \approx 8 - 10^\circ$) разориентировки.

Зачастую оборванные границы группируются парами. Такие границы (дипольные конфигурации) вызывают примерно одинаковые, но противоположно направленные развороты прилегающих областей, вследствие чего на больших расстояниях от такой пары ориентация

кристалла остается неизменной. Кроме дипольных конфигураций, границы, о которых идет речь, часто имеют форму замкнутых петель. При этом они ограничивают стержнеобразную область, в целом имеющую (с точностью до межъячеистых разориентировок) единую кристаллографическую ориентацию, однако разориентированную относительно матрицы на угол порядка нескольких градусов. Встречаются также границы оборванные с обоих концов, и оборванные ветвящиеся границы (рис. 2.12).

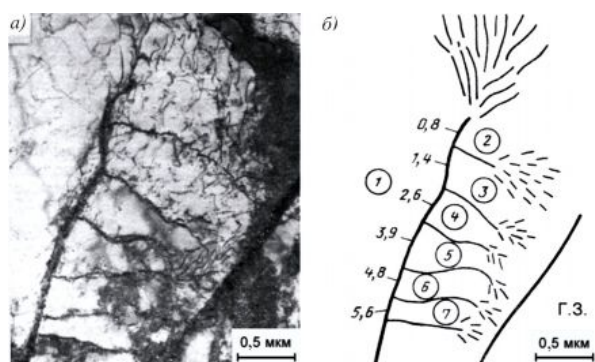


Рис. 2.12. Оборванная ветвящаяся дислокационная граница;
а – светлопольное изображение в деформированном молибдене ($\epsilon = 0,4$);
б – ее схема

Перечисленные элементы дефектной структуры деформированных г. ц. к. металлов маскируются на фоне плотной ячеистой структуры и обычно плохо различимы при светлопольном наблюдении. Однако они отчетливо выявляются при специально подобранных дифракционных условиях.

Необходимо отметить, что формирование ячеистой структуры и появление оборванных границ начинается в непосредственной близости от большеугловых границ зерен, являющихся мощными генераторами решеточных дислокаций. Как правило, там же на макроуступах,

в изломах, в стыках зерен образуются первые оборванные границы. Сами же упомянутые неоднородности структуры большеугловых границ зерен, крайне редко встречающиеся в хорошо отожженных исходных поликристаллах (разумеется, за исключением стыков), становятся типичными для деформированных состояний.

Подобным же образом в монографии [46] рассмотрены особенности формирования дислокационных структур на стадии развитой пластической деформации в металлах с о. ц. к. и г. п. у. решетками.

Вышеописанные элементы дислокационной структуры формируются в кристаллах при деформации на стадии перехода ее в развитую. Они характерны для кристаллов разной симметрии, для разных условий деформирования (сдвиг, сжатие, кручение, изгиб, прокатка, гидроэкструзия и т. д.), для разных температур и скоростей нагружения. Многочисленные экспериментальные данные, полученные в последние годы, позволяют обосновать два важнейших обобщения: а) на стадии развитой пластической деформации возникают коллективные формы движения; б) на стадии развитой пластической деформации наличие коллективных форм движения дислокаций порождает однотипные для разных металлов и условий нагружения структурные дефекты.

Важнейшая особенность, присущая этим структурным дефектам, состоит в том, что все они являются дислокационными границами, вызывающими большие разориентировки сопрягающихся частей кристалла.

Т. е.: на стадии развитой пластической деформации коллективные моды эволюции дислокационного ансамбля вызывают в кристаллах не только трансляционные сдвиги, но и пластические развороты.

Другой отличительной чертой данных дефектов является то, что они составлены не просто из дислокационных границ, а из оборванных дислокационных границ. Если наклонять кристалл, то светящаяся область, смещаясь вдоль границы, обходит ее, постепенно перемещаясь на другую сторону границы (см. рис. 2.13). Этот простой темно-

польный анализ подтверждает, что данная граница действительно обрывается в кристалле. Обход по контуру (рис. 2.13) вокруг места обрыва выявляет непрерывное изменение ориентации кристалла: от исходной, характерной для участков, расположенных по левую сторону от границы, до конечной, характерной для участков, расположенных справа от нее. Оборванная граница уменьшает свою разориентировку по мере приближения к месту обрыва и меняет направление оси разворота.

Уменьшение разориентировки продолжается не до нуля, а заканчивается на уровне $\theta \approx 1,0 - 1,5^\circ$, после чего граница «расплетается» веерообразно, распустив во все стороны дислокации. Область обрыва, имеющую конечные размеры порядка 0,1 мкм, т. е. приблизительно в десять раз превышающую междислокационные расстояния в границе, условно называют линией обрыва. Кристаллографический анализ оборванных границ, подобный вышеописанному, позволяет дать физическую интерпретацию линии обрыва границ в терминах теории дефектов реального кристалла. Прежде чем это сделать, необходимо обратить внимание на две существенные особенности интересующих нас дефектов. Они, во-первых, сосредоточены на линии, ограничивающей в пространстве фронт пластического поворота одной части кристалла относительно другой и, во-вторых, вызывают вокруг себя плавное изменение кристаллографической ориентации, которое при обходе по замкнутому контуру дает отличный от нуля результирующий поворот. Линейные дефекты, обладающие указанными свойствами, называются дисклинациями. Когда по кристаллу движется мультиполь частичных дисклинаций, совершается пластическая деформация, осуществляющаяся посредством пластических поворотов. В связи с этим можно заключить, что на стадии развитой пластической деформации коллективные эффекты эволюции ансамблей силовых дислокаций вызывают ротационные моды пластичности, носителями которых являются частичные дисклинации.

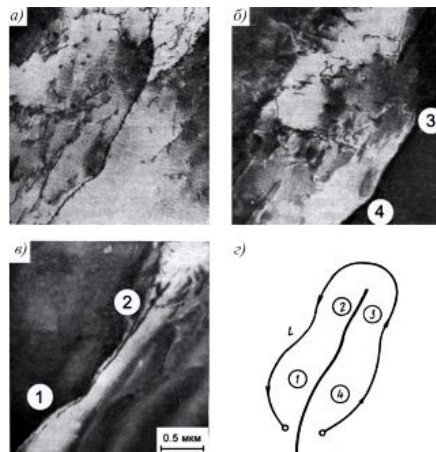


Рис. 2.13. Оборванная граница наклона в деформированном молибдене ($\epsilon = 0,4$) (темнопольное изображение) в различных дифракционных условиях: *a* – рефлекс $g = (110)$ угол наклона в гониометре $\varphi = 22,2^\circ$; *b* – $g = (110)$, $\varphi = 24,2^\circ$; *c* – $g = (110)$, $\varphi = 19^\circ$; *d* – схема оборванной границы наклона; цифрами 1 – 4 отмечены места, в которых определяли ориентационные матрицы A_s ; L – контур обхода

В кристаллах элементарными физическими объектами, смещения которых приводят к пластическим сдвигам, являются дислокации. Именно поэтому правильное истолкование природы пластической деформации, осуществляющейся посредством сдвига, было достигнуто лишь на дислокационном уровне рассмотрения. Атомный уровень оказался избыточным. Хотя, разумеется, он совершенно необходим при описании строения и свойств самой дислокации. Если в предыдущих рассуждениях заменить смысловую триаду: атом – дислокация – пластический сдвиг на: дислокация – частичная дислокация – пластический поворот, то мы получим описание поведения поликристалла на мезоуровне.

Линия частичной дисклинации – это наделенная рядом внутренних параметров (скорость, эффективная масса, энергия, вектор Франка (ротации), положение оси ротации и т. п.) математическая абстрак-

ция, пригодная для описания реально существующих в деформируемом кристалле физических объектов. Введение представлений о частичных дисклинациях необходимо в физике пластичности, когда от анализа пластических поворотов, т. е. в тех случаях, когда существенными становятся ротационные моды пластичности. В этом случае элементарным дефектом, вызывающим при своем движении такие преобразования, является частичная дисклинация, а дислокационный уровень при анализе пластических ротаций избыточен. Он необходим лишь при изучении строения ядра частичной дисклинации и микро-механизмов ее движения - под этим понимается не только перемещение линии дисклинации в пространстве, но и изменение вектора ротации. На частичную дисклинацию, как и на дислокацию, можно смотреть с двух сторон. Она является носителем ротационных мод пластичности и в то же время - это мощный источник внутренних далекодействующих напряжений.

Таким образом, исходя из общих соображений, можно утверждать, что направленное, непрерывно происходящее в процессе большой пластической деформации движение частичных дисклинаций должно приводить к фрагментации кристалла, т. е. разбиению его на микрообласти, разориентированные на углы порядка нескольких градусов. Чем больше степень деформации, тем мельче должны становиться фрагменты, тем больше они при этом должны вытягиваться один относительно другого. Когда углы разориентации достигают значений, соответствующих большеугловой разориентации, размер фрагментов, окруженных такими границами, можно характеризовать как эффективный размер зерна. При соответствующих схемах и режимах деформации именно такие фрагменты определяют создание ультрамелкозернистой (в т. ч. нано-) структуры и, соответственно, формируют те или иные свойства. Это наиболее фундаментальное предсказание теории больших пластических деформаций согласуется с многочисленными экспериментами, и данная теория является в настоящее время общепризнанной в плане объяснения механизма фор-

мирования УМЗ структур при реализации интенсивной пластической деформации [5, 6, 36, 37]. Примеры реализации на практике данной теории будут представлены в следующих разделах.

2.3.2. Структурные и фазовые превращения при горячей пластической деформации

В настоящее время наиболее широкое распространение в промышленности получили такие разновидности ТМО как высокотемпературная термомеханическая обработка (ВТМО) и контролируемая прокатка (ковка), позволяющие при определенных режимах получать ультрамелкозернистую структуру (субструктуру) и, соответственно, обеспечить высокий уровень механических и служебных свойств. Это определяет их высокую эффективность, так как значительный положительный эффект достигается при минимальных усложнениях действующего производства, основанного на применении широко применяемых методов горячего пластического формообразования (прокатка, ковка, штамповка, раскатка и др.).

Работы, выполненные в научных школах России, Германии, США, Японии и др. стран создают возможности для широкого регулирования структуры путем изменения режимов высокотемпературной деформации. Более того, на базе этих исследований созданы принципиально новые схемы, использующие высокотемпературную деформацию.

В зависимости от температуры, скорости, степени, дробности деформации и продолжительности междеформационных пауз формируются структуры горячего наклепа, динамического (статического) возврата, динамической (статической) полигонизации и динамической (статической) рекристаллизации. Кроме того, изменяются и морфология, размер (как правило, существенно уменьшается) и состав выделений, происходят диффузионные превращения и т. п.

В последние годы в мире интенсивно изучаются вопросы влияния горячей пластической деформации на процессы превращений при повышенных температурах; статическую и динамическую рекристал-

лизацию; выделения в динамических условиях; рост зерна; диффузионные и мартенситные превращения; комплексные воздействия превращений, процессов выделения, рекристаллизации на структуру и механические свойства металлов и сплавов; а также изменение этих факторов под влиянием микролегирования. Главная особенность процесса горячей деформации состоит в том, что формоизменение происходит при температурах ($\geq 0,5 T_{пл.}$) и сравнительно больших скоростях ($10^{-3} - 10^3 \text{ с}^{-1}$). Прочность и пластичность (вязкость) металлов в этих условиях существенно зависят от температуры и скорости деформации. То обстоятельство, что большие деформации, достигаемые в процессе горячей обработки, не сопровождаются заметным деформационным упрочнением, свидетельствует об интенсивном развитии процессов динамического смягчения (разупрочнения) во время горячей деформации.

В ходе исследования процессов структурообразования надо всегда отделять те структурные изменения, которые не характерны для самого процесса горячей деформации, а происходят в процессе выдержки после завершения деформации, так и в период последеформационного охлаждения до комнатной температуры. Такие последеформационные структурные изменения, хотя они и не связаны прямо с механизмом деформации при данной температуре, могут быть важны в ряде практических случаев, связанных с прерывистой деформацией. Так, в отличие от прессования, при котором вся заданная деформация достигается при примерно постоянной температуре, при ковке и прокатке, которые осуществляются путем последовательных операций, заданная деформация достигается при непрерывно понижающейся температуре. Во время междеформационных пауз (например, транспортировки заготовки из одной клетки в другую) структура горячедеформированного металла претерпевает эволюцию и частично восстанавливается. Результирующая структура после нескольких таких последовательных обжатий и пауз формируется при наложении динамических (происходящих непосредственно в очаге деформации) и

статических (в междеформационный и последеформационный) изменений. На рис. 2.14 приведена схема таких изменений на уровне изменения зеренной микроструктуры.

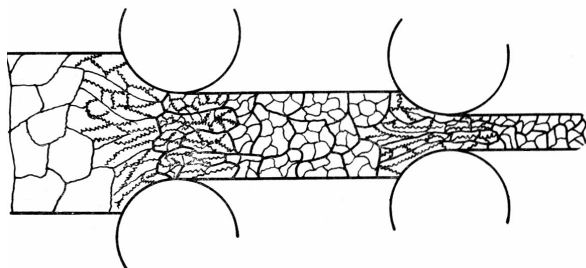


Рис. 2.14. Схема изменения микроструктуры в процессе многопроходной прокатки

Важными особенностями структуры, возникающей при высоких температурах деформации, является появление полос скольжения внутри зерна, что свидетельствует о развитии внутризеренной деформации (рис. 2.15, *а*) и появление зубчатого строения границ зерен (рис. 2.15, *б*).

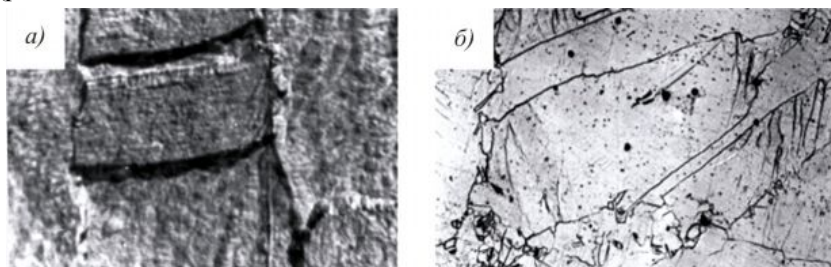


Рис. 2.15. Микроструктура стали 08X18H10T после горячей деформации с $T_{\text{деф}} = 1100^{\circ}\text{C}$ и последующим немедленным охлаждением в воде:

а – полосы скольжения внутри зерна, $\times 1800$;
б – элементы зубчатости имеют продолжение в тело зерна, $\times 200$

Подробное изучение границ позволило обнаружить связь зубчатости с процессом сдвигообразования при пластической деформации.

С повышением температуры деформирования период и амплитуда зубчатости, как правило, увеличиваются, что находится в соответствии с известными данными об увеличении с ростом температуры деформирования расстояния между плоскостями скольжения, числа линий в полосе скольжения и величины наблюдаемого сдвига. Следует отметить, что при режимах горячей деформации, не обеспечивающих подавления рекристаллизации (повышенных температурах и степенях деформации), на стыках и границах деформированных зерен вместо зубчиков возникают зародыши новых зерен (рис. 2.16, *a*, *б*). По ряду причин горячую обработку давлением проводят с большими скоростями деформации. Только в особых случаях формоизменение труднодеформируемых материалов низкие скорости могут оказаться необходимыми, чтобы предотвратить разрушение. Истинные скорости деформации обычно находятся в пределах $0,5-500 \text{ с}^{-1}$. При таких скоростях следует учитывать возможность создания адиабатических условий при горячей деформации. Это может иметь значение для объяснения структурных изменений, а также для решения связанных с ними практически важных вопросов изменения вязкости (пластичности) при такой обработке.

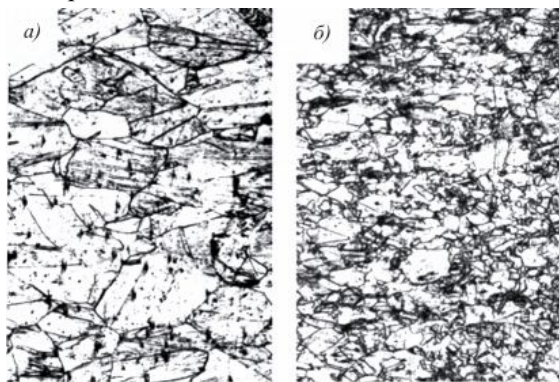


Рис. 2.16. Микроструктура стали 08X18N10T после горячей деформации по режимам:

a – $T_{\text{пр.}} = 850^{\circ}\text{C}$, $\varepsilon = 30 \%$;

б – $T_{\text{пр.}} = 1100^{\circ}\text{C}$, $\varepsilon = 30 \%$;

с последующим немедленным охлаждением в воде, $\times 100$

К настоящему времени проведено большое количество исследований, посвященных оценке влияния различных условий деформирования на строение металлов для того, чтобы получить информацию об оптимальных режимах горячей обработки металлов и сплавов. Установлено существенное влияние характера напряженного состояния при горячей деформации (при прокатке, ковке или при производстве труб поперечно-винтовой прокаткой или прошивкой и т. д.) на структурные изменения и, в связи с этим, на сопротивление деформации.

В общем случае напряженное состояние при различных процессах горячей пластической деформации является очень сложным, и лабораторные эксперименты лишь упрощенно отражают реальную ситуацию в производственных условиях. Однако во многих случаях можно найти приемлемую корреляцию между промышленными условиями и лабораторными опытами.

Структурные превращения в ходе горячей деформации обуславливают изменение деформирующего напряжения. В связи с этим закономерности структурообразования целесообразно изучать в совокупности с анализом диаграмм горячей деформации.

Вид диаграмм определяется в основном скоростью и температурой деформации, схемой напряженного состояния, химическим составом, исходным состоянием и типом кристаллической решетки.

Влияние схемы напряженного состояния

Обычно построение диаграмм горячей деформации осуществляют при испытаниях на сжатие, кручение и растяжение.

Особенностями диаграмм горячей деформации кручением являются, во-первых, возможность достижения больших степеней деформации; во-вторых, падение напряжения при деформации $\varepsilon > \varepsilon_{\max}$ (соответствующей σ_{\max}) со скоростями $\geq 0,5 \text{ с}^{-1}$, обусловленное разогревом образцов в ходе испытаний, и, в-третьих, завышенные значения ε_{\max} вследствие значительной неоднородности деформации по сечению образца. В общем же диаграммы деформации при сжатии и кручении подобны, также как и вид температурно-скоростных зави-

симостей напряжения течения, что позволяет говорить о подобии механического поведения при горячей деформации сжатием и кручением.

Недостатком горячей деформации растяжением является возникающая при относительно небольших степенях сосредоточенная деформация. Поэтому в случае использования растяжения целесообразно проводить его при таких температурно-скоростных режимах, при которых ϵ_{\max} достигается в области равномерной деформации.

При аналогичном (общем) виде диаграмм растяжения, сжатия и кручения наблюдается различие в численных значениях параметров σ_{\max} и ϵ_{\max} , достигающее 20 %. Величина σ_{\max} наибольшая при сжатии, а ϵ_{\max} - при кручении.

На рис. 2.17 в качестве примера приведена диаграмма деформации сжатием стали 12X18H10T [47].

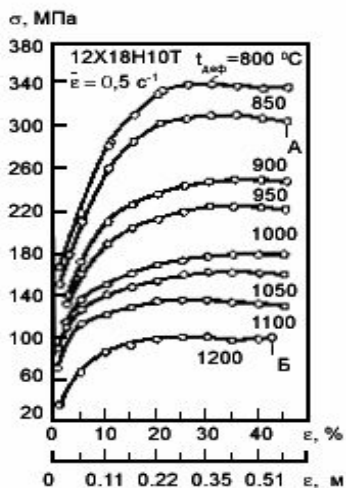


Рис. 2.17. Диаграмма деформации сжатием стали 12X18H10T (величина исходного зерна – 25 мкм) [47]

Влияние химического состава

Легирование по-разному влияет на параметры диаграммы горячей деформации (рис. 2.18). Легирование стали 40 хромом приводит к увеличению параметров σ_{\max} и ϵ_{\max} вследствие твердорастворного упрочнения, замедления диффузии и образования карбидной фазы.

Добавление в хромистую сталь 40X Ni - (атома замещения) приводит к некоторому разупрочнению, но увеличивает прокаливаемость. Легирование молибденом, кобальтом и ванадием приводит к значительному упрочнению и замедлению процессов разупрочнения.

В целом можно отметить, что Cr, Mo, Co, Mn, Si, V, Nb являются элементами, упрочняющими сталь при высокотемпературной деформации и замедляющими процессы структурного разупрочнения, причем влияние их практически аддитивно. Никель же определяет ускорение процессов разупрочнения.

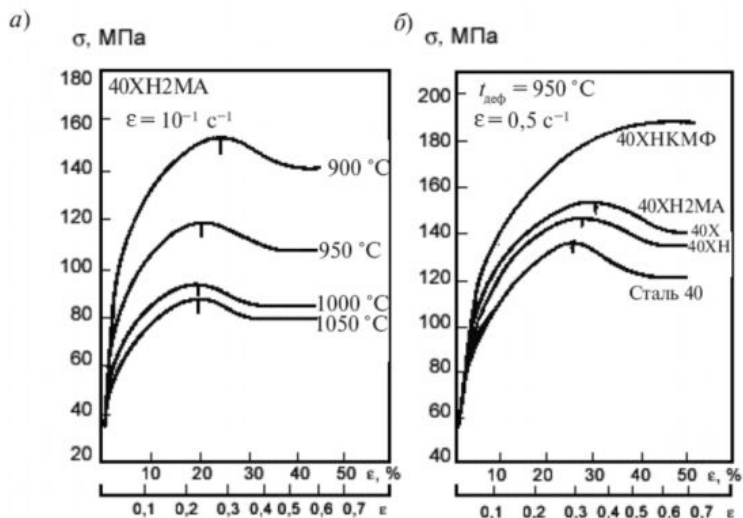


Рис. 2.18. Диаграммы горячей деформации сжатием конструкционных сталей с 0,4 % С [47]

Влияние исходного состояния

Вид диаграмм горячей деформации зависит от исходного состояния, в частности, величины исходного зерна и наличия полигонизированной структуры.

Уменьшение величины исходного зерна так же, как и наличие полигонизированной структуры в исходном состоянии, приводят к более быстрому достижению установившейся стадии, т. е. к уменьшению величины ε_{\max} . Предварительно созданная деформационная структура ускоряет достижение установившейся стадии при дальнейшей деформации, т. е. уменьшает ε_{\max} , причем в тем большей степени, чем выше степень предварительной деформации на неустановившейся стадии. Структура, созданная на установившейся стадии предварительной деформации, обуславливает постоянство параметра ε_{\max} при последующем нагружении, т. е. постоянную скорость процессов структурообразования.

Вообще, при одинаковом изменении температурно-скоростных условий деформации данной стали скорость структурных преобразований определяется только исходным структурным состоянием.

Влияние температуры и скорости деформации

Параметры диаграмм горячей деформации σ_{\max} и ε_{\max} однофазных материалов увеличиваются с повышением скорости и уменьшением температуры деформации (т. е. с увеличением параметра Зинера-Холломона $Z = \varepsilon \cdot \exp(Q/RT)$, где ε - скорость деформации, Q - энергия активации горячей деформации, R - молярная газовая постоянная ($8,3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$). Отклонение от этой "классической" зависимости наблюдали при наличии 2-ой фазы или структурной составляющей, заметно отличающейся от матричной фазы по твердости и деформируемости. Характерными примерами могут быть карбидная фаза в аустените инструментальных высокоуглеродистых сталей и перлит в низкоуглеродистых сталях. В этих случаях при понижении температуры и увеличении объемной доли второй фазы наблюдается

сильное деформационное упрочнение и уменьшение ϵ_{\max} . Причем деформация при $\epsilon > \epsilon_{\max}$ приводит к непрерывному падению напряжения течения, обусловленному не только структурным разупрочнением аустенита или феррита, но и сфероидизацией и коагуляцией карбидных частиц.

При деформации низкоуглеродистых сталей, например, в межкритическом интервале $A_{r3} - A_{r1}$ и $A_{c1} - A_{c3}$ наблюдается уменьшение значений σ_{\max} относительно классической зависимости $\sigma = f(T)$ для аустенита, связанное с особенностями деформации двухфазной структуры и различным коэффициентом упрочнения феррита и аустенита.

Влияние типа кристаллической решетки

До недавнего времени считали, что выраженный максимум или “пик” напряжения течения на диаграммах горячей деформации характерен для материалов с ГЦК-решеткой, которые вследствие низкой энергии дефекта упаковки $E_{д.у.}$ разупрочняются на установившейся стадии деформации по механизму динамической рекристаллизации. В то же время считалось, что ОЦК-поликристаллы имеют диаграмму горячей деформации без “пика” напряжения, и это соответствует прождению динамической полигонизации на установившейся стадии.

Изучение диаграмм деформации в совокупности со структурным анализом различных классов сталей выявило, что, во-первых, оба типа диаграмм встречаются в сталях и с ГЦК и с ОЦК-решеткой. Во-вторых, как ГЦК, так и ОЦК-поликристаллы в зависимости от условий деформации (степень, скорость, температура, схема) и исходного состояния (размер зерна, наличие субграниц) могут разупрочняться и по механизму динамической рекристаллизации. И, в-третьих, тип диаграммы горячей деформации зачастую не определяет механизм структурообразования на установившейся стадии. Следовательно, для выявления механизма структурообразования наряду с анализом диаграмм деформации необходим структурный анализ.

Между тем, диаграммы горячей деформации могут быть использованы для оценки кинетики процесса структурообразования. Основной количественной кинетической характеристикой диаграммы, соответствующей, в первом приближении, началу установившейся стадии, когда формируется относительно развитая структура, является ϵ_{\max} . *Для получения развитой структуры деформацию надо заканчивать на установившейся стадии при $\epsilon > \epsilon_{\max}$. Установившаяся стадия достигается раньше при уменьшении скорости деформации, легирования, величины исходного зерна, увеличении температуры и наличии субструктуры в исходном состоянии.*

Рассмотрим влияние условий деформации на размер динамически и статически рекристаллизованного зерна.

Работы по выявлению влияния горячей деформации на структуру проводились с использованием различных схем деформирования: прокатки, кручения, растяжения, гибки, сжатия,ковки, экструзии. Независимо от применяемой схемы деформирования происходило измельчение зерна. Так, на микролегированной Nb и V конструкционной стали при размере исходного аустенитного зерна 90 мкм прокаткой при пониженных (примерно 800 °С) температурах с $\epsilon = 0,8-3,6$ получили аустенитное зерно размером 1–4 мкм.

Между тем имеются данные о том, что результат деформации зависит от схемы обработки и даже от конструкции конкретного агрегата, определяющего скорость деформации, а также время релаксационных процессов. По некоторым сведениям дробность деформации, при прочих равных условиях, существенно влияет на размер полученного после ВТМО зерна [6, 48]. Следует отметить, что увеличение степени деформации (ϵ) способствует уменьшению размера зерна аустенита. Степень влияния определяется соотношением температур деформации и рекристаллизации.

Имеющиеся литературные данные позволяют провести оценку влияния на размер зерна скорости высокотемпературной деформации.

Установлено, что размер зерна растет с уменьшением скорости деформации.

Измельчение зерна связывается с протеканием в процессе деформации или после ее завершения динамической либо статической рекристаллизации. В последнем случае размер зерна в рекристаллизованной ферритной стали зависит от температуры и времени выдержки. Кроме того, конечный размер зерна при прочих равных условиях зависит от структуры, сформировавшейся к моменту окончания горячей деформации. На ферритной нержавеющей стали было получено два типа субструктуры, которые представляли собой равновесные субзерна с размерами УМЗ диапазона (1) и полосы деформации в деформированных зернах (2). При последующей статической рекристаллизации зарождение новых зерен происходило в стали с (1) структурой на границах деформированных кристаллов, а в стали со (2) структурой на границах полос деформации. Во втором случае произошло большее, чем в первом, измельчение зерна.

Существенная роль в измельчении зерна при ТМО отводится микролегированию. Добавка в низколегированную сталь таких элементов, как Ti, Nb, V, Mo в количествах ~ 0,1 %, во-первых, задерживает рост зерна при нагреве под деформацию в область высоких температур [49-50] и, во-вторых, тормозит динамическую рекристаллизацию [49]. Комбинированное легирование V и Nb оказывается предпочтительнее, чем легирование отдельно V или Nb, или Ti и V, из-за более высокой температуры образования V – Nb карбонитридов, что приводит к получению мелкозернистой феррито-перлитной структуры сталей. Рекомендуется проводить комбинированное раскисление марганцовистой стали с 0,15 % C с совместными добавками Al – Ti – CaSi, так как это обеспечивает благоприятную форму включений и оптимальный размер зерна. Важным требованием является полное растворение выделений при нагреве под прокатку, т. е. нагрев до температуры 1150-1200 °C.

Рассмотрим влияние условий деформации на дислокационную структуру сплавов.

Характер изменения механических свойств горячедеформированных металлов и сплавов в основном определяется развитием субструктуры, выражающимся в распределении плотности дислокаций в объеме зерна и степени его фрагментации [6, 48].

При горячей деформации разупрочнение может происходить за счет процессов возврата, полигонизации и рекристаллизации. Как правило, деформация, проводимая при температуре ниже $0,5T_{пл}$, приводит к образованию дислокационной субструктуры ячеистого типа. После деформации выше $0,5T_{пл}$ обнаруживаются субзерна, разделенные дислокационными субграницами. Верхний предел температуры, при которой возможно получение субструктуры горячей деформации, ограничен процессами рекристаллизации.

С повышением температуры деформации в указанных выше пределах примерно прямолинейно возрастает средний размер субзерна, а плотность свободных дислокаций снижается. Установлено, что структура горячедеформированного аустенита сохраняет повышенную плотность дефектов не только после охлаждения на воздухе, но и после сравнительно длительных выдержек при высоких температурах.

Динамическая полигонизация происходит при умеренном горячем наклепе и приводит к формированию весьма устойчивой субструктуры. Процессы возврата и полигонизации затрудняют динамическую рекристаллизацию. Динамическая рекристаллизация наступает лишь после достижения высокой степени горячей деформации, в частности, при больших степенях и высокой скорости деформации. Динамическая полигонизация приводит к формированию устойчивой субструктуры, которая может сохраняться при повторном длительном нагреве до температур, превышающих порог статической рекристаллизации.

Существенно влияние на структуру после ВТМО оказывает режим охлаждения. Если охлаждение после деформации происходит достаточно медленно, структура аустенита перед его распадом может измениться за счет процессов статического разупрочнения.

Кинетика процессов статического разупрочнения зависит от характера и степени завершения динамического разупрочнения. Так, развитие субструктуры после динамической полигонизации тормозит рекристаллизацию после деформации. Тогда как статическая рекристаллизация вслед за динамической может протекать без инкубационного периода, и степень ее развития возрастает с увеличением температуры горячей деформации.

Таким образом, на формирование структуры после ВТМО оказывают влияние условия деформации и последеформационного охлаждения. Поскольку последние могут изменяться, возможно получение различных результатов при одинаковом варьировании параметров деформации.

Многоцикловая деформация с асимметричным циклом нагружения в сравнении с однократной не приводит к существенным различиям в формирующейся структуре. Следует, однако, при этом учитывать проявление эффекта Баушингера.

Помимо влияния на дислокационную структуру и размер зерна, горячая пластическая деформация оказывает влияние на фазовые превращения, и, соответственно, на размер структурных элементов образующейся фазы.

Структура горячекатаного аустенита, зависящая от степени завершенности процессов разупрочнения к моменту распада, в решающей степени определяет характер и кинетику превращений переохлажденного аустенита.

Накопление дефектов в аустените должно стимулировать его распад. Горячая деформация способствует выделению дисперсных частиц вторых фаз УМЗ диапазона. В стареющих материалах условия деформации и отжига выбирают таким образом, чтобы создать грани-

цы зерен и субзерен и обеспечить выделение на них вторых фаз. В результате этого удастся повысить прочностные свойства без снижения пластических. Горячая деформация ускоряет выделение карбидных фаз, причем сильнее, чем ниже температура и больше степень деформации.

Введение в сталь сильно карбидо- и нитридообразующих элементов усиливает воздействие понижения температуры деформации (рис. 2.19). Влияние дисперсных выделений этих элементов связывают, в основном, с торможением рекристаллизации вследствие смещения ее начала в область более высоких температур и замедлением миграции границ в результате барьерного действия частиц.

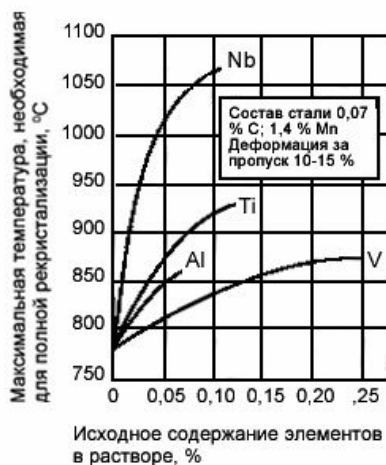


Рис. 2.19. Торможение рекристаллизации аустенита различными микролегирующими добавками

Mn усиливает действие микродобавок, так как облегчает растворение прочных карбидов и карбонитридов, что в сочетании с выделяющейся при последующем охлаждении стали дисперсными УМЗ фазой и тормозит рекристаллизацию. Кроме карбонитридов в процессе

ТМО некоторых сталей и сплавов могут образовываться интерметаллидные УМЗ фазы типа γ' (Ni-Al) и η (Ni₃Ti).

В сплавах системы Fe – Ni – Co – Ti в процессе ТМО происходит выделение упрочненных частиц γ' -фазы состава (Ni, Co, Fe)₃Ti из аустенита, что обуславливает эффект запоминания формы у этих сплавов [51]. Влияние ТМО на эффект запоминания формы проявляется через воздействие на мартенситную точку сплава. В работе [52] показано, что, варьируя параметры ТМО, можно изменить количество ε -мартенсита и регулировать величину эффекта запоминания формы в высокомарганцевых сталях.

Авторы работы [53] исследовали воздействие горячей деформации на температуры прямого и обратного мартенситных превращений в Cu-Zn-Al сплавах с эффектом запоминания формы. Горячая деформация подавляет процессы стабилизации, происходящие в материале. Деформация не только понижает значения температур превращения, но и оказывает влияние на величины ($A_n - A_k$) и ($M_n - M_k$), понижая первую и повышая вторую.

Многочисленные экспериментальные работы свидетельствуют о том, что горячая пластическая деформация ускоряет перлитное превращение аустенита и выделение избыточного феррита. Увеличение степени горячей деформации способствует росту доли перлитной составляющей и измельчению зерна. На Ст50 при изменении степени деформации с 25 % до 75 % при прочих равных условиях доля перлита увеличилась на 25 %, а размер зерна уменьшился в 5 раз.

На бейнитное превращение деформация оказывает влияние, противоположное перлитному и ферритному: температура начала превращения незначительно снижается, а темпы превращения уменьшаются.

Влияние деформации на распад аустенита снижается с развитием рекристаллизационных процессов. Измельчение исходного зерна аустенита приводит к увеличению доли феррита, но практически не

влияет на межпластинчатое расстояние в перлите. При этом происходит уменьшение размера ферритного зерна и перлитных колоний.

Комбинация деформации обжатия и отжига позволяет изменить характер фазового превращения и инициировать мартенситное в большой группе сплавов на основе TiNi. Процессы, происходящие при отжиге деформированного сплава, существенно отличаются от процессов, протекающих при отжиге гомогенизированного закаленного сплава, что дает новые возможности для управления свойствами материала.

В сталях типа 40 и 40X после осадки на 10-15 % при температуре 750-900 °С распад переохлажденного аустенита идет путем выделения и сфероидизации цементита, что позволяет получить отпущенную структуру непосредственно с ковочного нагрева.

Структура сталей, деформированных в двухфазной области, зависит от исходного состояния материала. В работе [54] исследовано поведение в процессе горячей деформации нержавеющей стали, находящейся в двухфазном ($\alpha + \gamma$) и однофазном (α) состоянии. При исходной двухфазной структуре в α – фазе, вследствие локальной рекристаллизации субзерен, появляются большеугловые границы. Образуется УМЗ структура, обеспечивающая сверхпластичность стали при высоких температурах.

При исходной однофазной структуре в процессе деформации одновременно наблюдается возврат в α -матрице и выделение в ней γ -фазы. При этом образуются сверхмелкие субзерна α -фазы, а границы этих субзерен служат местами зарождения частиц γ – фазы. В результате образуется сверхдисперсная структура со средним размером зерна ~ 0,5 мкм.

Использование ТМО для формирования сверхпластичности

Структурные и фазовые превращения, происходящие при ВТМО, позволяют получать ультрамелкозернистую структуру, обеспечивающую сверхпластическое поведение материала.

Существует несколько способов получения таких структур. Одним из них является формирование равноосной мелкозернистой структуры в процессе горячей деформации путем динамической и статической рекристаллизации.

Алюминиевые сплавы с высоким содержанием Mg приобретают способность к сверхпластической деформации после ТМО по режиму: горячая деформация при 450 °С, закалка от этой температуры, прокатка при температуре ниже температуры растворимости Mg в Al в твердом состоянии, но выше 200 °С.

Более эффективным методом создания мелкодисперсной структуры является применение ТМО к дисперснотвердеющим материалам. При горячей прокатке происходит выделение дисперсных частиц, которые сдерживают рост рекристаллизованных зерен, что приводит к дополнительному измельчению структуры.

Так, в формировании сверхмелкодисперсной структуры аустенитных сплавов важную роль играют процессы непрерывного и прерывистого выделения $\gamma(\text{Ni}_3\text{Al})$ и $\eta(\text{Ni}_3\text{Ti})$ фаз и рекристаллизация.

На двухфазной нержавеющей стали в результате ТМО можно получить микродуплексную структуру, обуславливающую сверхпластичное поведение стали.

2.3.3. Структурообразование и фазовые превращения при тепловой деформации

Теплая деформация с использованием интенсивной деформации наиболее часто применяется при создании УМЗ и, особенно, наноразмерных структур наиболее часто, в частности при реализации РКУП, аккумуляруемой прокатки с соединением, МПП и др.

Теплая деформация обычно проводится при температурах $(0,3-0,5)T_{пл}$ (верхняя граница соответствует температурам начала рекристаллизации) и ее особенности обусловлены следующими факторами [6]:

1. При указанных температурах происходит одновременно введение дислокаций в металл (при деформировании) и их перераспре-

деление с образованием более устойчивых конфигураций по типу полигонизации (формирование среднеугловых границ).

2. Для технически чистых металлов и сплавов следует учитывать более интенсивное (при повышенных температурах) взаимодействие дислокаций, введенных деформацией, с атомами примесей.

3. Температурный интервал деформации для ряда сплавов может совпадать с фазовыми или структурными превращениями в них, и тогда возникают новые явления в пластическом поведении этих сплавов, обусловленные одновременно протекающими превращениями (сверхпластичность).

4. При нагреве понижается сопротивление пластическому деформированию (иногда без изменения фазового состояния сплавов), что используется на практике для осуществления формоизменения труднодеформируемых металлов и сплавов.

Перераспределение дислокаций при нагреве в более устойчивые конфигурации слабоориентированные ячейки и фрагменты (в том числе при одновременном воздействии напряжений и температуры), соответствует реализации механизма динамического возврата.

В зависимости от температуры нагрева, характера взаимодействия дислокаций с атомами растворенного элемента и от природы последних, главным образом от их диффузионной подвижности в данной решетке, возможны следующие случаи.

1. Высвобождение дислокаций от атмосфер, когда тепловые флуктуации, увеличивающие диффузионную подвижность слабо связанных с дислокациями атомов, помогают внешним напряжениям вырвать дислокации. В этом случае отмечается понижение предела текучести с повышением температуры.

2. Образование при умеренном нагреве прочных атмосфер из малоподвижных атомов, которые при комнатной температуре не могли диффундировать к дислокациям. В этом случае наблюдается повышение сопротивляемости деформированию.

3. В случае, когда концентрация атомов примесей вокруг дислокаций становится весьма высокой, возможно формирование фаз выделения, т. е. деформационное старение при теплой деформации, приводящее к существенному упрочнению и падению пластичности (например, синеломкость).

В основу вышеприведенных случаев положены представления Котрелла, согласно которым вокруг дислокаций образуется «атмосфера» («облако») из атомов растворенных элементов, которая в объеме над положительной дислокацией оказывается сжатой, а под ней разряженной. Энергия деформирования может быть изменена благодаря закономерному скоплению атомов с большими диаметрами в разреженной зоне, а атомов с малыми размерами в зоне сжатия. Атомы, растворенные по механизму внедрения и вызывающие локальное расширение решетки, будут располагаться в разряженной зоне у дислокации.

Если дислокация начинает выходить из атмосферы, энергия участка решетки, содержащего атмосферу, увеличивается.

Так как это усилие, вызывающее перемещение дислокации (определяющее таким образом локальное повышение энергии), прилагается извне, то в случае, когда имеется атмосфера атомов примесей вокруг дислокации, предел текучести повышается. Для вырывания дислокаций из атмосферы необходимы более высокие напряжения, чем для ее последующего движения.

«Насыщенность атмосферы» вокруг дислокаций (C) зависит от температуры. Для твердых растворов невысокой концентрации C_0 и при малой величине энергии взаимодействия V (т. е. в условиях, неблагоприятных для образования второй фазы) $C = C_0 e^{V/kT}$.

Химическое взаимодействие обсуждается в связи с наличием в плотноупакованных кристаллах (например, с г.ц.к. решеткой) расщепленных дислокаций, содержащих дефекты упаковки. Как показал Сузуки, для термодинамического равновесия в твердых растворах с г.ц.к. решеткой необходимо, чтобы концентрация растворенного ве-

щества в дефектах упаковки (имеющего строение гексагональной плотноупакованной решетки) отличалась от концентрации в окружающем твердом растворе. Силы связи между атомами при гексагональной упаковке отличаются от сил связи в гранцентрированной упаковке. Такое гетерогенное распределение атомов растворенных элементов, обусловленное созданием атмосфер на дефектах упаковки, следует рассматривать как химическое взаимодействие атомов примесей и дислокаций (дефектов упаковки).

Создание равновесной сегрегации на дефектах упаковки, как правило, будет сопровождаться уменьшением энергии дефекта упаковки (v), увеличением расстояния между ограничивающими дефект частичными дислокациями. Это приведет к упрочнению сплава при деформации в связи с большей устойчивостью дислокационных препятствий, образованных при множественном скольжении.

Надо отметить, что по существу самого явления эффект блокировки дислокаций по Сузуки оказывается действенным при таких повышенных температурах, для которых блокировка по Коттреллу в ряде сплавов может оказаться незначительной.

Тепловые флуктуации незначительно влияют на поведение расщепленных дислокаций. Для того чтобы дефект упаковки мог покинуть объем, в котором созданы атомные сегрегации вокруг него, ему надо переместиться, по крайней мере, на 50 или более атомных расстояний. Существует следующая зависимость критического напряжения сдвига от концентрации растворенного элемента и температуры, учитывающая взаимодействие атомов примесей с дефектами упаковки:

$$\tau' = \frac{2h}{V_b} HC_0(1-C_0) \frac{1-e^{-H/RT}}{1-C(1-e^{-H/RT})}, \quad (2.3)$$

где τ' – максимальное блокирующее напряжение; C_0 – средняя концентрация растворенного элемента; b – вектор Бюргерса; V – молекулярный объем; H – величина, пропорциональная разности

$\gamma_A - \gamma_B$ (где γ_A и γ_B соответственно энергии дефектов упаковки в металлах А и В, участвующих в образовании твердого раствора); h - половина ширины дефекта упаковки.

Сузуки провел расчеты увеличения τ' за счет блокировки дислокаций по предложенному механизму (по приведенной выше форме) для кристаллов медно-никелевых сплавов при 600, 800 и 1000 К в широком диапазоне концентраций: получено хорошее совпадение с экспериментальными данными. При этом было получено подтверждение тому, что при высоких температурах блокирование дислокаций, по Сузуки, имеет определяющее значение.

Механизм Мотта-Набарро, объясняющий не только упрочнение при образовании твердых растворов, но и дисперсионное твердение, рассматривает взаимодействие дислокаций с атомами примесей как в случае их беспорядочного распределения, так и при образовании группировок. Сопротивление деформации сплава, упрочненного дисперсионным твердением, достигает максимума при оптимальном расстоянии между скоплениями, когда кольца дислокаций, образующиеся вокруг скоплений (частиц) при их огибании дислокациями, перекрывают межчастичные расстояния, что определяет эффективное торможение движения дислокаций через кристалл. Наконец, предел текучести снова падает до минимума, когда скопления (частиц) расположены слишком далеко друг от друга (произошла их коагуляция) и дислокации без существенных затруднений проходят через значительные по величине межчастичные участки кристалла, свободные от тормозящего влияния полей напряжений.

Рассматривая взаимодействие дислокаций с атомами примесей, можно установить, что существует два вида такого взаимодействия: статическое, когда затрудняется начало движения дислокаций в связи с их закреплением¹, и динамическое, которое возникает уже в ходе

¹ Это определяет тот факт, что когда дислокации отрываются от мест закрепления при приложении достаточно больших внешних напряжений, они продолжают двигаться при более низких напряжениях, при которых двигаются свободные дислокации.

самого процесса движения дислокаций, встречающих на своем пути атомы примесей или (что много эффективнее) их скопления.

Исходя из этого, применительно к теплой деформации целесообразно рассмотреть случай взаимодействия перемещающихся дислокаций и движущихся атомов примесей.

Если атом растворенного элемента оставляет свое место в результате взаимодействия с дислокациями, то он перескакивает лишь на то место, которое имеет более низкую энергию взаимодействия. Выделяющаяся при этом энергия (рассеиваемая колебаниями решетки) либо возмещается извне, из источника приложения напряжений, либо компенсируется за счет уменьшения кинетической энергии дислокаций. Так или иначе, миграция атомов в процессе скольжения увеличивает напряжение, необходимое для перемещения дислокаций с данной скоростью.

Таким образом, при постоянном напряжении перемещение дислокаций замедляется в связи с перескоками атомов. Тогда для дальнейших перескоков имеется больше времени, их вероятность увеличивается, вследствие чего происходит еще большее замедление движения дислокаций и т. д. Начавшееся замедление продолжается до тех пор, пока не перейдет в «медленное» передвижение дислокаций вместе с атмосферой.

Однако возможен и другой случай: если напряжение велико, то дислокация будет перемещаться ускоренно, вероятность «не успевающих» за дислокацией атомов примесей, уменьшается. Это означает, что при таком ускоренном перемещении дислокация теряет на возможных перескоках атомов все меньше и меньше энергии, т. е. будет двигаться как бы независимо от атмосферы, что обеспечивает «быстрое» перемещение дислокаций.

Таким образом, имеется два интервала стабильных скоростей дислокаций – медленный и быстрый, разделенных интервалом, в котором перемещение их нестабильно.

При приложении постоянной нагрузки к реальному кристаллу вначале должно происходить быстрое движение незакрепленных дислокаций или слабозакрепленных дислокаций. Затем дальнейшая деформация оказывается весьма малой и становится возможной лишь в результате медленного движения дислокаций, сопровождающегося перескоком атомов в новую позицию к переместившейся дислокации. В конечном итоге деформация (перемещение дислокаций) должна вообще прекратиться.

Вышеизложенные теории эволюции дефектной структуры металлических материалов достаточно хорошо реализуются при теплой деформации сталей.

При 200 °С дислокации распределены, как правило, хаотично, признаков динамического возврата еще не наблюдается. При 300 °С подвижность дислокаций увеличивается, при этом могут образовываться единичные полигональные стенки. Повышение температуры до 400-500 °С приводит к формированию структуры динамической полигонизации. При этом плотность дислокаций понижается. В целом, теплая деформация стали в интервале температур 200-500 °С сопровождается перестройкой дислокационной структуры вследствие переползания и аннигиляции дислокаций, но без миграции границ зерен.

Необходимо отметить, что кинетика всех вышеописанных процессов существенным образом зависит от состава стали, исходной структуры, скорости деформации. Для труднодеформируемых в холодном состоянии сталей, теплая деформация является перспективным способом их пластического формообразования.

В целом, механизм теплой деформации сталей подчиняется эволюционной закономерности формирования дислокационных структур, изложенной в разделе 2.3.1, независимо от температуры деформации. Однако, температурный фактор оказывает влияние на кинетику их развития. Кроме того, как было упомянуто выше, взаимодействие со вторичными фазами также вносит коррективы, сдвигая в ту

или другую сторону этапы эволюции структуры, определяющиеся реализацией того или иного механизма структурообразования.

Теплая деформация при температуре 300°C обычных углеродистых ($0,06 - 0,85\% \text{ C}$) и низколегированных сталей приводит к получению более высоких значений предела текучести и временного сопротивления, чем холодная деформация, а также холодная деформация с последующим низкотемпературным нагревом (например, на те же 300°C). В общем случае прочность многофазных сплавов определяется прочностью каждой фазы и может быть приблизительно оценена через относительные площади, которые занимают эти фазы в сплаве.

Если температура конца прокатки горячедеформированных сталей снижается до $900-800^{\circ}\text{C}$, то следует считать, что прокатка заканчивается в интервале температур теплой деформации, когда динамические рекристаллизационные процессы значительно замедляются. Структура такой стали характеризуется развитой динамической субструктурой, в ней наблюдается полосчатость (рис. 2.20, *а*), обусловленная преимущественным ростом динамически рекристаллизованных зерен в направлении прокатки. Мелкие частицы избыточных фаз, располагающихся в полосах скольжения, на границах и субграницах задерживают миграцию границ и способствуют формированию вытянутых зерен (рис. 2.20, *б*).

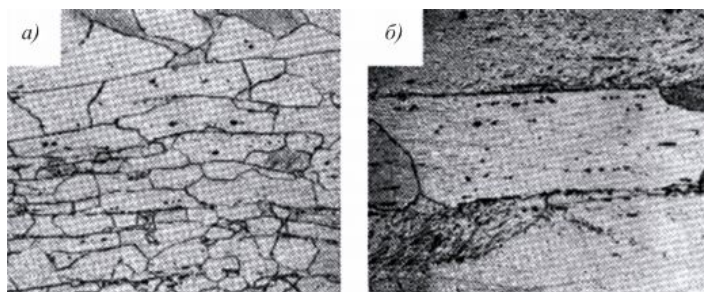


Рис. 2.20. Микроструктура стали 08Ю после теплой прокатки (x500)

Макроструктура обычных углеродистых и низколегированных сталей в основном является двухфазной (феррит и карбиды). Судя по результатам наших экспериментов, в процессе теплой пластической деформации в ферритной составляющей происходит повышение плотности дислокаций и образование полигональной субструктуры, между тем, карбидные пластины под воздействием дислокационного потока диссоциируют на глобулярные частицы с размером от ~ 50 до 200 нм, соответствующим УМЗ диапазону (рис. 2.21). Последний факт особенно очевиден при увеличении единичных обжатий. Увеличение степени (скорости) деформации генерирует увеличение потока дислокаций. При этом происходит последовательное перерезание движущимися дислокациями карбидных пластин вплоть до размеров, меньших критического (при очень больших деформациях), после чего они диссоциируют и растворяются в твердом растворе.

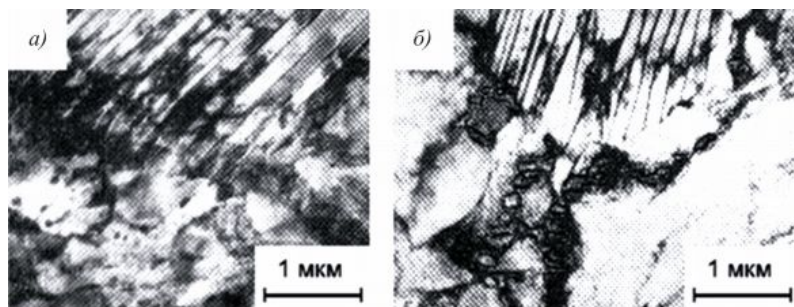


Рис. 2.21. Структура стали 40X
 после горяче-теплой раскатки по режиму:
 $T_n = 795^{\circ}\text{C}$, $T_k = 610^{\circ}\text{C}$;

a – частичная коагуляция цементита; *б* – отсутствие полигонизации феррита и коагуляция цементита

Процесс диссоциации усугубляется при повышении температуры деформирования вплоть до растворения карбидов при незначительных деформациях, а в случае достижения температуры их растворения и без деформационного воздействия.

Имеющее место повышение прочности в результате теплой деформации можно объяснить в основном упрочнением феррита, а в случае неполного растворения карбидной фазы и частичным ее измельчением. Для легированных сталей эффект упрочнения связывают как с размножением дислокаций в процессе теплой деформации в сочетании с деформационным старением - более эффективным в данном случае, чем при холодной деформации с последующим низкотемпературным нагревом. Экспериментально это подтверждено работами Гокю и Хасимото на α -железе с содержанием углерода 0,02 %. Образцы подвергали холодной прокатке со степенями обжатия 4, 13 и 20 %, теплой прокатке с теми же обжатиями при температурах 100, 200, 300 и 400 °С, а также холодной прокатке с последующим низкотемпературным нагревом на указанные выше температуры. Обнаружено, что с увеличением температуры прокатки (степень обжатия 4 %) твердость по Виккерсу возросла, достигая при 300 °С максимального значения, снижаясь при 400 °С. Это изменение совпадает с описанными ранее результатами для обычных углеродистых и низколегированных сталей.

Следовательно, можно считать, что упрочнение деформированных «втеплую» сталей обусловлено упрочнением α -железа при 300 °С.

Электронномикроскопические исследования показали, что плотность дислокаций оказалась максимальной после теплой прокатки при 300 °С (примерно в 10 раз выше, чем после прокатки при комнатной температуре). Плотность дислокаций после прокатки при 400 °С меньше, чем после прокатки при 300 °С. Данное обстоятельство можно объяснить взаимодействием движущихся дислокаций с атомами примесей, имеющих в зависимости от температуры различную диффузионную подвижность. В общем случае свежие, «размноженные» в процессе деформации дислокации могут взаимодействовать с атомами внедрения С и N в феррите при соответствующих температурах нагрева, необходимых для образования атмосфер. Если

температура деформирования соответствует необходимому уровню, в процессе деформации может происходить «динамическое деформационное старение». Его можно представить как образование атмосфер в результате взаимодействия межузельных атомов внедрения (углерода и азота) с движущимися дислокациями, возникшими в результате последовательного размножения дислокаций в процессе деформации. Вокруг порожденных деформацией дислокаций, как показывают исследования, немедленно образуются атмосферы за счет диффузии атомов внедрения, облегченной при повышенных температурах. Процесс пластического течения в таком динамически состаренном α -железе (с 0,02 %) не связан с «вырыванием» дислокаций из атмосфер межузельных атомов, а определяется возникновением новых дислокаций, что приводит к общему увеличению их плотности.

В процессе относительно продолжительной теплой деформации непрерывно поддерживается процесс, при котором вокруг дислокаций, введенных в процессе течения, образуется атмосфера из получивших при теплой прокатке достаточную подвижность C и N. Число неподвижных (за счет образования атмосфер) дислокаций возрастает, и в α -железе, подвергнутом теплой деформации, плотность таких дислокаций получается более высокой, чем при холодной деформации и последующем нагреве на ту же температуру. В результате этого отмечается и повышение прочности (твердости) после теплой деформации.

Таким образом, упрочнение в процессе теплой деформации определяется накоплением в α -железе большого числа малоподвижных систем дислокаций в результате накладывающихся процессов размножения при деформации дислокаций и взаимодействия этих свежих дислокаций с межузельными атомами в решетке α -железа.

Помимо непосредственного использования теплой деформации не только для формоизменения, но и для упрочнения стальных изделий, этот способ имеет значение для рационального выбора режимов теплой правки, широко применяемой на практике. В этой связи, опи-

санные выше случаи малой деформации (4 %) представляют существенный интерес.

В процессе теплой прокатки в стали могут выделяться достаточно крупные частицы избыточных фаз (нитриды, карбонитриды, оксиды) размером $(5 - 12) \times 10^{-7}$ см, что уменьшает прочность стали.

В ходе теплой деформации могут происходить фазовые превращения в стали. Если при теплой прокатке осуществляется $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение, то образующиеся ферритные зерна имеют вытянутую в направлении прокатки форму.

Теплая прокатка стимулирует перекристаллизацию, так как в дефектных участках легче зарождается новая фаза. Деформация также значительно ускоряет распад аустенита в перлитной и замедляет его распад в бейнитной области. Эти эффекты усиливаются по мере увеличения скорости деформации.

При прокатке средне- и высокоуглеродистых сталей в области температур теплой деформации упрочнение стали обеспечивается не только в результате деформации ячеистой субструктуры и динамического деформационного старения, но и благодаря изменению механизма распада аустенита. Если в случае охлаждения стали после горячей деформации из аустенита при эвтектоидном превращении формируются пластинчатые структуры, то в процессе теплой деформации реализуется распад аустенита на зернистый перлит. Для получения дисперсной структуры применяют так называемую непрерывную прокатку в области температур теплой деформации: выше A_1 (надкритические температуры), когда при значительных обжатиях происходит эвтектоидный распад аустенита, с образованием частиц цементита или карбидов сферической формы, и ниже A_1 (субкритические температуры), когда пластическая деформация приводит к динамической сфероидизации пластинчатых частиц цементита или карбидов. В этом случае обеспечивается сочетание высоких прочности, пластичности и вязкости при хорошем качестве поверхности полуфабриката. Инструмент, изготовленный из такой стали (после соответствующей

термообработки), также отличается высокой стойкостью. Непрерывной прокатке подвергают конструкционные, подшипниковые и инструментальные стали.

Холодная прокатка листовых аустенитных нержавеющей сталей затруднена из-за интенсивного развития упрочнения в процессе деформации. При холодной деформации этих сталей ограничивают степень деформации за один проход или проводят промежуточную смягчающую обработку, что снижает производительность прокатных станов. Тонкие полосы и ленты из нержавеющей сталей получают путем теплой прокатки, позволяющей уменьшать интенсивность упрочнения сталей и повысить их пластичность, не вызывая качественных структурных превращений. Например, предварительный подогрев стали типа X18H10T до 200-300 °С дает возможность повысить стабильность аустенита, предотвратить мартенситное превращение в процессе деформации при одновременном уменьшении усилий прокатки в 1,6–1,8 раза. Аустенитно-мартенситную сталь ЭИ925 прокатывают при 100 – 120 °С, жаропрочную сталь ЭИ602 – при 300 °С.

Пластичность некоторых аустенитных сталей при теплой деформации увеличивается в результате мартенситного превращения в ходе деформации. Образование мартенсита в процессе пластического течения стали в перенапряженных участках деформируемого аустенита приводит к снижению напряжения в стали и облегчает ее деформацию. При этом получается мелкоигльчатый мартенсит УМЗ диапазона. Наряду с этим в процессе теплой деформации имеет место явление деформационного старения, что в целом обеспечивает повышение прочности изделий.

В Германии проводились систематические исследования на электротехнических сталях с различным содержанием кремния. Обнаружено, что при понижении температуры деформации отмечается сильное возрастание сопротивления деформации, причем тем большее, чем выше содержание кремния. Лишь при температурах, превышающих 1000 °С, нивелируется влияние содержания кремния в стали.

При изготовлении листов из трансформаторной стали лишь повышение температуры прокатки до 220 – 350 °С позволило реализовать обжатие на 40 %. При этом пластичность труднодеформированных (на 40 %) листов из трансформаторной стали осталась еще на таком достаточном уровне, что оказалась возможной дальнейшая прокатка при комнатной температуре.

Целесообразным оказалось применение теплого волочения (при 200 °С) для получения проволоки (диаметром 9 – 13 мм) из стали типа сельхром (0,4;С; 3 % Si; 9 – 10 % Cr), используемой при производстве клапанов. Очень эффективным является использование теплой деформации для получения проволоки малых сечений (диаметром до 2 мм) из быстрорежущих и жаропрочных сталей. С помощью теплого волочения, предусматривающего нагрев либо индукционным, либо контактным методом (путем пропускания тока), либо при использовании проходных печей-ванн, заполненных расплавленными металлами или солями, получают заготовку для холодного волочения быстрорежущей стали диаметром 2,5 мм, а из аустенитной стали с 14 % Mn диаметром 4 мм. В качестве смазки чаще всего используют полуколлоидный раствор графита в спирте. Вообще требованием к смазке, используемой при теплом волочении, является ее неизменяемость до температур порядка 600 °С. Инструменты (волочильные доски) должны быть подогреты, причем эта температура поддерживается в течение всего времени волочения, что достигается при нагреве током. Проволоку при теплом волочении быстрорежущих сталей нагревают обычно до ≥ 500 °С и вводят в волочильную доску при 350 °С, поддерживая эту температуру в течение всего времени деформации. Обычно за одну протяжку дают деформацию до 25 %, причем повторные протяжки оказываются возможными без промежуточной обработки. Скорость волочения составляет 60-100 м/мин и выбирается в зависимости от толщины проволоки и длины нагревательной ванны.

Для сложнолегированных сталей использование теплой деформации оказывается целесообразным не только для облегчения процесса формоизменения, но и для существенного повышения свойств. В частности, подбором температуры и скорости теплой деформации можно в ряде случаев подавить деформационное старение, что приводит к повышению прочности, не сопровождающемуся падением пластичности.

При теплой штамповке выдавливанием оказалось возможным штамповать несимметричные детали за один прием, тогда как при холодном выдавливании требовалось несколько проходов. Потребление энергии при теплом выдавливании по сравнению с холодным уменьшается вдвое, резко сокращается брак, повышается комплекс механических свойств в деталях: наряду с резко повышенной прочностью сохраняется высокий уровень пластичности и вязкости. Подобные свойства обусловлены в первую очередь формированием фрагментированной субструктуры, в том числе с большеугловой разориентацией (УМЗ) и, соответственно, реализацией эффекта ротационной пластичности.

Теплая штамповка выдавливанием (стали при 600°C , алюминия при 400°C) широко применяется в автомобильной промышленности как у нас в стране, так и более распространена за рубежом, в частности, в США. Интересные работы по совмещению скоростного нагрева закаленной проволоки под отпуск с теплой пластической деформацией выполнены В. Н. Гридневым, Ю. Я. Мешковым и др. описаны в [6]. Нагрев осуществляли контактным методом, одним из контактов служила фильера. При таком комбинированном воздействии значительно ускоряются процессы распада мартенсита и остаточного аустенита, а также изменяется сама структура электротермомеханически отпущенной стали. Так уже после деформации на 10 % при 350°C наблюдается ориентированное выделение цементита, чередующегося с тонкими прослойками феррита. Пластическая деформация на 20-35 % при 300°C приводит к получению структуры, внешне схожей со

структурой стали, изотермически закаленной при 450-550 °С. Получение тонкопластинчатой УМЗ структуры создает предпосылки для успешного холодного волочения такой стали и изготовления из нее высокопрочной проволоки различного назначения (с σ_v до 2500 МПа) из сталей 60, 70, 70С2ХА. На «неудобных» для деформирования аустенитно-мартенситных сталях при повышении температуры до 150-300 °С удельные давления существенно уменьшаются. Это определяется не только разупрочнением за счет нагрева, но и уменьшением количества мартенсита, которое можно регулировать, изменяя термо-механические режимы теплой деформации.

В большинстве случаев теплая деформация способствует перераспределению дислокаций и созданию более термически стабильной структуры.

2.3.4. Структурообразование при холодной пластической деформации

Холодная пластическая деформация является эффективным методом воздействия на структуру металлов и при реализации определенных режимов, в том числе в сочетании с температурным воздействием позволяет получать УМЗ структуру, а также диспергировать составляющие фазы, включая карбиды, карбонитриды и т. п.

Способность к пластическому деформированию кристаллов (как и ряд других свойств) является резко анизотропной. Плоскости и направления скольжения в кристалле заданы самим характером его решетки, они не определяются величиной и направлением максимальных касательных напряжений. В любом кристалле скольжение возможно только вдоль некоторых кристаллографических плоскостей, определяемых только геометрией структуры, и в некоторых направлениях, лежащих в этих плоскостях. Сочетание плоскости скольжения и направления скольжения с определенными индексами составляет систему скольжения.

Двойникование, вероятность которого существенно зависит от плотности упаковки решеток, проходит, как и скольжение, с соблю-

дением определенных кристаллографических соотношений. Несмотря на значительное количество однотипных систем скольжения (или двойникования), в каждый момент деформации действует преимущественно одна система, но на разных стадиях деформации могут действовать разные системы скольжения. В первом приближении считают, что вначале деформация идет по системе, наиболее благоприятно ориентированной к направлению максимального касательного напряжения. По мере увеличения напряжения деформация начинает развиваться по менее благоприятно ориентированным плоскостям. Таким образом, различные системы скольжения последовательно вступают в процесс пластического течения, что можно зафиксировать при феноменологическом изучении процесса деформации. При этом элементарный акт скольжения также развивается последовательно, с некоторой конечной скоростью, а не одновременно во всей плоскости скольжения.

В ходе пластической деформации очень трудно воспрепятствовать взаимодействию дислокаций в одной плоскости скольжения с дислокациями других плоскостей. При сравнительно небольших степенях деформации (обычно до 4 – 7 %) дислокации, скопившиеся у препятствия (границ, частиц второй фазы, концентрационных неоднородностей и т. п.), как правило, вступают во взаимодействие с другими дислокациями и дефектами из соседних плоскостей, образуя дислокационные сплетения более или менее сложной конфигурации. В результате возникают узлы, сетки, решетки из дислокаций, имеющие как плоский, так и пространственный характер. С повышением степени деформации дислокационные сетки будут не исчезать, а перераспределяться из-за общего повышения плотности дислокаций с созданием субграниц, сгущений, разбивающих кристалл на разориентированные между собой объемы, размерами в поперечнике ~ 1-2 мкм, разделенные граничными областями из сгущений сеток с очень высокой плотностью дислокаций, сравнительно свободные от дислокаций, т. е. будет происходить образование ячеистой структуры. Для

ячеистой структуры характерна высокая напряженность и большая неоднородность в распределении дислокаций.

Одним из механизмов пластической деформации, описываемых теорией дисклинаций, является ротационная пластичность, механизм которой наиболее полно описан в [46]. Суть его заключается в следующем. Пластическое формоизменение материала представляет собой особую форму массопереноса. Оно может происходить посредством строгого или в среднем упорядоченного движения дефектов кристаллического строения, связанных с наличием локального избытка или недостатка массы: внедренных атомов, вакансий, дислокаций и их более сложных образований. Частичные дисклинации также удовлетворяют этому условию, поскольку они образуются в результате изымания или внедрения клиньев материала из образца или в образец. Стало быть, движение частичных дисклинаций тоже вызывает его пластическую деформацию. В первом приближении пластическую деформацию на стадии ротационной пластичности следует рассматривать как результат пространственного перемещения линий частичных дисклинаций, осей приложения векторов ротации, а также изменения величины и направления векторов ротации в этих плоскостях. Сочетание плоскости скольжения и направления скольжения с определенными индексами составляет систему скольжения.

Двойникование, вероятность которого существенно зависит от плотности упаковки решеток, проходит, как и скольжение, с соблюдением определенных кристаллографических соотношений, несмотря на значительное количество одностипных систем скольжения. Естественно, что такие сравнительно сложные изменения строения кристаллов, наблюдаемые при увеличении степени деформации, должны определять и своеобразие в изменении свойств.

Рассмотрим некоторые особенности структурообразования при холодной деформации сталей.

В процессе холодной прокатки структура доэвтектоидной стали, состоящая из феррита с небольшим количеством цементита, эволю-

ционирует следующим образом. При деформации стали до 20 % в ферритных зернах наблюдаются генерирование дислокаций и их скольжение. Взаимодействие дислокаций в пересекающихся плоскостях скольжения, их блокировка границами и другими дефектами, обуславливает значительное упрочнение. В процессе холодной прокатки уже при обжатиях, соответствующих $\varepsilon \cong 4 - 6 \%$, появляется ячеистая структура, формирование которой заканчивается при $\varepsilon \cong 20 \%$. Границы ячеек тонкие. Форма ячеек субструктуры соответствует форме зерен, зависящей от вида деформации. При прокатке они имеют эллипсоидную форму, а при волочении - волнообразную. Увеличение степени деформации до 40 – 50 % приводит к утолщению границ ячеек. Упрочнение стали незначительно и связывается это с обходом дислокациями препятствий путем поперечного скольжения, а размеры ячеек при этом не изменяются. Последний механизм сопровождается соответственно снижением коэффициента деформационного упрочнения. Дальнейшее увеличение степени деформации ($\geq 50 \%$) приводит к накоплению дислокаций у границ ячеек, в результате чего ширина субграниц резко увеличивается, а размеры ячеек уменьшаются. Это вновь вызывает интенсивное упрочнение стали, так как напряжение деформации связано с размером ячеек соотношением $\sigma = Gb/d_c$, где G – модуль сдвига, b – вектор Бюргерса, d_c – размер ячеек (субзерен).

Деформация в малоуглеродистой стали имеет неоднородный характер. Например, при общей деформации стали 18 – 22 % обнаруживаются ферритные зерна, претерпевшие деформацию на 10, 20, 40, 60 и даже 80 %. Частицы цементита малопластичны, хрупко разрушаются и перераспределяются с образованием строчек, вытянутых в направлении прокатки. При снижении температуры деформации до 196 °С преобладающим механизмом деформации становится двойникование.

Из доэвтектоидных сталей 05, 08, 10, имеющих ферритную структуру, холодной прокаткой получают полосы и листы, применяе-

мые в автомобилестроении, сельскохозяйственном машиностроении для изготовления изделий методом холодной штамповки; из электро-технических текстурованных и малотекстурованных ферритных сталей, например, из стали ЭЗ, с высокими электромагнитными свойствами, производят трансформаторные листы.

Пластическая деформация стали с феррито-перлитной структурой начинается с появления полос скольжения, а при отрицательных температурах и двойников в избыточном феррите, вначале они ведут себя в основном как «жесткие» включения и играют роль препятствий на пути движения дислокаций и двойников. Полосы скольжения могут заканчиваться у перлитных участков или огибать их. В избыточном феррите полосы скольжения и двойники взаимодействуют друг с другом, с границами ферритных зерен и границами феррита с перлитом. Возникающие при этом напряжения вызывают деформацию феррита в перлите и деформацию или срез цементитных пластин в зависимости от их ориентировки.

В процессе развития деформации до 25 % плотность дислокаций возрастает и в избыточном, и в перлитном феррите, что приводит к образованию в них ячеистой структуры. В связи с тем, что объем пластин феррита в составе перлита меньше по сравнению с объемом зерен избыточного феррита, размеры ячеек в феррите перлита будут соответственно меньше. Степень упрочнения избыточного феррита и перлита при степенях деформации менее 25 % примерно одинакова. Увеличение степени деформации способствует более интенсивному упрочнению перлита. Предел текучести доэвтектоидной стали зависит от свойств ферритной и перлитной составляющих структуры:

$$\sigma_{0,2} = f_{\phi} \sigma_{\phi} + (1 - f_{\phi}) \sigma_{\pi},$$

где: f_{ϕ} – объемная доля феррита в структуре;

σ_{ϕ} и σ_{π} – соответственно пределы текучести феррита и перлита.

Холодной деформации подвергаются доэвтектоидные углеродистые и легированные стали марок 65, 70, 75, 55 ГС, 60 Г, 65 Г, предна-

значенные для изготовления деталей с высокими прочностью и упругостью (пружин, рессор, лопаток вентиляторов, тормозных дисков и т. п.), а также автоматные стали марок А12, А20, А30.

Эвтектоидная сталь до деформации имеет структуру равноосных зерен пластинчатого перлита. Перлитные колонии в поликристаллической стали распределены хаотически. В процессе прокатки они ориентируются преимущественно вдоль направления деформации. Такая ориентация усиливается с увеличением степени деформации стали. В ферритных участках, как и в структурно свободном феррите, дислокации генерируются и движутся, возникают дислокационные скопления. При деформации перлита наблюдаются следы скольжения, двойникования, деформационные сбросы и изгиб полос скольжения. Скольжение в феррите перлита происходит вдоль или поперек цементитных пластин, а также по межфазным границам. Между ферритом и цементитом возможны следующие ориентационные соотношения: $(001)_{\text{ц}} // (521)_{\text{ф}}$; $(001)_{\text{ц}} // (211)_{\text{ф}}$; $[100]_{\text{ц}} // [011]_{\text{ф}}$; $[010]_{\text{ц}} // [111]_{\text{ф}}$. Скольжение в феррите вдоль цементитных пластин реализуется в тех зернах перлита, в которых плоскости скольжения $\{211\}$ расположены благоприятно к внешним напряжениям. Если не соблюдается соотношение $\{211\}_{\text{ф}} // \{001\}_{\text{ц}}$, то цементит не принимает участия в деформации, при его соблюдении скольжение возможно в цементите, в котором система плоскостей $\{001\}$ является плоскостями скольжения. В случае близкой ориентировки цементитных пластин в соседних перлитных зернах идет эстафетная передача скольжения от одного зерна к другому, при больших разориентировках зерен скольжение вдоль цементитных пластин в одном зерне вызывает сбросообразование в другом.

Цементитные пластины в благоприятно ориентированных колониях несколько удлиняются в результате их деформации скольжением. В этих участках пластинчатое строение перлита сохраняется, однако пластины становятся более тонкими и в них увеличивается плотность дислокаций.

Ориентационное соотношение $\{211\} // \{001\}$ встречается редко, поэтому далеко не всегда в феррите наблюдается скольжение вдоль цементитных пластин. В других системах плоскостей феррита оно тормозится труднодеформируемыми пластинами цементита. Ограниченное развитие деформации в феррите способствует накоплению дислокаций. Плотность дислокаций увеличивается вначале у поверхности раздела феррита и цементита, что свидетельствует о барьерном эффекте межфазных границ и зарождении дислокаций поверхностями раздела. В феррите перлита с увеличением степени деформации возникает дисперсная ячеистая субструктура УМЗ диапазона.

С развитием деформации субзерна разворачиваются, увеличивается угол их разориентировки. Блокировка скольжения в феррите, происходящего под углом к плоскости (001) , приводит к деформации цементита путем сбросообразования. В неблагоприятно ориентированных по отношению к направлению деформации колониях цементитные пластины изгибаются и разрушаются срезом, и у их обломков появляются дислокационные клубки, которые с увеличением степени деформации превращаются в стенки ячеек, содержащие, наряду с дислокациями, измельченные частицы цементита, соответствующие УМЗ диапазону. В этих участках не сохраняется пластинчатое строение перлита.

Известна следующая интерпретация микроскопической картины деформации перлита. Следы деформации могут пересекать несколько перлитных колоний. В одних колониях они имеют вид полосы скольжения, в других - вид складки. Сопряжение может быть остроугольным (большая кривизна стыка). В первом случае радиус кривизны сопряжения может оказаться близким к межпластиночному расстоянию ($\sim 10^{-6}$ м). Под световым микроскопом в местах изгиба трещины не видны. В сильнодеформированных образцах на травленной поверхности обнаруживалось разрушение и сдвиг пластин феррита и цементита. В таких образцах наблюдались прослойки локализации деформации, в которых пластины цементита раздроблены на множество мел-

ких зерен. Перлит состоит из двух резко различающихся по свойствам фаз. При малых нагрузках деформируется в основном феррит. Полосы скольжения располагаются вдоль и поперек пластин. В перлите легко возникают и полосы деформации (складки). Образование складок рассматривается как результат нагромождения одноименных дислокаций в феррите. М.А. Прегер считает, что скопления одноименных дислокаций в местах изгиба возникают и в цементите. По данным В.М. Кардонского, Г.В. Курдюмова, В.Н. Грднева и др. пластическая деформация тонкодифференцированных пластинок перлита сопровождается значительным утонением ферритных и цементитных пластин и ведет к накоплению дислокаций в феррите и цементите. Разрушение перлита может происходить вдоль пластин или поперек. В последнем случае при фрактографических исследованиях обнаруживается полосчатая структура, являющаяся следствием пластинчатого строения перлита.

Выявление дислокационной структуры перлитного цементита методами просвечивающей электронной микроскопии затруднено из-за малой толщины пластин. В более крупных кристаллах цементита белого чугуна обнаруживаются короткие плоские скопления дислокаций, из характера размещения которых следует вывод о трудностях в поперечном скольжении дислокаций. Разрушение цементитных кристаллов, которое в белых чугунах происходит уже после небольшой холодной деформации, начинается на межфазной поверхности, а трещины растут без расщепления, что в большой мере связано со слоистым характером кристаллического строения цементита. Если непрерывность цементита нарушена пластичными включениями (например, колонией ледебурита), обнаруживается и расщепление трещины.

Многочисленные экспериментальные исследования показывают, что холодная пластическая деформация стали приводит к повышению ее намагниченности и к появлению фазы с точкой Кюри около 270°C . Исследования, проведенные методом гамма-резонансной спектроскопии, свидетельствуют о существенном снижении интенсивности це-

ментитной компоненты спектра после пластической деформации. Причиной этого считают частичный распад карбидной фазы в связи с тем, что энергия связи атомов углерода в решетке цементита (0,40-0,42 эВ) значительно ниже энергии связи дислокаций с примесями внедрения (около 0,8 эВ), вследствие чего скопления дислокаций в феррите вблизи цементита «вытягивают» углерод из цементита и образуют атмосферы Котрелла. Этот механизм подтверждается результатами исследований процессов, происходящих при нагреве холоднодеформированной стали, а также характером влияния легирующих элементов, изменяющих связь дислокаций с примесями внедрения в феррите и силы межатомной связи в цементите. По данным М.В.Белоуса и др. углерод не только образует атмосферы на дислокациях, но и покрывает свободную поверхность пор и трещин. При нагревании холоднодеформированной стали свободный углерод может частично графитизироваться. Графитизация цементита с выделением графита в несплошностях сопровождается уменьшением удельного объема стали. Подобное уплотнение стали наблюдали многие исследователи при нагреве после деформации.

При обсуждении полученных данных исходят из того, что решающее значение имеют процессы, происходящие в феррите, сопровождающиеся возникновением структурных элементов УМЗ диапазона. В то же время известно, что при деформировании сталей с зернистым цементитом указанных изменений свойств не наблюдается, несмотря на образование многочисленных дислокаций и пор в феррите - очевидно, при полном анализе причин изменения свойств холоднодеформированной стали следует учитывать структурные изменения и в цементитной фазе. При этом надо иметь в виду, что распад цементита происходит и во время пластической деформации стали при отрицательных температурах, когда диффузия углерода затруднена. Накопление дислокаций в цементите при деформации стали ведет к повышению энергии Гиббса цементитной фазы, что неизменно должно

сказаться на ее свойствах, в частности, на ее растворимости в феррите.

При изучении изменения магнитных свойств холоднодеформированной стали в зависимости от ряда факторов (температуры предварительного отпуска, степени деформации) М. В. Белоусом и В. Т. Черепиным установлено, что точка Кюри карбидной фазы изменяется плавно, а не скачкообразно. Это обстоятельство свидетельствует в пользу предположения об изменении свойств существующей карбидной фазы без появления новой фазы. Они считают, что в связи с дроблением пластин и увеличением плотности дислокаций в цементите возможно перераспределение углерода. При этом содержание углерода будет увеличиваться в участках с повышенной плотностью дислокаций и уменьшаться в других участках, что приведет к образованию свободного феррита и изменению среднего состава карбидной фазы в направлении обогащения углеродом.

Упрочнение эвтектоидной стали происходит благодаря увеличению плотности дислокаций в феррите, цементите и на границах раздела феррит-цементит, и в результате формирования в феррите ячеистой субструктуры, содержащей в стенках ячеек мелкие частицы цементита.

Степень упрочнения стали со структурой пластинчатого перлита зависит от дисперсности перлитных колоний, что в свою очередь определяет длину линий скольжения в ферритных участках. Чем короче эта дистанция, тем быстрее упрочняется перлитная сталь:

$$\sigma_r = \sigma_i + K_p \Delta C^{1/2},$$

где K_p – константа, характеризующая степень блокировки дислокаций структурными барьерами;

ΔC – дистанция скольжения дислокаций, примерно равная отрезку в ферритном участке, ориентированному в направлении $[111]_f$ и ограниченному двумя параллельными пластинами цементита.

Предел текучести эвтектоидной стали определяется следующим выражением:

$$\sigma_T = \sigma_{\phi} f_{\phi} + \sigma_{\alpha}(1 - f_{\phi}),$$

где σ_{α} – предел текучести цементита.

Сталь со структурой дисперсного перлита можно существенно упрочнять с помощью холодной деформации. При патентировании проволоки из сталей 65, 70, У8, У9 волочение приводит к увеличению предела прочности стали до 4000 МПа.

Заэвтектоидная сталь в исходном состоянии имеет структуру перлита и вторичного цементита. При холодной деформации такой стали перлит деформируется аналогично перлиту эвтектоидной стали, а вторичный цементит, находящийся на границах зерен, даже при малых обжатиях (0,5 – 2,0 %) разрушается, дробится и выстраивается в направлении течения. Такую сталь очень трудно деформировать. Главная причина низкой пластичности стали заключается в наличии цементита пластинчатой формы. Повышение сопротивления заэвтектоидной стали разрушению, и увеличение ее пластичности достигается сфероидизирующим отжигом или теплой деформацией в ходе перлитного превращения.

Субструктурное упрочнение стали со структурой зернистого перлита развивается следующим образом. В ходе деформации начинается скольжение дислокаций в феррите. Частицы цементита препятствуют движению дислокаций. Это приводит к увеличению напряжения течения, необходимого для их движения. Важным показателем развития упрочнения сфероидизированной стали является дистанция свободного скольжения дислокаций в феррите, которая определяется средним расстоянием между частицами цементита. Предел текучести стали при этом равен:

$$\sigma_T = a - b \log \lambda,$$

где a и b – коэффициенты, зависящие от состава стали;

λ – среднее расстояние между частицами цементита.

При уменьшении среднего расстояния между частицами от 20 до 0,6 мкм предел текучести стали возрастает на порядок. Предел текучести стали зависит также и от среднего размера частиц.

На начальных стадиях деформации (при обжатиях до 10 %) степень упрочнения феррита с дисперсными частицами цементита значительно больше, чем феррита низкоуглеродистой стали, не содержащего частиц цементита. Интенсивность упрочнения заэвтектоидной стали определяется плотностью и характером распределения дислокаций в феррите вдали от цементитных частиц и количеством дислокаций, заторможенных цементитными частицами. В результате торможения у цементитных частиц возникают дислокационные скопления, которые на следующей стадии трансформируются в ячеистую субструктуру. Крупные цементитные частицы при определенном напряжении последовательно перерезаются дислокациями, постепенно измельчаясь и, тем самым, внося свой вклад в упрочнение.

Следует отметить, что сталь с зернистым перлитом не разрушается при степенях деформации 80 – 90 %, в то время как сталь с пластинчатым перлитом разрушается при значительно меньших обжатиях.

Механизм холодной деформации легированных сталей зависит от их принадлежности к тому или иному классу. Так ферритные и перлитные стали деформируются аналогично рассмотренным выше доэвтектоидным и эвтектоидным сталям. У легированного цементита и специальность карбидов, входящих в структуру перлита, пластичность ниже, чем у цементита. Их разрушение начинается при меньших степенях деформации по сравнению с таковыми цементита, поэтому упрочнение легированных сталей развивается интенсивнее, чем углеродистых.

Стали мартенситного класса имеют низкую пластичность из-за высокой хрупкости мартенсита. Повысить их пластичность можно, предварительно измельчив структуру с помощью ТМО. Сопротивле-

ние деформации стали со структурой отпущенного мартенсита или бейнита определяется размерами зерен α -фазы и дислокационных ячеек (фрагментов), а также расстоянием между карбидными частицами:

$$\sigma_{0,2} = \sigma_0 + \alpha d_c^{-m} + \beta \lambda^{-1},$$

где σ_0 – предел текучести α -фазы без карбидов;

α и β – коэффициенты;

$m = 1/2 \dots 1$.

Деформация мартенсита легированных сталей, представляющего собой пересыщенный твердый раствор, приводит к его частичному распаду, нагрев интенсифицирует последний, изменяя характер распределения и дисперсность частиц цементита или карбидов. Основными причинами повышения прочности мартенситных сталей являются увеличение плотности дислокаций и распад остаточного аустенита. Холодная деформация стали со структурой отпущенного мартенсита способствует ее упрочнению.

Стали аустенитного класса при холодной деформации ведут себя аналогично однофазным ферритным сталям. Деформация аустенита развивается путем множественного скольжения дислокаций и двойникования. Линии скольжения в аустените при разных схемах деформации распределены по-разному: при прокатке стали на начальных этапах деформации они располагаются в одном направлении в пределах каждого зерна, при волочении – пересекаются с образованием сетки. В интервале степеней деформации до 5 % плотность дислокаций резко нарастает, появляются дислокационные скопления, дефекты упаковки. При $\varepsilon = 10-15$ % работают три-четыре системы скольжения, взаимодействие дислокаций в пересекающихся системах приводит к образованию порогов на дислокациях. Возникает ячеистая субструктура. Размер ячеек составляет от 0,1 до 0,5 мкм. С увеличением степени деформации до 50 % возрастают плотность дислокаций в стенках ячеек, количество и протяженность дефектов упаковки. В

аустените меньше активных плоскостей скольжения, чем в феррите, дислокации мало склонны к поперечному скольжению и переползанию из-за меньшей диффузионной подвижности атомов. Поэтому в аустените раньше тормозится движение дислокаций, возникают дислокационные скопления и клубки, преобразующиеся в стенки ячеек. Упрочнение аустенитных сталей развивается интенсивнее, чем ферритных, и при одинаковой степени деформации достигает большего значения. Если в процессе деформации протекает мартенситное превращение, упрочнение увеличивается, суммируя эффект деформационного наклепа и фазового наклепа. Малые скорости нагружения (степени деформации) активизируют и ускоряют мартенситное превращение, большие - стабилизируют аустенит, что связывается с измельчением субструктуры и образованием разрывов по когерентным границам растущих кристаллов мартенсита и аустенита. При комнатной температуре в процессе деформации мартенситное превращение протекает в незначительном объеме. С понижением температуры деформирования в область отрицательных температур оно интенсифицируется, тем самым обеспечивая повышение прочности стали.

Холодная пластическая деформация приводит к формированию текстуры. Так, в трансформаторной стали марок Э310, Э320 возникает так называемая ребровая текстура, при которой ребро куба элементарной ячейки 100 параллельно направлению прокатки, а плоскость 110 - поверхности листа. Создание такой текстуры обеспечивает стали благоприятные магнитные свойства. Применение холоднокатаной трансформаторной стали с ребровой текстурой взамен изотропной горячекатаной позволяет уменьшить массу и габаритные размеры мощных трансформаторов на 20–25 % и снизить потери электроэнергии. При прокатке листов появляются несколько кристаллографических составляющих текстуры: (110) 001, (112) 110, (111) 112. В случае волочения труб из углеродистой стали 10 образуются текстуры 102 110, а из аустенитной нержавеющей стали - аксиальная текстура. При глубокой вытяжке характер текстуры для разных участков деталей не

одинаков. Например, в центре дна чашки появляется текстура сжатия (направления 111 и 100 параллельны оси сжатия), на верхнем ободе чашки - также текстура сжатия, но ось ее тангенциальна.

Холодная деформация влияет не только на механические, но и на физические свойства. Было обнаружено, что если проводить пластическую деформацию поликристаллической меди при различных температурах (ниже комнатной, при комнатной и несколько более высокой), то электросопротивление тем выше, чем ниже температура деформации. Это означает, что существует возврат электросопротивления, так как во всех исследованных случаях деформации не было обнаружено рекристаллизации и не было отмечено изменения соответствующих механических свойств. Затем эффект повышения электросопротивления при понижении температуры деформации был обнаружен на ряде других металлов. Повышение электросопротивления связывается с увеличением плотности дефектов кристаллического строения, рассеивающих электроны проводимости. Холодная деформация приводит к уменьшению сопротивления коррозии, снижению теплопроводности и магнитной проницаемости стали, затрудняет процессы намагничивания и размагничивания ферромагнитных сталей. В том случае, когда в результате холодной деформации образуется ячеистая субструктура (по сравнению с хаотически распределенными дислокациями, клубками и сплетениями), снижается температура хладноломкости.

Таким образом, холодная пластическая деформация является мощным механизмом диспергирования структуры, обеспечивающим УМЗ состояние и, соответственно, повышение механических и других свойств сталей и сплавов.

3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ИЗГОТОВ- ЛЕНИЯ ЛИСТА С УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

Основным направлением улучшения качества листовой продукции является рост требований к функциональным свойствам и, в первую очередь, к конструктивной прочности. Наибольший объем в производстве листового проката наряду с коррозионностойкой аустенитной и двухфазной сталями в настоящее время составляют низколегированные стали повышенной прочности, микролегированные, в первую очередь, ниобием, ванадием и титаном. Наиболее часто эти стали используются при изготовлении сварных изделий ответственного назначения. Области применения их в народном хозяйстве весьма разнообразны и обширны: промышленное и гражданское строительство, мосто- и судостроение, *транспортное*, сельскохозяйственное и тяжелое машиностроение, *строительство магистральных газо- и нефтепроводов* и т. д.

Одними из основных потребителей листовой продукции являются в настоящее время нефтегазовый комплекс, который использует трубы, изготавливаемые из штрипса, и автомобильная промышленность.

На сегодняшний день наибольшее применение при изготовлении труб для нефте- и газопроводов, получили высокопрочные низколегированные малоуглеродистые стали типа HSLA, а в автомобилестроении - сверхнизкоуглеродистые стали типа IF. Требования к конструктивной прочности при приемлемом уровне технологических свойств вышеупомянутых изделий и, соответственно, к листу постоянно возрастают.

Одним из наиболее перспективных путей повышения качества листовой стали, предназначенной для изготовления газо- и нефтепроводных труб и автомобильного листа, является создание ультрамелкозернистой вплоть до субмикроструктурной и даже наноструктурной

ры структуры в готовом прокате, которая обеспечивает достижение сочетания высокой прочности и сопротивления хрупкому разрушению.

Наиболее важными характеристиками вышеуказанных сталей являются повышенная прочность (предел текучести) и сопротивление хрупкому разрушению при хорошей свариваемости.

На рис. 3.1 схематично показан относительный вклад различных механизмов упрочнения в значение предела текучести и изменение переходной температуры. Видно, что при микролегировании ванадием основной вклад в упрочнение вносят дисперсные частицы, а зерно феррита измельчается мало. При микролегировании титаном эффект измельчения зерна несколько выше и только при микролегировании ниобием основной вклад в упрочнение стали вносит зернограницный механизм.

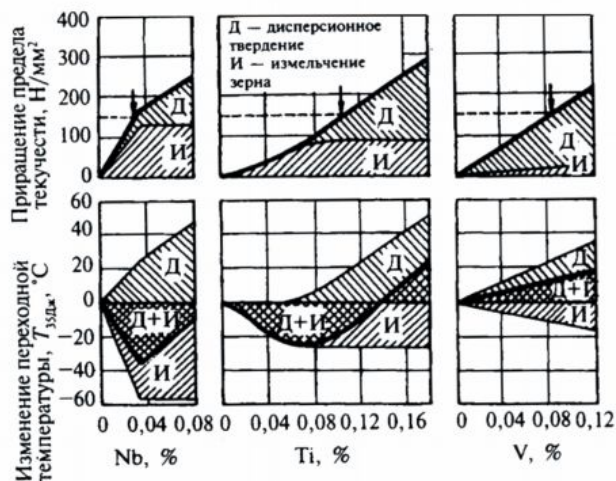


Рис. 3.1. Соотношение эффектов измельчения зерна и дисперсионного твердения при микролегировании стали Nb, V, Ti [55]

Следует, однако, заметить, что дисперсионное твердение в противоположность измельчению зерна наряду с упрочнением в большинстве случаев вызывает ухудшение сопротивления хрупкому разрушению, поэтому использование этого явления для современных низколегированных сталей ограничено.

Исследования показали, что пониженные низкотемпературные свойства (сопротивление хрупкому разрушению) низколегированных сталей с модифицирующими элементами (ниобием, ванадием) или без последних при реализации обычной горячей прокатки связаны, в первую очередь, с тем, что во время прокатки образуются сравнительно крупные аустенитные зерна, способствующие при полиморфном диффузионном превращении образованию грубых полигональных ферритных зерен или продуктов превращения в промежуточной области бейнитного типа. Применение разновидности ТМО – контролируемой прокатки (КП) позволило преодолеть этот недостаток горячекатаных низколегированных сталей. Как видно из рис. 3.1 микролегирование стали ниобием сопровождается существенным снижением переходной температуры (~ на 35 °С при введении 0,03 % Nb), в случае титана при достижении того же уровня упрочнения этот эффект существенно слабее (< 20 °С), а при микролегировании ванадием наблюдается даже повышение переходной температуры (~ на 10 °С) [55]. Последнее обстоятельство подчеркивалось выше.

Многочисленными исследованиями установлено, что измельчение «эффективного»* размера зерна является единственным способом повышения как прочности, так и вязкости стали (рис. 3.2). Технология контролируемой прокатки обеспечивает получение у низколегированной стали с модифицирующими элементами мелкого аустенитного зерна и, соответственно, мелкозернистой феррито-перлитной структуры, а также дисперсионное твердение.

* Под эффективным размером зерна подразумевается размер зерна или «фрагмента (субзерна)», имеющих большеугловые границы (в случае фрагментированной структуры – деформационного происхождения).

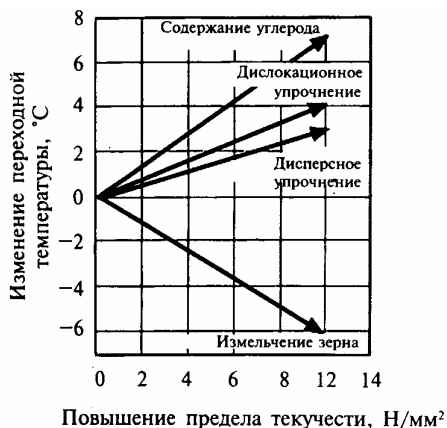


Рис. 3.2. Влияние различных механизмов упрочнения на переходную температуру хрупкого разрушения

В результате такой обработки можно на подобных сталях получить предел текучести 450-500 МПа при температуре хладноломкости до -80°C .

На сегодняшний день наиболее развитыми способами изготовления листовой стали являются высокотемпературная термомеханическая обработка (ВТМО), разновидностью которой можно считать и получившую распространение в последние годы так называемую термомеханическую обработку с регулируемым охлаждением (Thermomechanical Control Processing – ТМСП) и контролируемая прокатка (КП). Контролируемая прокатка позволяет уменьшить размер зерна от 15-20 мкм (после обычной горячей прокатки, а также нормализации) до 5-10 мкм (для сталей типа HSLA) [48, 55]. ВТМО в зависимости от состава сплава приводит к получению в различном соотношении субструктуры различного типа – ячеистой, полигонизованной, фрагментированной, при этом размер структурных элементов в случае формирования фрагментированной структуры с большой долей большеугловых границ (что свидетельствует о создании субмикроструктурного состояния) достигает величин порядка 500 нм – 1 мкм, а иногда и менее [6, 56].

В течение длительного времени термомеханическая обработка [ТМО] проката наиболее эффективно применялась при изготовлении листа из различных сталей, включая коррозионностойкие аустенитные и аустенитно-ферритные стали, стали типа HSLA для труб большого диаметра и др. [56], Изготовление судостроительных сталей для морских нефтегазодобывающих платформ и высококачественных труб для экономичного транспортирования газа и жидких сред по магистральным трубопроводам, пролегающим в отдаленных областях с арктическим климатом или под водой, стало возможным лишь после организации производства ТМО – сталей [58].

3.1. Контролируемая прокатка листа из трубных низкоуглеродистых микролегированных сталей

Традиционный способ повышения прочности стали заключается в увеличении содержания в ней углерода и, следовательно, доли перлита в ее составе. Однако при этом снижаются ее вязкость и пластичность, ухудшаются некоторые технологические свойства. Для микролегированных сталей, содержащих небольшие количества химических элементов, образующих нитриды, карбиды и карбонитриды, дополнительным механизмом упрочнения является измельчение размера зерна, а также диспергирование за счет реализации превращений по схеме – растворение в твердом растворе исходных сравнительно крупных частиц второй фазы (карбидов и др.) и последующее их выделение при охлаждении во время и после горяче-теплой пластической деформации в ультрамелкодисперсном (с УМЗ размерами) состоянии.

Контролируемая прокатка представляет собой высокотемпературную обработку низколегированной стали, заключающуюся в том, что нагрев под обработку давлением и режим обжатий до достижения температуры конца прокатки обеспечивают получение рекристаллизованного аустенитного зерна наименьшей величины. Обычно на заключительной стадии прокатки требуется применение достаточно интенсивных обжатий и обеспечение низкой температуры конца про-

катки (850-650 °С) [55, 169]. Использование чрезмерно низких температур конца прокатки не рекомендуется из-за возможного чрезмерного наклепа образующегося феррита и неполной его рекристаллизации, что может сопровождаться повышением переходной температуры.

Имеется и такая интерпретация: КП - оптимизированный нагрев и деформация, обеспечивающие получение мелкого ферритного зерна в результате реализации двух механизмов, - через мелкие рекристаллизованные аустенитные зерна, образованные при горячей прокатке в интервале «средних» температур, и через деформацию аустенита ниже температуры рекристаллизации, усиливающую зарождение ферритных зерен. Целью контролируемой прокатки является достижение для низколегированной стали свойств, равноценных или превосходящих свойства нормализованного металла.

Контролируемую прокатку осуществляют на толстолистовых и сортовых станах. При контролируемой прокатке листов большие обжатия производят преимущественно в области низких температур (меньше 800 °С). Заканчивают прокатку при температурах до 700 °С.

В зависимости от легирования и режимов прокатки по временному сопротивлению увеличение может составить по сравнению с нормализованным состоянием до 100 МПа, а по пределу текучести до 150 МПа. Такое увеличение прочностных свойств в стали, полученной методом КП, имеет большое значение, особенно при использовании ее в условиях, когда необходима высокая свариваемость в сочетании с высокими прочностными характеристиками. Контролируемая прокатка обеспечивает также высокую хладостойкость за счет диспергирования зеренной структуры и формирования УМЗ частиц второй фазы.

Установлено, что при одинаковых значениях предела текучести углеродный эквивалент сталей, подвергнутых контролируемой прокатке, ниже, чем у нормализованной стали. Это дает возможность разрабатывать высокопрочные низколегированные стали с пониженным углеродным эквивалентом. Для получения конструкционных

сталей с высокой свариваемостью (низким углеродным эквивалентом) необходимо обеспечить резкое измельчение ферритного зерна применением контролируемой прокатки, уменьшение доли свободного азота введением алюминия, некоторое упрочнение выделенными частицами при микролегировании и существенное уменьшение содержания углерода.

3.2. Современные технологии изготовления высокопрочного листа из феррито - бейнитных сталей с использованием термомеханической обработки

При термомеханическом упрочнении листового проката деформирующим оборудованием служат прокатные станы. В настоящее время для получения ультрамелкозернистой структуры в листе чаще всего используют высокотемпературные схемы процесса ТМО. Спецификой прокатки в режимах ТМО является более строгое по сравнению с обычной горячей прокаткой регламентирование температурно-деформационно-временных режимов деформации и закалка заготовок после определенной последеформационной выдержки.

Как свидетельствуют теоретические предпосылки и экспериментальные результаты, наилучшее сочетание прочностных и пластических свойств, а также сопротивления хрупкому разрушению удастся реализовать в случае фиксации полигональной либо фрагментированной УМЗ структуры. Чтобы реализовать такую структуру к концу деформации, надо, как правило, находить для конкретной стали (или сплава) оптимальное сочетание температуры, степени и скорости деформации и режимов охлаждения.

Важнейшим параметром, оказывающим заключительное влияние на структуру и свойства стали, получающиеся в результате ВТМО, является промежуток времени от конца прокатки до закалки. К сожалению, варьирование этим параметром в условиях действующих прокатных станов крайне затруднительно. Поэтому большинство станов, на которых проводилась высокотемпературная термомеханическая обработка, имеют стационарное закалочное устройство, распо-

ложенное в определенном месте технологической цепи, примером является стан 5000 ОАО «Северсталь». Существует целый ряд различных закалочных устройств как для спрейерного охлаждения, так и погружением в ванну с охлаждающей жидкостью (чаще всего – водой).

Дальнейшее совершенствование упрочняющих технологий изготовления листа, используемого при изготовлении труб большого диаметра для нефтегазовой отрасли и других ответственных изделий из низкоуглеродистых малолегированных высокопрочных сталей, предусматривает использование регулируемого охлаждения на различных стадиях деформации с целью получения УМЗ структуры за счет использования эффекта наследования и регулирования фазовых превращений.

Требуемые свойства при ТМО обеспечиваются режимами деформации в температурной области, где отсутствует рекристаллизация аустенита. Ввиду этого, температура окончания прокатки лежит в области нестабильного аустенита или даже в двухфазной γ / α - области. Для реализации этого могут применяться двухступенчатые или трехступенчатые режимы прокатки с промежуточными выдержками. Для предупреждения снижения производительности стана разработаны режимы прокатки, допускающие одновременную прокатку более одного сляба (рис. 3.3).

Аналогичные режимы можно осуществлять на толстолистовых станах с одной клетью.

При создании трубных сталей классов прочности X80, X90 и X100 перспективным материалом являются стали с бейнитной (ферритно-бейнитной) структурой, которая характеризуется большой дисперсностью и позволяет достигать оптимального сочетания высокой прочности с хорошей хладостойкостью даже для штрипса больших толщин.

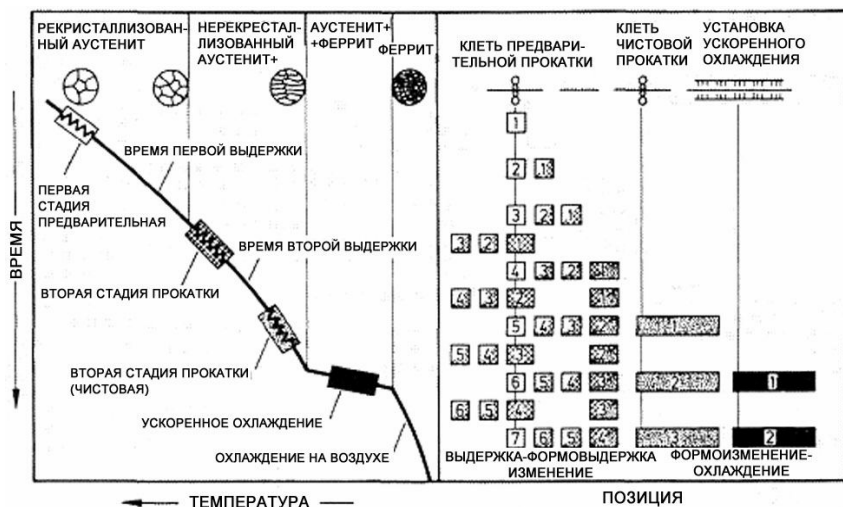


Рис. 3.3. График прокатки по режиму ТМО
(пример 3-х стадийного режима формоизменения в 2-х клетях
плюс ускоренное охлаждение)

Применение сталей с гомогенной микроструктурой и модифицированными неметаллическими включениями УМЗ диапазона позволит понизить склонность трубного металла к растрескиванию и образованию трещин при сварке, формовке труб и экспандировании.

Как было упомянуто выше, технологией, позволяющей реализовать все преимущества стали с ферритно-бейнитной структурой, является высокотемпературная термомеханическая обработка, включающая прокатку по контролируемым режимам с реализацией регламентированного ускоренного охлаждения с целью получения УМЗ структуры.

Установлено, что повышенный уровень свойств штрипса не может быть обеспечен при использовании традиционной стали класса прочности Х70 (системы легирования С-Мn-V-Nb) с ферритно-перлитной структурой (рис. 3.4).



Рис. 3.4. Тенденция развития микроструктуры трубных сталей (Ф - феррит; ВБ - верхний бейнит; ИФ - игольчатый феррит; Б - бейнит; М - мартенсит) [59]

Ферритно-бейнитная УМЗ структура стали с пониженным содержанием углерода характеризуется большой дисперсностью фрагментов ферритной матрицы (до 1 мкм) и повышенной плотностью дислокаций, что и является основным фактором, обеспечивающим требуемое сочетание высокой прочности и хладостойкости [59]. Формирование ферритно-бейнитной УМЗ структуры оптимальной морфологии основывается на следующих металловедческих аспектах:

- понижение содержания углерода (0,04-0,08 %).
- введение в сталь добавок Mn, Mo, Ni, Cr, Cu, снижающих температуру полиморфного $\gamma \rightarrow \alpha$ - превращения и тормозящих перлитное превращение.
- комплексное микролегирование Nb, Ti, V.
- уменьшение содержания вредных примесей и газов ($< 0,002 \% [S] < 0,010 \% [P]; < 0,006 \% [N]; < 2 \text{ см}^3/100 \text{ г} [H_2]$).
- использование ускоренного охлаждения на определенных стадиях прокатки после нее по контролируемым режимам.

Одна из рекомендуемых схем приведена на рис. 3.5.

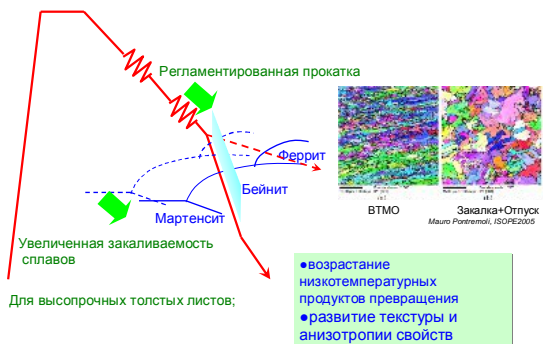


Рис. 3.5. Схема высокотемпературной регулируемой термомеханической обработки для получения УМЗ феррито-бейнитной структуры

Понижение содержания углерода до 0,04-0,08 % обеспечивает хорошую свариваемость металла ($C_s < 0,43$), высокий уровень ударной вязкости стали при низких температурах (как для листа, так и для металла трубы – основного металла и металла околошовной зоны сварного соединения), минимальный уровень сегрегационной неоднородности (поскольку кристаллизация расплава не претерпевает перитектической реакции), формирование низкоуглеродистого мелкодисперсного бейнита [59].

Использование термомеханической обработки для сталей с добавками Mo, Ni, Cr, Ni, Cu позволяет получить ферритно-бейнитные структуры с бейнитной составляющей различной морфологии. Согласно современным представлениям, оптимальный комплекс свойств штрипса класса прочности X70 и X80 обеспечивается при формировании феррита и гранулярного бейнита, состоящего из квазиполигонального феррита с повышенной плотностью дислокаций и второй мартенситно-аустенитной (М-А) фазы или структуры, представляющей собой смесь игольчатого и полигонального феррита. Для создания стали со структурой такой морфологии должно быть сформировано мелкое аустенитное зерно, что обеспечивается введением мик-

ролегирующих добавок Nb, V, Ti, суммарная массовая доля которых не должна превышать 0,16 % для обеспечения свариваемости.

Для упрочнения титан использовать нецелесообразно, поскольку требуемый эффект достигается при относительно большом его содержании, при этом значительно снижается ударная вязкость зоны термического влияния при сварке. Таким образом, мелкодисперсные частицы V (C, N) и TiN, как и частицы Nb (C, N), участвуют в процессах наноструктурирования сталей [59]. При использовании термомеханической обработки для эффективного микролегирования ниобием добавка Ti должна быть в соотношении, близком к стехиометрическому с N₂ (Ti > 3,42 N), чтобы обеспечивалось формирование карбида ниобия (NbC), имеющего лучшую растворимость в аустените по сравнению с карбонитридом Nb (C, N). Это дает большее количество Nb в твердом растворе после нагрева под прокатку, в результате чего облегчается торможение рекристаллизации при пластической деформации, а большая доля Nb, остающегося в твердом растворе, способствует формированию ферритно-бейнитной микроструктуры и обеспечивает последующее дисперсионное упрочнение в прокате. При осуществлении прокатки режим обжатий должен планироваться таким образом, чтобы часть Nb сохранялась в твердом растворе до момента фазового превращения, затем эта часть ниобия может быть использована для дисперсионного упрочнения, благодаря выделению наноразмерных частиц Nb(C, N).

Важнейшей задачей, которую приходится решать в процессе разработки и отработки технологии ВТМО, является оптимизация режимов для конкретного оборудования, включая соответствующий выбор уровня параметров деформации и ускоренного охлаждения (ϵ_1 , ϵ_2 , Tкп, Tнуо, Tкуо, Vохл) с целью формирования УМЗ микроструктуры требуемого типа.

3.3. Перспективные технологии многопроходной пакетной прокатки в режимах термомеханической обработки для создания ультрамелкозернистой структуры в низкоуглеродистой стали

В настоящее время вопросы экономии топлива и повышение уровня требований безопасности в автомобилестроении настоятельно требуют повышения прочности листа, с другой стороны, для обеспечения должного уровня технологичности производства металлопродукции сложной формы, необходимо использовать лист из сверхвысокоштампуемых сталей (ВОСВ). Как показано на рис. 3.6, большинство традиционно используемых путей повышения прочности автомобильного листа приводит к уменьшению характеристик штампуемости, снижению величины коэффициента нормальной пластической анизотропии (коэффициента Ланкфорда) - n , а также увеличению характеристик упрочняемости при деформации, характеризуемых показателем - n . В настоящее время разработан и имеет устойчиво возрастающий спрос на рынке высокопрочный лист из особо низкоуглеродистых сталей без свободных атомов внедрения (так называемых IF сталей).



Рис. 3.6. Прочность и штампуемость листа из различных типов сталей

Различный характер поведения титана и ниобия при формировании структуры в результате горячей пластической деформации также оказывает влияние на конечные механические свойства металлопродукции. В сталях, стабилизированных ниобием, наблюдается некоторая задержка в протекании рекристаллизации при последних проходах при прокатке, а также имеет место понижение температуры γ/α превращения при различных скоростях охлаждения приблизительно на 20 °С. Следовательно, при микролегировании ниобием образуется большое количество зародышей формирования ферритного зерна, что способствует формированию более мелкого зерна.

Более мелкое зерно горячекатаного подката обеспечивает формирование более высоких значений коэффициента нормальной пластической анизотропии - r и более низкие значения Δr при определенной величине обжатий при холодной прокатке.

Другое важное требование, предъявляемое автомобильной промышленностью - уменьшение веса, что может быть обеспечено за счет повышения прочности листа, однако возможности повышения прочности листа ограничены, так как это может привести к снижению характеристик штампуемости.

Основываясь на концепции ультранизкого содержания углерода, были разработаны сверхвысокоштампуемые высокопрочные листовые стали, которые также гарантируют высокую плоскостную изотропность. Стабилизация высокопрочных сверхнизкоуглеродистых листовых сталей ниобием стала стандартом, вследствие получения лучшего комплекса механических свойств и возможности проявления ВН-эффекта.

Прочностные свойства сталей без свободных атомов внедрения довольно низки и составляют соответственно по пределу текучести порядка 150 МПа. Новые сверхнизкоуглеродистые стали (ULC) для высокопрочного листа, базирующиеся на концепции легирования IF-сталей, обладают исключительно высокими характеристиками штампуемости (вытяжки и формовки), уже представлены на рынок

металлопродукции, а стали с еще большим, чем представлено на рис. 3.6, уровнем прочности еще находятся в стадии разработки.

Свойственное ниобийсодержащим горячекатаным сталям более мелкое зерно передается в определенной степени рекристаллизованному отожженному листу, таким образом, способствуя его дополнительному упрочнению. Это является одной из причин использования ниобия при микролегировании высокопрочных сверхнизкоуглеродистых сталей. Так как хорошая холодная штампуемость возможна только в полностью рекристаллизованном материале, а кинетика этого процесса зависит от дисперсности (огрубления) карбонитридов, возможность дисперсионного упрочнения сверхнизкоуглеродистых сталей выделяющимися при охлаждении карбонитридами в данном случае не может быть использована. Упрочнение стального листа в процессе сушки (ВН-эффект) сильно приветствуется в автомобильной промышленности, так как позволяет снизить уровень напряжений при штамповке, гарантируя при этом более высокий уровень прочности в конечном изделии, то есть после штамповки, покраски и сушки. Дальнейшее повышение требований по прочности в сочетании с высокой пластичностью требует новых решений.

В последние годы в Японии появились первые работы по получению ультрамелкозернистого состояния, в том числе на сталях типа IF, с помощью оригинального метода прокатки типа пакетной прокатки, проведение которой требует регламентирования режимов с целью подбора соответствующего техническим требованиям на продукцию.

Новый метод прокатки, который сопровождается сильным деформационным упрочнением металла и называется многоэтапной пакетной прокаткой (МПП). В ходе данного процесса может быть достигнуто очень большое деформационное упрочнение без каких-либо геометрических изменений. Данный метод был опробован на различных металлах: в т. ч. IF-сталях. Данные испытания прошли успешно. После нескольких циклов МПП испытываемые металлы получили сверх

большое упрочнение, и в них сформировалась *ультрамелкозернистая структура (до нано- размеров) с большими разориентациями*.

В наших исследованиях температура конца прокатки исходных образцов (промышленное производство), произведенных на ОАО «Северсталь» была равна 859 °С, температура смотки – 552 °С. Рулоны продрессированы с обжатием 0,8 %. Одноступенчатый отжиг производили в водородных колпаковых печах при $T = 690$ °С с выдержкой 19 часов. *Металл имеет мелкозернистую структуру с величиной зерна феррита 25 - 30 мкм (7-8 балла по ГОСТ 5639)*. На фоне слаботравимых границ зерен выделяются зерна с четко выраженными границами. Наличие данной структуры говорит о том, что в металле не полностью прошла рекристаллизация, что и явилось причиной низкой пластичности. Форма зерен частично вытянутая.

Средний размер зерна после прокатки пакета на лабораторном стане по опытной схеме составлял от 2,5 до 3,6 мкм, а шестислойного пакета – менее 2,5 мкм.

Предел текучести возрос с 50–100 МПа до 200–250 МПа.

Основным направлением улучшения качества листовой продукции является рост требований к функциональным свойствам. Основными функциональными характеристиками являются механические свойства: сочетание высокой прочности и высокой пластичности.

К настоящему времени в результате многочисленных исследований установлено, что наиболее прогрессивным направлением улучшения качества является получение листа с как можно более мелкозернистой структурой. Одним из наиболее перспективных направлений представляется обеспечения мелкозернистости за счет применения интенсивной пластической деформации по схеме, подобной АПС, а именно разновидности пакетной прокатки в режимах термомеханической обработка (ТМО) [60].

Ниже описаны результаты наших исследований по влияния данного метода на структуру и механические свойства низкоуглеродистой и ультранизкоуглеродистой малолегированной стали, а также

оценке возможности использования вышеописанного способа для изготовления листа из низкоуглеродистой малолегированной стали типа IF.

Суть предлагаемого способа многопроходной пакетной прокатки (МПП) состоит в следующем. Сначала прокатывается пакет, состоящий из трех листов в первом случае и из двух – во втором случае, которые сначала аккуратно укладываются друг на друга и прокатываются при температурах теплой деформации (ниже температуры рекристаллизации) и обжатии 50 %. В процессе деформации происходит сваривание за счет деформации при заданных температурах. Полученная полоса разрезается пополам по длине, половинки полос укладываются друг на друга и полученный многослойный пакет вновь прокатывают с обжатием 50 %.

Для эксперимента была выбрана – сталь 01ЮТ (типа IF) промышленной выплавки 2-х плавков с различным соотношением содержания углерода и микролегирующих добавок Nb и Ti [38]. Толщина исходных заготовок в состоянии после холодной прокатки и последующего отжига составляла 0,8 мм в первом случае и 3 мм – во втором случае. Химический состав сталей представлен в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Химический состав исследуемой стали 01ЮТ (в вес. %)

Сталь	C	Si	Mn	P	S	Ti	Nb
0,003 C – 0,033 Nb – 0,055 Ti Толщина 0,8 мм	0,003	0,02	0,15	0,01	0,01	0,055	0,033
0,004 C – 0,04 Nb – 0,024 Ti Толщина 3 мм	0,004	0,01	0,09	0,006	0,009	0,024	0,04

Размер зерна исходных холоднокатаных отожженных образцов толщиной 0,8 мм, прокатанных по первой технологии, составлял 25 – 30 мкм, а размер зерна исходных горячекатаных образцов толщиной 3 мм, прокатанных по второй технологии, составлял 31 мкм.

Перед прокаткой стальные пакеты из стали 0,003 C – 0,033 Nb – 0,055 Ti нагревали в электрической печи до температур 500 и 600 °C в

течение 5 минут, а пакеты из стали 0,004 C – 0,04Nb – 0,024 Ti только до температуры 600 °С в течение 5 минут, затем прокатывали с относительным обжатием $\varepsilon = 50 \%$. Прокатку производили на лабораторном стане, диаметр валков – 210 мм, скорость прокатки 0,324 м/с.

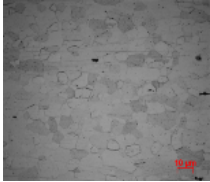
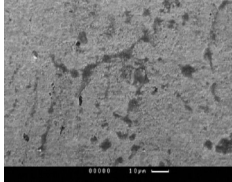
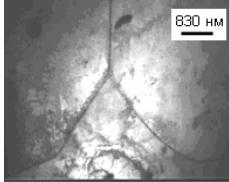

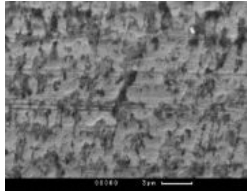
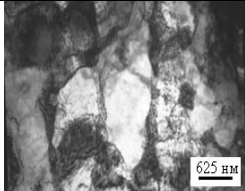

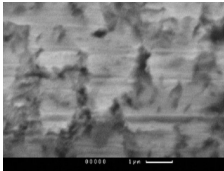
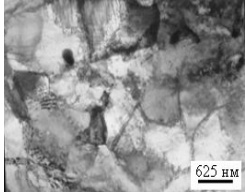
Микроструктуру исходных и прокатанных образцов в сечении, перпендикулярном направлению прокатки, исследовали методами металлографического анализа, а также с помощью просвечивающей и растровой электронной микроскопии. Помимо этого, оценивали микротвердость и механические свойства по результатам испытаний на растяжение. Кроме того, провели рентгеноструктурное исследование кристаллографической текстуры поверхности стали 0,004 C – 0,04 Nb – 0,024 Ti после МПП методом обратных полюсных фигур (ОПФ) с целью определить коэффициент нормальной пластической анизотропии. Микроструктура прокатанной по первой технологии стали, исходная толщина 0,8 мм, представлена в табл. 3.2.

По данным металлографического анализа и растровой электронной микроскопии размер зерна стали 0,003 C – 0,033 Nb – 0,055 Ti уменьшился примерно в 8-10 раз и достиг значения 2 – 3 мкм (табл. 3.2).

С помощью просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что размер зерна этой же стали в шестислойном пакете (полученном за 2 прохода) еще меньше, чем было установлено с помощью растрового микроскопа, и составляет 0,5 мкм (табл. 3.2). Кроме того, в листе, подвергнутом пакетной прокатке, обнаружена субструктура. Необходимо заметить, что размер зерна 0,5 мкм был получен японскими учеными на подобной стали в результате реализации подобного процесса - аккумулируемой прокатки соединением [английская терминология – accumulative roll bonding (ARB)] - только после 5 проходов [33].

Таблица 3.2

Результаты металлографического метода анализа, растровой и просвечивающей электронной микроскопии

	Металлографический метод анализа	Метод растровой электронной микроскопии	Метод просвечивающей электронной микроскопии
Исх. состояние			
3 слоя, 600 град			
6 слоев, 600 град			

Механические свойства исходных и прокатанных образцов представлены в табл. 3.3. Полученный таким способом прокат имеет очень высокие прочностные характеристики, однако, удлинение полученных пакетов уменьшилось с 20 до 4 – 6 % у стали 0,003 C – 0,033 Nb – 0,055 Ti, и с 40 до 3 % у стали 0,004 C – 0,04 Nb – 0,024 Ti.

Таблица 3.3

Зависимость параметров структуры и механических свойств стали 0,003 С – 0,033 Nb – 0,055 Ti

№ обр.	Режим обработки	Число слоев	Размер зерна, мкм	Микротвердость, МПа	σ_{02} , МПа	σ_B , МПа	δ , %
1	отожженный	1	25-30	239	75	156	20
2	Т нагрева 600 град в течение 5 мин	3	3	436	245	267	4
3	Т нагрева 600 град в течение 5 мин	6	0,5	483	267	321	6
4	Т нагрева 500 град в течение 5 мин	3	3		113	272	4

На рис. 3.7 показано распределение микротвердости по толщине образца стали 0,003 С – 0,033 Nb – 0,055 Ti, за начало отсчета взята его продольная ось.

Из рис. 3.7. видно, что даже у листа в исходном отожженном состоянии имеет место определенная неоднородность в распределении твердости по толщине (линия 1). В поверхностном слое микротвердость выше, чем в середине образца, что естественно можно связать с неоднородностью деформации по толщине, которая полностью не исчезает даже после проведенного отжига. Аналогичный эффект наблюдается и в случае МПП для трехслойного (линия 2) и шестислойного пакетов (линия 3), причем, если в исходном состоянии градиент твердости между центральной зоной и поверхностью составлял 25 %, то в результате МПП в 3-слойном пакете градиент составлял 26 %, а в 6-слойном – 36 %. То есть, неоднородность деформации по толщине возрастает не столь существенно при МПП за один проход и несколько больше при увеличении числа проходов по сравнению с исходным

образцом, при этом поверхность пакета упрочняется больше, чем его середина.

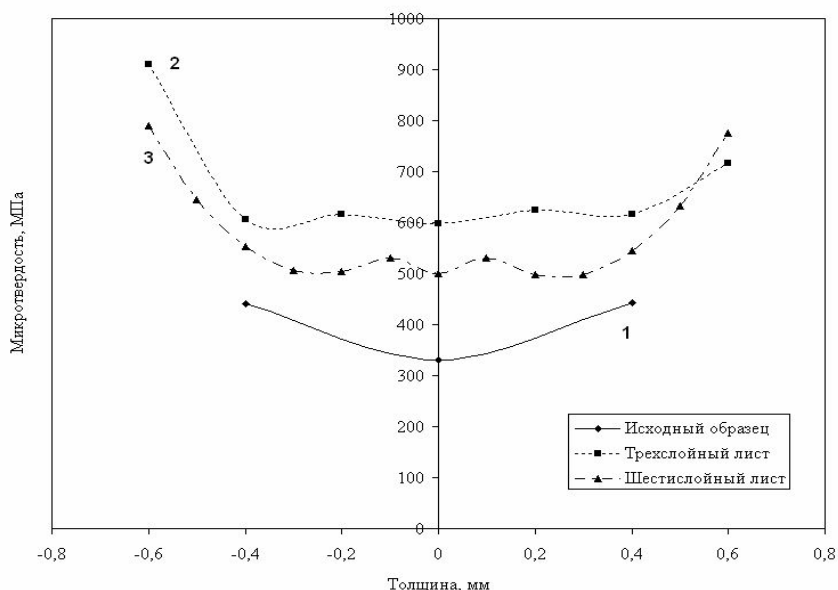


Рис. 3.7. Распределение микротвердости по толщине листа стали 0,003 С – 0,033 Nb – 0,055 Ti

Одним из наиболее важных критериев оценки способности низкоуглеродистой стали к глубокой вытяжке являются параметры нормальной пластической анизотропии и коэффициент упрочнения n . Лэнкфордом было показано, что лист, имеющий более высокий предел прочности в направлении, перпендикулярном плоскости листа, чем в его плоскости, лучше поддается вытяжке, чем изотропный материал. Большое внимание исследователей привлекает изучение возможности определения способности стали к штамповке посредством рентгенографического контроля кристаллографической текстуры. Полюсные фигуры, полученные в результате дифракции рентгеновских лучей, фактически являются прямой характеристикой анизотропии стали. На основании количественного определения компонентов кристаллогра-

фической текстуры можно рассчитать значение коэффициента нормальной пластической анизотропии [34]. Многими исследователями установлено, что существует линейная взаимосвязь между соотношениями компонентов текстуры $\{111\}$ и $\{100\}$ и средним коэффициентом нормальной анизотропии. Впервые такие связи для низкоуглеродистой успокоенной алюминием стали были найдены Хелдом и Хултгренем. Вебером получено выражение корреляционной связи величины коэффициента нормальной пластической анизотропии и текстуры стали для глубокой вытяжки с другими значениями регрессионных коэффициентов, зависящих от специфики конкретной технологии производства стали.

Исследование кристаллографической текстуры поверхности стали 0,004 C – 0,04 Nb – 0,024 Ti после МПП методом обратных полюсных фигур (ОПФ) позволило сделать следующие выводы. Текстура поверхностных слоёв горячекатаной стали 0,004 C – 0,04 Nb – 0,024 Ti слабая: величины полюсной плотности P_{hkl} колеблются в пределах 0,46 – 1,5. В результате теплой МПП с увеличением количества слоёв в пакете растет коэффициент нормальной пластической анизотропии от 1,1 (4 слоя) до 1,5 (32 слоя). Большой коэффициент нормальной пластической анизотропии получен для образца из 32 слоев, в плоскости прокатки которого зафиксировано наименьшее количество зёрен с кубической ориентацией.

В случае стали 09Г2С МПП осуществляли по следующей схеме: два исходных образца стали, толщиной 1 мм каждый, складывали в 2-х-слойный пакет, который нагревали при 600 °С в течение 5 мин и далее прокатывали с обжатием $\varepsilon \cong 0,7$ ($\varepsilon = 50\%$) [61]. Прокатанную полосу разрезали пополам, затем складывали новый пакет, состоящий уже из 4 слоев. Полученный пакет вновь нагревали при 600 °С и вновь прокатывали с тем же – 50 %-ным обжатием. Далее вышеописанную процедуру повторяли до 5 проходов. В результате была получена полоса, продеформированная с суммарной степенью деформации $\varepsilon \cong 3,5$, состоящая из 32 слоев, сваренных между собой за счет дефор-

мации. Прокатку осуществляли при температурах теплой деформации (ниже порога рекристаллизации) для улучшения свариваемости и снижения усилия прокатки.

Установлено, что на первой стадии по мере увеличения количества слоев (от 2 до 4) происходит резкое возрастание давления прокатки. Дальнейшее возрастание числа слоев (от 4 до 8) приводит к постепенному увеличению, а с 4 прохода (16 слоев), происходит незначительное уменьшение давления прокатки. Структура образцов в исходном состоянии состоит из зерен со средним размером ~ 6 мкм. В результате экспериментов установили, что по мере увеличения числа проходов до 3-х происходит постепенное измельчение зерна до $\sim 2,5$ мкм, после 4-го прохода наблюдается небольшое увеличение размеров зерна до 3-3,5 мкм, а в заключительном – 5-м проходе имеет место дальнейшее измельчение зерна до 2-2,5 мкм. Следует отметить, что уже в результате прокатки за 1 проход зерна вытянуты вдоль направления прокатки. По мере увеличения числа проходов вытянутость зерен возрастает. Подобное поведение после данной обработки характерно практически для всех сплавов по данным различных исследователей. При этом в результате реализации прокатки за 5 проходов зерна измельчаются в 2,5–3 раза по сравнению с исходным состоянием и достигают, как было упомянуто, размера 2–2,5 мкм. Изменение давления прокатки хорошо коррелирует с изменением твердости. Однозначной зависимости вышеупомянутых характеристик от размера зерна не наблюдается, что можно объяснить протеканием сложных процессов эволюции в дислокационной субструктуре стали при различных режимах МПП.

Таким образом, установлено, что применение многопроходной пакетной прокатки позволяет уменьшить размер зерна в листовом прокате из сталей типа IF примерно в 10 раз, при этом повышение прочности составляет 60-140 % по сравнению с исходным недеформированным состоянием.

Метод МПП прокатки отличается от упрочнения за счет реализации интенсивной пластической деформации протеканием, возможно, двух дополнительных механизмов. Первый из них – эффект сильной сдвиговой деформации, действующей сразу же под поверхностью. Известно, что сильные сдвиговые деформации возникают из-за трения, возникающего между слоями и при прокатке без смазки. Эти сдвиговые деформации значительно измельчают зерно и увеличивают упрочнение. Более того, при многослойной прокатке области сечения проката, в которых возникают сдвиговые деформации, могут оказаться внутри материала благодаря наложению полос. Все сечение полосы по толщине может подвергнуться сдвиговым деформациям уже после нескольких проходов. Второй возможный механизм связан с большим количеством поверхностей, участвующих в процессе, после нескольких проходов. Оксидные плёнки на поверхности, так же как и включения, равномерно распространяются по материалу, благодаря многоэтапности деформации. Всё это приводит к реализации механизма дисперсионного упрочнения материала, кроме того, мелкодисперсные включения могут блокировать рост зерна. Однако эти предположения требуют более достоверных экспериментальных доказательств, и поэтому механизм уменьшения размера зерна за счет МПП требует дальнейшего уточнения.

Исследования зарубежных ученых, проведенные по подобной технологии на различных металлических материалах, включая стали, свидетельствуют о достижении размеров зерен от 80 до 300 нм, т. е. получении как субмикроструктурного, так и наноструктурного состояния.

4. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ СОРТОВОГО ПРОКАТА

4.1. Технологические основы прокатки в режимах высокотемпературной термомеханической обработки

При термомеханическом упрочнении сортового проката в условиях заготовительного производства деформирующим оборудованием служат сортопрокатные станы. Контролируемая прокатка позволяет повысить прочность низкоуглеродистой малолегированной стали по сравнению с нормализованным состоянием, однако ее возможности ограничены лишь диспергированием феррито-перлитной структуры [62]. В настоящее время для получения ультрамелкозернистой структуры в сортовом прокате чаще всего используют высокотемпературную схему процесса – ВТМО. Спецификой прокатки в режимах ВТМО является более строгое по сравнению с обычной горячей прокаткой регламентирование температурно-деформационно-временных режимов деформации и закалка заготовок после определенной последеформационной выдержки. Длительность последней определяется тем структурным состоянием, которое реализуется к концу деформации в последнем проходе.

Наилучшее сочетание прочностных и пластических свойств, а также сопротивления хрупкому разрушению удается реализовать в случае фиксирования полигональной либо фрагментированной УМЗ структуры. Чтобы реализовать такую структуру к концу деформации, надо, как правило, находить для конкретной стали (или сплава) оптимальное сочетание температуры, степени и скорости деформации, в первую очередь, в последнем проходе.

Первые опыты проведения прокатки с ВТМО в условиях действующих станов показали, что деформирование по обычным режимам горячей прокатки с последующей закалкой (даже немедленной) при-

водит, как правило, к получению рекристаллизованной структуры, что обусловлено сравнительно высокими температурой и скоростью деформации. Резкое снижение температуры деформации приводит к ухудшению пластичности металла, ухудшается качество проката, кроме того, резко возрастают нагрузки на оборудование и привод клетей. При этом чрезмерно низкая температура конца деформации приводит к затруднению переползания дислокаций и, следовательно, невозможно реализовать структуру динамической полигонизации. Учитывая вышеописанные моменты, желательно иметь возможность регулирования большим числом параметров.

Важнейшим параметром, оказывающим заключительное влияние на структуру и свойства стали, получающиеся в результате ВТМО, является промежуток времени от конца прокатки до закалки.

Технология прокатки в режимах ВТМО должна предусматривать следующие моменты: выбор заготовки под прокатку, нагрев заготовок перед прокаткой, деформирование в соответствии с разработанным режимом обжатий и с учетом температурно-деформационно-временных ограничений. Завершающей стадией является деформирование в последнем проходе с последующей закалкой через определенный промежуток времени. Регулирование температурного режима прокатки можно осуществлять с помощью подстуживания раската на рольганге до заданной температуры, скорость деформации регулируется путем изменения скорости прокатки (числа оборотов двигателя), длительность паузы от конца прокатки до закалки можно реализовать с помощью подстуживания на рольганге после последней клетки. Последними двумя параметрами удастся варьировать не на всех станах в силу особенности конструкции. При прокатке в условиях большинства станов помимо указанных параметров можно варьировать дробностью деформации, что позволяет получать тот или иной комплекс свойств.

Наибольший интерес представляет технология проведения ВТМО на современных сортопрокатных станах. Остановимся под-

робнее на описании технологического процесса прокатки в условиях полунепрерывного среднесортного стана 350 ЗАО «Петросталь» ОАО «Кировский завод» (г. Санкт-Петербург) (рис. 4.1). Подача воды в ванну производится снизу, напор воды, а также сжатый воздух, подаваемый в ванну, обеспечивают интенсивное перемешивание. Ванны расположены вдоль линии прокатки, и загрузка проката может происходить в любую ванну. Сброс проката осуществляется при помощи специальных стрелок с гидроприводом, направляющих прокат с линии прокатки, косоугольного рольганга, смещающего прокат к ваннам и «утюгов», сбрасывающих прокат в ванну.

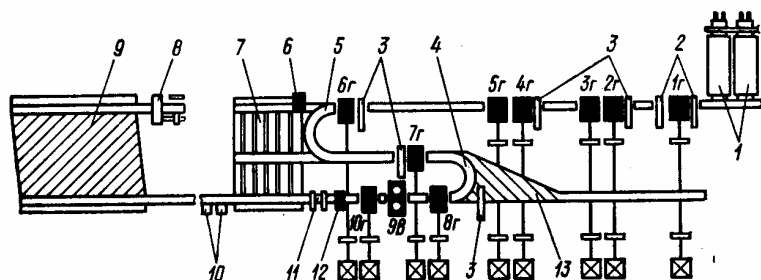


Рис. 4.1. Схема оборудования стана 350 ОАО «Кировский завод»:

- 1 – нагревательные печи; 2 – роликовый кантователь;
- 3 – шайбовые кантователи; 4, 5 – обводные аппараты;
- 6, 12 – клеймители; 7 – передаточный шлеппер;
- 8 – ножницы холодной резки; 9 – роликовый холодильник;
- 10 – закалочные ванны; 11 – летучие ножницы; 13 – косоугольный рольганг; 1Г – реверсивная клеть 530; 2Г – 6Г – горизонтальные клетки 480;
- 7Г, 8Г, 10Г – горизонтальные клетки 370; 9В – вертикальная клеть 370

При сбросе прутки попадают в специальный «лоток», где они приобретают горизонтальное положение, а затем падают на направляющие, расположенные в ванне с водой.

Скорость рольганга, подводящего прокат к ваннам, достаточно велика, что значительно затрудняет попадание проката в ванну, поэтому секция роликов рольганга, подводящая прокат, отключается и

прокат движется к ванне по инерции. При этом обеспечивается хорошее попадание в ванну.

Выгрузка проката после закалки осуществляется мостовым краном.

Существующее закалочное устройство имеет ряд недостатков, которые сказываются на производительности стана при термомеханической обработке проката. Устройство является узким местом, сдерживающим работу стана, так как выгрузка проката не механизирована. Оно также не обеспечивает поштучной закалки проката, а это может привести к появлению таких дефектов, как пятнистая твердость, повышенные закалочные напряжения, коробление и др.

С целью устранить недостатки, на базе существующего была разработана новая конструкция закалочного устройства, представляющего собой ванны, снабженные механизмом для непрерывной выгрузки закаленного проката, а также рядом приспособлений, обеспечивающих необходимое положение прутков, подвергаемых закалке поштучно.

Заготовки (квадрат 95–100 мм длиной 2,2–5,0 м), предназначенный для прокатки на прутки диаметром до 42 мм, нагревают в методической печи до температур 1000–1100 °С (для конструкционных сталей) и 1100–1200 °С (для коррозионностойких труднодеформируемых сталей) и выдерживают при этих температурах от 2 до 8 часов соответственно (в зависимости от марки стали). Расположение клеток стана 350 позволяет выпускать готовый прокат как из клетки 10Г, так и из клетки 8Г (изменится лишь калибровка); производить прокатку мелких кругов, как с обводными аппаратами, так и без них. Исследование влияния дробности деформации показало, что при одинаковой суммарной степени деформации более высокий комплекс механических свойств получается при дробной прокатке с большим числом частных обжатий, равным в данном случае трем. Поэтому применяли схему калибровки, используемую при обычной горячей прокатке кругов и предусматривающую выпуск готового проката из клетки 10Г. Учитыв-

вая, что для достижения наибольшего упрочнения необходимо максимально сократить длительность междеформационных выдержек, передачу раската из клетки 7Г в клетку 8Г производили по обводному аппарату. Резку проката производят на летучих ножницах в режиме, обеспечивающем получение прутков длиной 2,7–3,0 м или 5,2–5,5 м, лимитируется длиной ванны. Готовые прутки через промежуток времени (не менее 12 с) поступали в закалочные ванны, заполненные проточной водой, где выдерживаются в течение не менее 90 секунд. Промежуток времени от конца прокатки до начала закалки определяется скоростью рольганга, а также необходимым временем выдержки до закалки. Далее охлажденный прокат выгружается из ванн, в случае необходимости поступает на отпуск. В зависимости от назначения проката производится дальнейшая обработка проката (правка, отделка и т. д.). Для упрочнения процессом ВТМО с целью получения требуемого уровня свойств целесообразно использовать номограммы зависимости механических свойств от основных параметров процесса, построенные для условий деформирования на заключительной стадии процесса (прокатка в последнем проходе - последеформационная пауза - закалка - отпуск).

4.2. Высокотемпературная термомеханическая обработка коррозионностойких аустенитных и аустенитно-ферритных сталей

Все возрастающую роль в экономике государства играет уровень производства коррозионно-стойких сталей, спешно применяющихся в различных отраслях химической, авиационной, космической и энергетической (в том числе атомной) промышленности. В общем объеме их производства наибольший удельный вес составляют хромоникелевые стали аустенитного класса [63]. Широкое применение таких сталей обусловлено их высокой химической стойкостью в широком диапазоне температур, высокими пластичностью и ударной вязкостью, хорошей свариваемостью и повышенной стойкостью против межкристаллитной коррозии (МКК). Однако их существенным

недостатком, ограничивающим эффективность использования и область применения, являются низкие прочностные свойства и особенно предел текучести. Последнее обстоятельство усугубляется еще и тем, что одной из главных тенденций в мировом производстве коррозионно-стойких сталей является снижение содержания в них углерода.

Бурное развитие атомной энергетики, возросшие требования к безопасности требуют создания надежного и компактного оборудования АЭС с достаточным запасом прочности. Кроме того, необходимо учитывать обострение вопроса экономии материальных и энергетических ресурсов. В связи с этим вопросы использования ресурсо- и энергосберегающей технологии ТМО, обеспечивающей создание УМЗ структуры, и, соответственно, упрочнение сталей данного класса представляются достаточно актуальными.

Многочисленными исследованиями установлено, что окончательная структура, образующаяся в результате ВТМО, является следствием эволюции структурных и фазовых превращений, протекающих в процессе накопления деформации, например, при дробной прокатке с непрерывно понижающейся температурой.

В данном разделе рассматриваются результаты исследований влияния различных температурно-деформационно-временных параметров ТМО на структуру, фазовый состав, механические, коррозионные и коррозионно-механические свойства аустенитных и аустенитно-ферритных сталей различного легирования, положенных в основу разработки промышленных технологий получения УМЗ проката.

Особое внимание с привлечением количественного подхода уделено рассмотрению с позиций современной физики больших пластических деформаций и упрочнения эволюции тонкой структуры при прокатке с различной степенью и дробностью деформации в неизотермических условиях.

Рассмотрим экспериментальные данные по кинетике разупрочнения сталей типа 08X18H10T с различной исходной структурой. Формирование структуры производили путем применения как обыч-

ной термообработки (ОТО): закалки с 1100 °С, так и с помощью ВТМО по различным режимам (см. табл. 4.1).

Таблица 4.1

**Механические свойства и параметры структуры стали
08Х18Н10Т после ВТМО с различными температурой прокатки
(Т_{пр}), скоростью деформации (ε) и длительностью последеформа-
ционной выдержки (τ) и после ОТО**

№ реж.	Т _{пр}	ε̇	τ	σ _{0,2}	σ _в	δ	ψ	D	ρ	Δг	Δf
	°С	с ⁻¹	с	МПа	МПа	%	%	мкм	см ⁻²	%	%
1	1050	2,5	4	285	574	54,9	74,9	30	10 ¹⁰	80	10
2	1050	5,0	20	237	550	58,4	76,6	22	5х10 ⁹	90	-
3	950	5,0	4	399	592	50,6	75,2	39	2х10 ¹⁰	50	40
4	950	2,5	20	345	573	53,1	75,2	41	1,8х10 ¹⁰	40	30
5	ОТО 1100 °С 20 мин, вода			425	529	60,0	76,3	45	5х10 ⁸	-	-

Примечания: 1) Режимы 1 – 4 соответствуют ВТМО; 2) ε = 50 % = const; 3) скорость деформации при испытании на растяжение по ГОСТ 1497 – 73 составляла ~ 10⁻³ с⁻¹.

ВТМО полосового проката осуществляли в условиях промышленного стана ДУО – 400 на заготовках с исходным сечением 60х60 мм. Перед прокаткой их нагревали в электропечи до температуры 1100 °С с последующей выдержкой 4 ч, затем после подстуживания до заданных температур проводили деформирование. Прокатанные заготовки после регламентированной выдержки интенсивно охлаждали в воде.

Исходное строение стали, подвергнутой обычной термообработке, представляет собой полиэдрическую структуру, идентичную ранее описанной со сравнительно малой плотностью дислокаций порядка 5-6х10⁸ см⁻². Довольно часто встречаются карбиды типа TiC с размерами 1-10 мкм и располагаются они преимущественно по гра-

ницам зерен. Мелкодисперсных карбидов не обнаружено, отсутствуют также и другие, кроме описанных, дефекты структуры.

ВТМО вносит существенные изменения в структуру стали. Характерными признаками являются: наличие фрагментированных и рекристаллизованных участков структуры, отсутствие крупных выделений типа MeC , но имеются мелкодисперсные карбиды, выделившиеся либо в процессе пластической деформации, либо в последеформационный до закалки период. Соотношение между этими участками структуры определяется режимом обработки. Так, с повышением температуры и степени обжатия возрастает доля рекристаллизованных зерен. Соответственно падает плотность индивидуальных дислокаций до $1 - 5 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$ по сравнению с нерекристаллизованными участками структуры, где плотность дислокаций составляет $1 - 2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Средний размер зерен уменьшается до 20-30 мкм, в то время как размер фрагментов $\sim 0,5$ мкм, что свидетельствует о формировании УМЗ структуры. Следует отметить, что при реализации ВТМО с деформацией за 5 проходов доля фрагментированной структуры с углами разориентации от средне- до высокоугловых достигает 80-90 %, следовательно, основная структурная мода соответствует УМЗ состоянию с соответствующим упрочняющим влиянием на механические и функциональные свойства. ВТМО по режимам 1, 2 (см. табл. 4.1) приводит к получению на 80-90 % рекристаллизованной структуры. Соответственно доля фрагментированной структуры выше в случае деформирования при более низкой температуре (см. реж. №№ 3, 4, табл. 4.1). При этом и плотность дислокаций в данных участках структуры выше и составляет примерно $1,8 - 2,0 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Кроме того, фрагментированная часть структуры, в которой имеются границы с большеугловой разориентацией, содержит мелкодисперсные (порядка 10-30 нм) выделения карбидов, располагающихся как по границам субзерен, так и внутри них, что характеризует такую структуру как УМЗ.

На рис. 4.2 приведена зависимость прочностных и пластических характеристик стали 08X18H10T от температуры кратковременных испытаний, скорость деформации при испытаниях составляла 10^{-2} с^{-1} . Анализ кинетики разупрочнения по мере увеличения температуры испытания до $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ проводили по изменению относительного разупрочнения. В качестве критерия разупрочнения была выбрана величина

$$\gamma = \frac{\sigma_{0,2}^{20} - \sigma_{0,2}^{T_{исп}}}{\sigma_{0,2}^{20}} \times 100\% , \quad (4.1)$$

где $\sigma_{0,2}^{20}$ – предел текучести при температуре испытания $+ 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$,

$\sigma_{0,2}^{T_{исп}}$ – предел текучести при заданной температуре испытания.

Из рис. 4.2 видно, что наибольшей устойчивостью против высокотемпературного разупрочнения обладают образцы, подвергнутые ВТМО, и в наибольшей степени разупрочняются образцы, подвергнутые обычной термообработке. Скорость разупрочнения, о которой можно судить по углу наклона кривых (см. рис.4.2) более всего отличается в интервале температур до $300\text{-}350 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Так сталь, подвергнутая ОТО, при температуре испытания $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ разупрочняется на 40% , в то время как после ВТМО по различным режимам – от ~ 8 до $\sim 25 \%$, что определяется различным структурным состоянием. Очевидно, что большей устойчивостью против разупрочнения обладают структура полигонального типа, меньшей фрагментированная и наименьшей - рекристаллизованная.

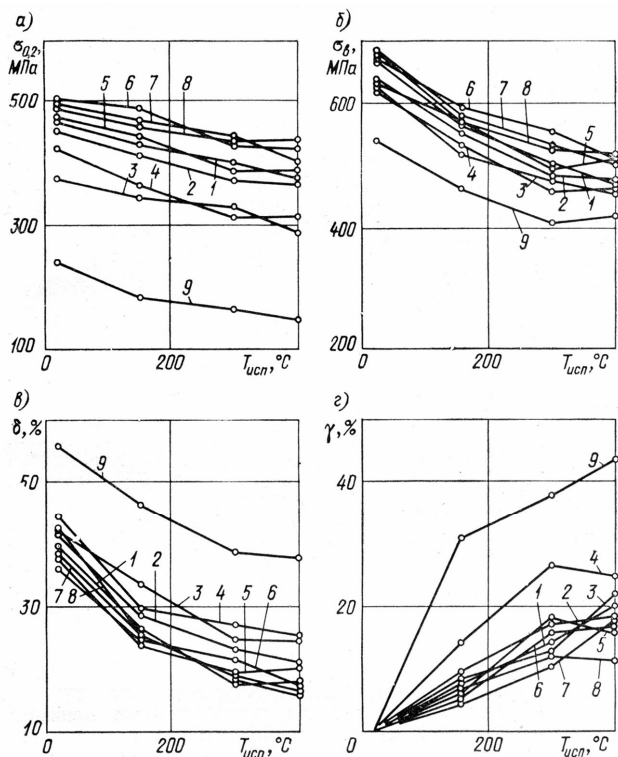


Рис. 4.2. Изменение механических свойств и относительного разупрочнения стали 08X18N10T, обработанной по восьми режимам ВТМО и после обычной термообработки (ОТО) с ростом температуры испытания

Следует учесть, что для металла, подвергнутого ВТМО, наряду с плотностью дислокаций, дополнительный вклад в сопротивление деформации вносят субграницы, образованные в результате воздействия высокотемпературной пластической деформации, и зубчатость («фасетирование») границ зерен. Появление дислокационных ансамблей типа фрагментов и ячеек вносит дополнительный вклад в сопротивление пластической деформации, а главное, субграницы препятствуют распространению трещины, являясь, например, в случае малоуг-

168

ловых границ - полупроницаемыми барьерами для движущихся дислокаций. Эффективность упрочняющего воздействия этих субграниц определяется углами разориентации между граничащими фрагментами и их размером.

Большеугловые границы, которые в основном образовались в результате ВТМО по вышеописанным режимам, при высоких температурах ($\geq T_{\text{рек}}^{\text{н}}$) действуют менее эффективно, чем малоугловые, и в области температур, близких в 800°C происходит миграция по механизму Бейли-Хирша. В результате уровень прочности постепенно с повышением температуры уменьшается до уровня прочности металла, подвергнутого обычной термообработке. При последующем повышении температуры испытания уровень прочности термомеханически упрочненной стали понижается более интенсивно, чем у стали, подвергнутой обычной термообработке. Это обстоятельство согласуется с представлениями о том, что при температурах выше порога рекристаллизации субструктурное упрочнение становится неэффективным.

Экспериментальные данные подтверждают это. Действительно, в интервале температур до 350°C границы фрагментов, имеющие преимущественно средне- ($8 - 10^{\circ}$) и большеугловую разориентировку, обеспечивают сохранение прироста прочности в термомеханически упрочненном металле. Дальнейшее повышение температуры испытания приводит вследствие большей по сравнению с ОТО напряженностью структуры к ускорению разупрочнения при разрушении этих границ за счет ускорения релаксационных процессов.

Таким образом, установлено, что температурный интервал устойчивости субструктурного упрочнения, возникающего в результате ВТМО аустенитных сталей, определяется главным образом углами разориентации между областями субструктуры. В интервале температур испытаний до $300-400^{\circ}\text{C}$ высокой устойчивостью против разупрочнения обладают стали, имеющие средне- и большеугловую разориентацию. Для температур испытаний до 800°C преимущество в

стойкости против разупрочнения имеют стали, в структуре которых преобладает мало- и среднеугловая разориентировка микрообластей.

Рассмотрим особенности структурных и фазовых превращений *двухфазных аустенитно-ферритных сталей* при горячей деформации с термомеханическим упрочнением и их взаимосвязь с механическими свойствами.

Двухфазные коррозионностойкие стали аустенитного класса отличаются от однофазных аустенитных сталей повышенным пределом текучести, лучшей свариваемостью при хорошей коррозионной стойкости в агрессивных средах и повышенном сопротивлении межкристаллитной коррозии и коррозии под напряжением и в ряде случаев пониженным содержанием никеля (сталь типа 12Х21Н5Т).

Двухфазные стали являются сложными многокомпонентными сплавами. В процессе термической обработки, обработки давлением при различных температурах в них протекают разнообразные фазовые превращения: изменение количества δ – феррита и аустенита, сопровождающееся перераспределением легирующих элементов между этими фазами, распад δ – феррита с образованием вторичного аустенита и σ – фазы; выделение карбидов и нитридов; расслоение высокохромистого феррита (475-градусная хрупкость); выделение интерметаллидных фаз и т. д.

Количество новых марок двухфазных коррозионностойких сталей с каждым годом растет. В то же время данных по влиянию горячей пластической деформации в режимах ВТМО на особенности структурных и фазовых превращений и механическое поведение аустенитно-ферритных сталей крайне мало. Это затрудняет разработку научно обоснованной технологии термомеханической обработки.

Рассмотрим особенности структурных и фазовых превращений при изменении важнейших термомеханических параметров аустенитно-ферритной стали типа 08Х18Н12ТФ.

Изучали структурные превращения в стали, продеформированной в интервале 800 – 1100 °С. Металлографический анализ свиде-

тельствует о существенной зависимости структуры от температуры деформации. Структура стали 08X18H12ТФ после деформации при 800 °С характеризуется большим количеством избыточных карбонитридов, не растворившихся при нагреве и выделившихся в процессе пластической деформации преимущественно по границам δ -феррита (рис. 4.3). Кроме того, характерной особенностью микроструктуры образцов, деформированных при этой температуре, является присутствие σ -фазы (см. рис. 4.3), которая в совокупности с выделением карбидов и карбонитридов приводит к охрупчиванию стали.

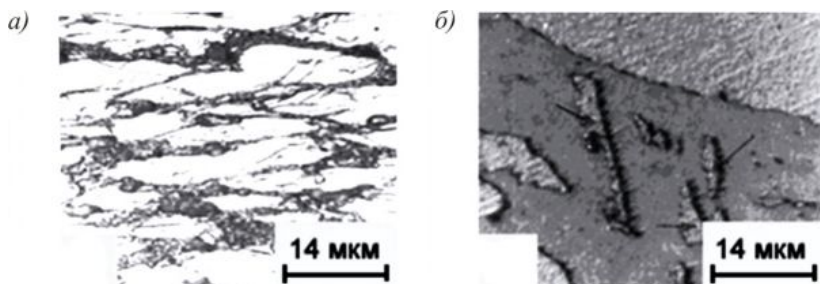


Рис. 4.3. Микроструктура стали 08X18H12ТФ после ВТМО при температурах деформации 800 °С (а) и 1100 °С (б)

Механизм упрочнения в случае деформации при высоких, порядка 1000–1100 °С, температурах носит несколько иной характер. По мере увеличения температуры происходит постепенное растворение карбонитридной фазы, чего не наблюдается в аустенитной стали типа Х18Н10Т, отсутствует σ -фаза. Общим с аустенитными сталями является появление полос скольжения внутри зерен, что свидетельствует о развитии внутризеренной деформации, формирование зубчатости на границах γ/δ и δ/γ' фаз. Последнее обстоятельство выражено здесь более заметно, чем в аустенитной стали, причем амплитуда и период зубчатости больше.

Дефектная структура стали после ВТМО имеет существенные отличия от структуры стали, подвергнутой обычной закалке. Так в

γ -фазе сформировалась фрагментированная структура с большеугловыми границами, расстояния между которыми, как правило, не превышают 0,4–1 мкм (рис. 4.4, а). Встречаются двойники деформации шириной 10–50 нм. В этом состоянии полностью отсутствуют крупные карбиды, зато имеются мелкодисперсные карбиды с размерами 7–20 нм, равномерно распределенные по зерну с плотностью $2 - 3 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ (рис. 4.4, б).

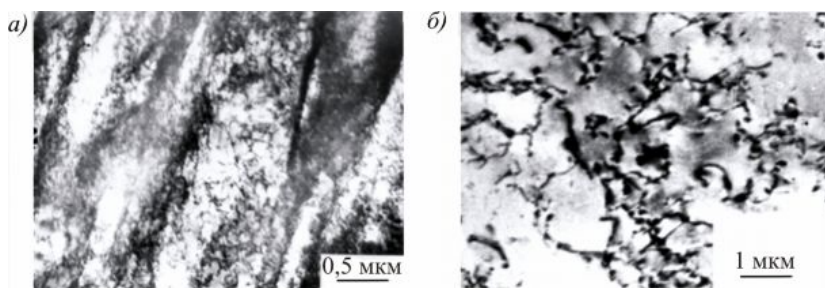


Рис. 4.4. Структура γ -фазы стали 08X18N12ТФ после ВТМО

Структура δ -феррита претерпевает еще более существенные изменения, здесь также появились мощные большеугловые границы разделяющие фрагменты размерами 0,5–2 мкм.

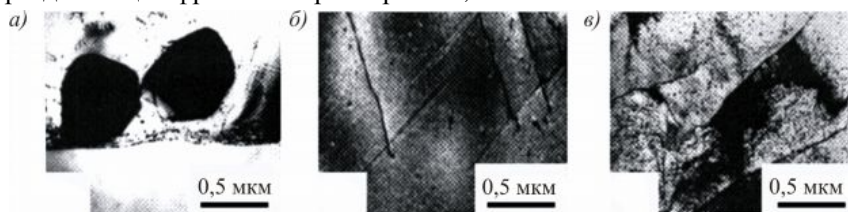


Рис. 4.5. Тонкая структура δ -феррита стали 08X18N12ТФ после обычной закалки (а, б) и ВТМО (в)

Химический состав карбонитридов (табл. 4.2) показывает, что при их растворении в твердый раствор переходит значительное количество атомов эффективных карбидообразователей (титана, ванадия), которые в процессе охлаждения снова образуют специальные карби-

ды или карбонитриды. Действительно, как показал трансмиссионный электро-микроскопический анализ, в δ -феррите после ВТМО наблюдали много мелкодисперсных карбидов типа M_7C_3 размерами 15–50 нм с плотностью 10^{15} см^{-3} , которых практически не наблюдали в исходном недеформированном состоянии (рис. 4.5, б, в).

Таблица 4.2

**Химический состав различных фаз стали 08X18H12ТФ
после ВТМО и обычной закалки**

Вид обработки	Фаза	Содержание элементов в вес. %					
		Ti	V	Cr	Fe	Ni	(C+N)
ВТМО с $T_{\text{деф}}=850-$	γ	0,9	1,0	17,5	66,8	14,5	
	δ	0,9	1,5	23,2	65,0	8,7	
	Ti(C,N)	75,1	2,3	1,4	3,0	0,1	18,1
ВТМО с $T_{\text{деф}}=1050-$	γ	0,9	1,0	17,6	65,7	14,8	
	δ	0,9	1,5	23,0	65,2	8,7	
	Ti(C,N)	74,9	2,1	1,9	3,7	0,1	17,3
Обычная закалка с $T_{\text{зак}}=1100 \text{ }^\circ\text{C}$	γ	0,8	1,0	18,7	65,2	13,0	
	δ	0,8	1,4	24,7	62,9	7,9	
	Ti(C,N)	75,1	2,8	1,8	3,7	0,1	16,5

Вышеописанные структурные превращения и закономерности их изменения хорошо коррелируют с механическими свойствами и сопротивлением деформации. В зависимости от стадии эволюции структуры - от дислокационного наклепа до динамической рекристаллизации, а также от степени развития процессов распада твердого раствора изменяются значения сопротивления деформации и прочность получаемой заготовки. Как и в случае однофазной аустенитной стали 08X18H10Т увеличение дробности деформации и снижение ее температуры сопровождается диспергированием структуры вплоть до УМЗ состояния, что обуславливает увеличение сопротивления деформации и предела текучести (см. рис. 4.6, табл. 4.3). Следует отметить, однако, что в случае двухфазной стали это приращение более существенно, чем у стали 08X18H10Т.

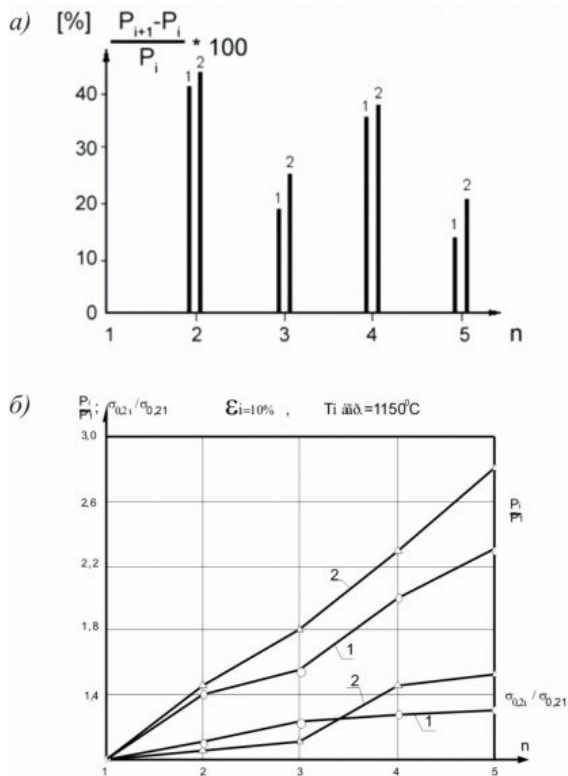


Рис. 4.6. Зависимость давления прокатки P_i/P_1 и предела текучести $\sigma_{0,2i}/\sigma_{0,21}$ сталей 08X18N10T (1) и 08X18N12TF (2) от числа проходов (а) и прирост давления прокатки в каждом последующем проходе относительно предыдущего (б)

Для сравнительной оценки изменения давления прокатки и предела текучести сталей построены зависимости P_i/P_1 ; $\sigma_{0,2i}/\sigma_{0,21}$ и $\frac{P_{i+1} - P_i}{P_i}$ от числа проходов (рис. 4.6), где P_1 – давление прокатки в первом проходе; P_i – давление прокатки в i -том проходе; $\sigma_{0,21}$ и $\sigma_{0,2i}$ – предел текучести стали при прокатке с ВТМО за один проход и i -проходов.

Данные проведенных исследований показывают, что давление прокатки в пятом проходе выше, чем в первом у стали 08X18N10T в ~ 2,2 раза, а у стали 08X18N10TF в ~ 3 раза при примерно одинаковом в ~ 1,3 раза приросте предела текучести.

Полученные результаты хорошо объясняются появлением большого количества мелкодисперсных (15–50 нм) карбидов в δ -феррите. При этом прирост упрочнения за счет дисперсионного твердения δ -фазы существенно превалирует над некоторым дислокационным разупрочнением.

Таблица 4.3

Механические свойства сталей 08X18N10T и 08X18N10TF после ВТМО с различной температурой деформации

$T_{\text{деф}}$ °C	$\sigma_{0,2}$ МПа	σ_b МПа	δ %	ψ %	НВ
1150	442/342	588/577	35,1/52,4	72,6/76,0	179/
1050	446/358	590/591	35,8/49,1	73,2/74,9	179/187
950	474/404	608/598	31,9/47,2	73,2/74,9	187/187
850	577/426	683/605	24,3/44,4	71,5/74,3	207/187

Примечание: В числителе приведены данные для стали 08X18N10TF, в знаменателе - для стали 08X18N10T.

Изменение температуры деформирования при однократном обжатии на ~ 15 % в диапазоне 1050-850 °C привело качественно к тем же результатам, что и при дробной деформации. С понижением температуры деформирования возрастает давление прокатки и предел текучести.

Необходимо отметить, что при температурах деформирования ниже 900 °C двухфазная сталь упрочняется более интенсивно и в большей степени, нежели сталь 08X18N10T, увеличивает сопротивление деформированию. Такой характер кривых связан с различным поведением γ и δ -составляющих двухфазной стали при горячей пластической деформации. При температурах 900-1150 °C большинство

карбидообразующих элементов Cr, Ti, V растворено в твердом растворе γ и δ – фаз. При подстуживании до более низких температур наряду с уменьшением развития процессов динамического возврата и рекристаллизации интенсифицируется процесс выделения карбидов и, в первую очередь, в δ – феррите, имеющем меньшую растворимость углерода, чем в аустените. Упрочнение за счет дисперсионного твердения δ -феррита превалирует над дислокационным упрочнением, что подтверждается данными по твердости (табл. 4.3).

4.3. Высокотемпературная термомеханическая обработка конструкционных феррито-перлитных сталей

Анализ отечественной и зарубежной литературы свидетельствует о возрастающем интересе к применению ТМО конструкционных сталей. Исследуются способы ТМО углеродистых, мало- и высоколегированных сталей. Исследования ведутся во многих отраслях промышленности, где ожидается значительный эффект от применения ТМО. Интерес к ТМО обусловлен еще и тем, что зачастую нельзя улучшить механические свойства стали другими способами.

Из углеродистых сталей ТМО подвергают, как правило, средне- и высокоуглеродистые стали во избежание разупрочнения, связанного с быстрой рекристаллизацией, происходящей в малоуглеродистой стали. В силу возможности повышения прочности или пластичности целесообразна ТМО малолегированных сталей, особенно при очень жестких требованиях к прочности изделия при минимальной его массе. В ряде случаев предпочтительна комбинированная термомеханическая обработка, при которой используют преимущество ВТМО для достижения высокой прочности при сохранении приемлемого уровня пластичности и вязкости вследствие ВТМО. В результате исследований ТМО инструментальных сталей были повышены их прочность, пластичность, упругость, стойкость при резании. Пружинные, шарикоподшипниковые и рельсовые стали (т. е. специальные стали) начали подвергать ВТМО после длительных лабораторных и промышлен-

ных исследований. ВТМО этих сталей упростило технологию их обработки, значительно усовершенствована технология производства специальных, в частности, пружинных сталей.

В настоящее время ТМО применяют или намечают применять при изготовлении прокатных валков, труб, валов-осей, проволоки, роликов, поршней нефтяных насосов, деталей бурильного оборудования, турбинных лопаток и деформирующего инструмента, плоских и витых пружин, рессор автомашин, шарикоподшипников и т. д.

Одной из наиболее перспективных областей применения ТМО является термомеханическое упрочнение рессорно-пружинных сталей. Это обстоятельство объясняется двумя причинами. Во-первых, содержание углерода ($C = 0,50 - 0,70 \%$) в сталях, применяемых для изготовления рессор и пружин, является наиболее оптимальным для ТМО. Повышение пластичности сталей в высокопрочном состоянии в результате ТМО особенно важно для рессорно-пружинных сталей. Во-вторых, профиль проката для рессор и пружин (полоса, круг) является наиболее приемлемым для ТМО в промышленных условиях без существенных изменений технологии и действующего оборудования.

Одни из первых партий проката с ВТМО были получены в условиях Волгоградского металлургического завода «Красный Октябрь» на установке, описанной в работе. Исследовали три режима обработки: ВТМО непосредственно после закалки на металлургическом заводе (прямая ВТМО); обработка на «исследование», предусматривающая отпуск стали, подвергнутой ВТМО, при 600°C , затем проведение закалки и окончательного отпуска, причем закалка производилась от стандартной температуры в условиях медленного нагрева (печного); контрольный режим, предусматривающий печную закалку с отпуском стали (обычная термообработка - ОТО), подвергнутой обычной горячей прокатке и отжигу при 900°C в течение 4-х часов. Исследовали сталь 60С2, а также эту сталь с добавками 0,26 % ванадия, 0,2 % ниобия и 0,18 % циркония, выплавленные в 5-тонной дуговой печи. Из

полученных результатов следует, что прямая ВТМО, обеспечивающая получение фрагментированной УМЗ субструктуры в горячедеформированном аустените, наследующейся в образующемся при последовательном охлаждении мартенсите, приводит к заметному повышению прочностных свойств всех исследованных сталей. В зависимости от микролегирования и температуры отпуска прирост предела текучести и временного сопротивления, измеренных при испытании на одноосное растяжение, составил 200-300 МПа. При этом пластические свойства всех исследуемых сталей, подвергнутых ВТМО, по крайней мере, не ниже, чем у сталей, подвергнутых ОТО. Более того, пластические свойства сталей, подвергнутых ВТМО, при отпуске на 400 °С выше, чем у сталей после закалки и отпуска на 450-550 °С. То есть, возможность применения отпуска при 400 °С для термомеханически упрочненных сталей позволяет использовать большой запас их прочности. Интервал температур отпуска 400-450 °С обеспечивает наилучшее сочетание упругих свойств, поэтому именно такую температуру рекомендуют при изготовлении рессор и пружин. Сталь с ванадием после ВТМО и отпуска при 400 °С имеет уровень прочности 2200 МПа, а $\sigma_T = 2100$ МПа против 1950 и 1900 МПа соответственно для контрольных образцов.

Значительное влияние на формирование УМЗ структуры и сохранение эффекта упрочнения оказывает легирование стали карбидообразующими элементами. Так, механические свойства стали 60С2 без легирующих элементов после обработки на «наследование» мало отличаются от стали, обработанной по контрольному режиму в условиях печного нагрева. Микролегирование стали ванадием, ниобием и цирконием позволяет сохранить эффект ТМО при повторных нагревах в аустенитную область, причем влияние их на сохранение эффекта термомеханического упрочнения практически одинаково. Свойства сталей после обработки на «наследование» оказываются все же несколько ниже, чем при «прямой» ВТМО. Поэтому большое значение

имеют исследования, направленные на разработку технологии изготовления деталей с использованием «прямой» ВТМО.

Низколегированные феррито-перлитные малоуглеродистые дешевые стали используют, не подвергая их термической обработке. Прочность их можно повысить, увеличив содержание углерода или легирующих добавок. Однако вязкость стали и пластичность при этом уменьшаются. Известно, что одновременно повышается прочность и вязкость стали при измельчении зерна, а такую структуру можно получить при заданной скорости охлаждения с температур аустенизации в области распада, где образуются феррит и перлит. В результате увеличения скорости охлаждения с 1 до 35 °С/с зерно значительно уменьшается. Дополнительно уменьшить конечную величину зерна можно, уменьшив исходное аустенитное зерно. Применение ТМО позволяет получить УМЗ микроструктуру. Рекристаллизация и особенно рост зерен аустенита при таком быстром охлаждении подавляется. В результате получают металл с очень мелким вплоть до УМЗ состояния аустенитным зерном. При последующем превращении структура представляет собой смесь мелкозернистого феррита и перлита. Предел текучести возрастает с 343 (ОТО) до 420 МПа (ТИО), временное сопротивление с 411 до 511 МПа, при этом относительное удлинение падает с 30 до 25 %. Температура вязко-хрупкого перехода по результатам испытаний на образцах Шарпи снижается с – 6 до – 34 °С. Этот вариант ТМО является по существу контролируемой прокаткой, поскольку продуктами распада являются феррит и перлит, а не мартенсит. Полосы из такого металла легко свертываются в рулон, нарезаются, свариваются, отличаются хорошей штампуемостью. Основными изделиями из полосовой высокопрочной низколегированной стали являются различные резервуары и трубопроводы.

По данным различных исследований, посвященных исследованию влияния ТМО на структуру и свойства конструкционных феррито-перлитных сталей, установлено, что определяющим фактором для достижения высокого комплекса механических и эксплуатационных

свойств является формирование при пластической деформации УМЗ фрагментированной субструктуры и реализация эффекта наследования и комбинации термопластического воздействия.

5. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ОЦЕНКИ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

5.1. Общая классификация методов

К настоящему времени существует достаточно много методов исследования структуры металлов. Еще в конце 19 века был создан первый металлографический микроскоп. Использование в дальнейшем более точных оптических систем, соответствующего освещения и вспомогательного оборудования для темнопольного освещения, фазового контраста, интерференционного контраста, поляризации и других дополнительных средств, позволяющих выявить дополнительные детали изображения, дало возможность улучшить этот микроскоп. Однако сам принцип оптического микроскопа (длина волны видимого света) ограничивает его разрешающую способность приблизительно 200 нм.

Ультрафиолетовый микроскоп, изобретенный в 1926 году, обладал разрешающей возможностью в 100 нм. Этот микроскоп был довольно успешно использован в биологии, однако в металлографии его широко не применяли из-за отсутствия объективных линз, пригодных для отраженного света. Что касается рентгеновских лучей, то если бы можно было найти преломляющую среду, способную фокусировать рентгеновские пучки, то были бы сконструированы микроскопы с разрешающей способностью 0,05 нм.

Бурное развитие теоретической физики привело к представлениям о волновой природе электронов. Уже было известно, что излучение обладает как волновыми, так и корпускулярными свойствами.

Оставалось продемонстрировать сначала теоретически, а затем экспериментально, что это относится также и к частицам.

Впервые эта новая концепция была предложена Луи де-Бройлем. Она проложила путь для электронной микроскопии, в которой применение пучка электронов позволило достигнуть весьма больших увеличений.

В электронных микроскопах, созданных на основе тех же принципов, что и оптические микроскопы для прозрачных объектов используются электроны, ускоренные напряжением порядка от 30 до 400 кВ. Средняя длина волны составляет 0,007-0,003 нм, она в 100000 раз меньше, чем средняя длина волны видимого света. Однако сферические аберрации, возникающие наряду с другими ошибками линз из-за дефектов их полюсных наконечников, ограничивают апертуру пучка и, следовательно, разрешающую способность электронных микроскопов.

В настоящее время большинство микроскопов имеют разрешающую способность 5 нм, однако уже появились прецизионные приборы, обладающие разрешением меньше 1 нм.

Вначале разрешающая способность при исследовании металлов была ограничена из-за использования реплик и обычно не превосходила 15 – 20 нм. Использование металлических тонких фольг на просвет значительно расширило область использования и понизило нижнюю границу разрешения до нескольких нм.

Имеются и другие типы электронных микроскопов: работающие как оптические микроскопы, на отражение; использующие электроны, испускаемые самим объектом, или пучок ионизированных частиц; сканирующие поверхность образца при помощи электронного зонда. Все эти приборы дают или видимое изображение поверхности на просветных или флуоресцентных экранах, или скрытое изображение на фотографических эмульсиях.

Идеальный метод анализа ультрадисперсных частиц должен обеспечивать:

- варьирование глубины анализа от одного до нескольких меж-атомных расстояний;
- идентификацию химических элементов, изотопов, химических соединений;
- высокую чувствительность;
- высокую разрешающую способность;
- одинаковую чувствительность ко всем изучаемым элементам;
- возможность использования метода для поверхностей различных типов;
- сведение к минимуму возмущения структуры и состава поверхности при анализе.

Однако к настоящему моменту не существует метода, который удовлетворял бы всем перечисленным требованиям. К наиболее удовлетворительным методам анализа поверхности частиц относят масс-спектрометрию вторичной ионной эмиссии, оже-электронную спектроскопию и фотоэлектронную спектроскопию. Подавляющее большинство методов исследования микроструктуры относится к активным, т. е. использует информацию, полученную в результате взаимодействия некоторого внешнего излучения или воздействия с образцом.

5.2. Электронная микроскопия

Разрешающая способность оптических микроскопов, в соответствии с основным правилом оптической техники Рэля, определяется длиной волны света, используемого для освещения. Поскольку самые короткие длины волн диапазона соответствуют примерно 400 нм, разрешающая способность оптических микроскопов принципиально ограничена половиной этой величины, т. е. составляет, как было упомянуто выше, около 200 нм. Единственным выходом из возникшей ситуации стало создание приборов, в которых используются волновые излучения с меньшей длиной волны, т. е. излучения не световой природы.

В квантовой механике электрон может рассматриваться в качестве волны, на которую, в свою очередь, можно воздействовать электрическими или магнитными линзами (в полной аналогии с законами привычной геометрической оптики). На этом основан принцип действия электронных микроскопов, позволяющих значительно расширить возможность исследования вещества на микроскопическом уровне (за счет увеличения разрешающей способности на порядки). В электронном микроскопе вместо света используются сами электроны, представляющие собой в данной ситуации излучение со значительно более короткой длиной волны. В таких устройствах вместо стеклянных линз применяются электронные линзы. Электронные пучки не могут распространяться без рассеяния в газовых средах, поэтому внутри электронного микроскопа, вдоль всей траектории электронов, должен поддерживаться высокий вакуум.

Наблюдение ультрадисперсных частиц с помощью электронного микроскопа применяется в практике физических исследований уже достаточно давно [66]. Изучение частиц размером более 1 нм не представляет затруднений для электронно-микроскопических исследований с применением обычной техники эксперимента при условии, что преодолены трудности подготовки образцов. Однако, при наблюдении предельно малых частиц размером около 1 нм возникают трудности при обнаружении их на электронных микрофотографиях: изображения частиц, представляющих собой точечные объекты размером в несколько нанометров, воспринимаются как собственная зернистость угольной пленки-подложки, препятствуя тем самым распознаванию тонких деталей изображения исследуемых частиц. Поскольку такого рода зернистость наблюдается почти для всех реальных аморфных структур, в практике электронно-микроскопических наблюдений ультрадисперсных частиц в качестве подложек используют аморфные пленки весьма малой толщины либо подложки кристаллического строения. Весьма важным фактором, влияющим на выбор параметров

электронного пучка при наблюдениях, является прочность фиксации исследуемых частиц на подложках.

Прочная фиксация частиц на подложке необходима для устранения их миграционной подвижности, что особенно существенно для высокоразрешающей электронной микроскопии

Характер изображения столь тонких объектов тесно связан с фазовым контрастом, существенно зависящим, в свою очередь, от расфокусировки, поэтому расшифровку изображений осуществляют, используя серию микрофотографий, полученных при различной дефокусировке.

При подготовке образцов для электронно-микроскопических исследований методом одновременного испарения и конденсации частиц исследуемого металла и материала подложки можно получить изображение единичных атомов в малых частицах. Трактовка электронно-микроскопических изображений пространственного расположения частиц размером менее 1 нм представляет известные трудности из-за перекрытия изображений атомов при проектировании их на экран микроскопа.

Электронные микроскопы разделяются на два больших класса по методике применения: просвечивающие электронные микроскопы (ПЭМ) и растровые (сканирующие) (РЭМ). Основное различие между ними заключается в том, что в ПЭМ электронный пучок пропускается через очень тонкие слои исследуемого вещества, с толщиной менее 1 мкм (как бы "просвечивая" эти слои насквозь), а в сканирующих микроскопах электронный пучок последовательно отражается от маленьких участков поверхности. Структура поверхности и ее характерные особенности могут быть определены при этом регистрацией отраженных электронов или вторичных электронов, возникающих при взаимодействии пучка с поверхностью.

5.2.1. Просвечивающая электронная микроскопия

Современный просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) является одним из наиболее дорогостоящих типов научного оборудования. Несмотря на такую низкую производительность, просвечивающая электронная микроскопия является наиболее эффективным и многогранным методом структурных исследований материалов [67].

Общий вид просвечивающего электронного микроскопа и схема его устройства представлены на рис. 5.1, *а*, *б*.

Принцип действия ПЭМ заключается в следующем. Тонкоплёночный объект просвечивается пучком электронов. Электроны разгоняются в электронной пушке с собирающими конденсорными линзами с помощью ускоряющего напряжения 50-200 кВ, роль анода играет сам образец, отклоненные атомами объекта на малые углы и прошедшие сквозь него с небольшими энергетическими потерями, попадают в систему магнитных линз, которые формируют на люминесцентном экране светлорольное изображение внутренней структуры. Структура при светлорольном изображении отображается на экране электроннолучевой трубки (ЭЛТ) темными линиями и пятнами на светлом фоне.

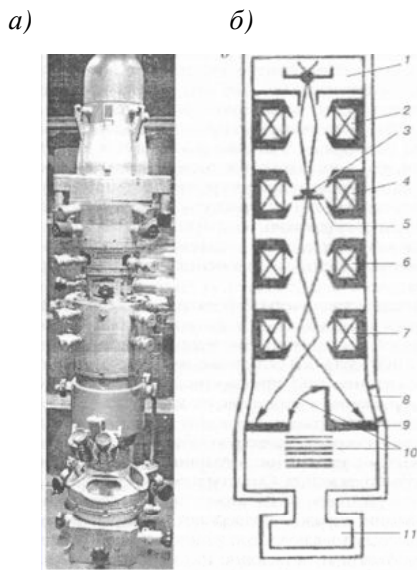


Рис. 5.1. Общий вид просвечивающего электронного микроскопа (а) и схема его устройства (б):

- 1 – электронная пушка; 2 – конденсор; 3 – образец;
 4,5 – объектив и его диафрагма; 6, 7 – промежуточная и проекционная
 линзы; 8 – смотровое окно; 9 – люминесцентный экран;
 10 – фотокамера с затвором; 11 – вакуумная система

Длина волны электронов исследовательского пучка в ПЭМ в сотни тысяч раз короче световых волн. Это означает, что разрешающая способность ПЭМ (минимальное расстояние между двумя точками микрообъекта, на котором они еще видны в микроскопе раздельно) в такое же количество раз больше, чем у оптического микроскопа. При этом удастся достичь разрешения порядка 0,1 нм, что соответствует увеличениям до нескольких сотен тысяч, а иногда и миллионов раз.

Наконец, химический анализ проводят с помощью рентгеноспектрального анализатора с дисперсией по энергиям (2) и спектроскопии потерь энергии (7) [68].

Средний размер нанокристаллитов обычно определяют или из полуширины дифракционных линий на рентгенограмме по формуле

Дебая–Шеррера $D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$, или по методу темнопольных (ТП)

изображений. Однако первый метод, особенно в случае наноструктур, может приводить к значительным погрешностям вследствие эффекта уширения дифракционных максимумов и их сложной формы. Это связано с вкладом целого ряда факторов - суперпозиция дифракционных линий от нескольких фаз, присутствие нанокристаллитов переменного состава с различными параметрами кристаллической решетки, наличие макро- и микронапряжений. Размер нанокристаллитов, определенный по методу темнопольных изображений, хорошо подтверждается прямыми наблюдениями при проведении просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Однако следует помнить, что в случае масштаба порядка 1 нм и менее, размер кристаллитов совпадает с размером светлых областей на темнопольном изображении, соответствующих аморфному контрасту, что не позволяет однозначно интерпретировать результаты. Размер этих областей обычно составляет 0,5–1,5 нм и зависит от дефокусировки [67].

Рассеянные электроны задерживаются диафрагмами, от диаметра которых в значительной степени зависит контраст изображения. При изучении сильно рассеивающих объектов более информативны темнопольные изображения. Темнопольное изображение формируется рассеянными электронами (основной пучок электронов при этом отклоняют или экранируют) и по сравнению со светлопольным выглядит как негативное. Разрешение и информативность ПЭМ-изображений во многом определяются характеристиками объекта и способом его подготовки. При исследовании тонких пленок и срезов полимерных материалов контраст возрастает пропорционально их толщине, но одновременно снижается разрешение. Поэтому применяют очень тонкие (не более 0,01 мкм) пленки и срезы, повышая их контраст обработкой соединениями тяжелых металлов (Os, U, Pb и

др.), которые избирательно взаимодействуют с компонентами микро-структуры (химическое контрастирование). Ультратонкие срезы полимерных материалов (10–100 нм) получают с помощью ультрамикротомов (специальных приборов), а пористые и волокнистые материалы предварительно пропитывают и заливают в эпоксидные компаунды. Металлы исследуют в виде получаемой химическим или ионным травлением ультратонкой фольги. Для изучения формы и размеров микрочастиц (микрочастицы, микрокристаллы, аэрозоли, макромолекулы) их наносят в виде суспензий либо аэрозолей на пленки-подложки из форм-вара (поливинилформаль) или аморфного углерода, проницаемые для электронного луча, и контрастируют методом оттенения или негативного контрастирования.

Для анализа металлической фольги, а также толстых (1-3 мкм) срезов других материалов используют высоко- и сверхвысоковольтные ПЭМ с ускоряющими напряжениями соответственно 200–300 и 1000 – 3000 кВ. Это позволяет снизить энергетические потери электронов при просвечивании образцов и получить четкие изображения, свободные от хроматической аберрации. Хроматическая аберрация приводит к ухудшению разрешения из-за снижения скорости электронов после просвечивания объекта и усиливается с увеличением толщины объекта и уменьшением ускоряющего напряжения.

ПЭМ обеспечивает также получение дифракционных картин (электронограмм), позволяющих судить о кристаллической структуре объектов и точно измерять параметры кристаллических решеток. В сочетании с непосредственными наблюдениями кристаллических решеток в высокоразрешающих ПЭМ данный метод - одно из основных средств исследования ультратонкой структуры (субструктуры) твердого тела.

В большинстве случаев на изображении высокого разрешения наблюдается периодический полосчатый контраст, который может дать детальную информацию об ориентировке кристалла. Выявляется дислокационная структура металлического материала, по которой

можно судить о потенциальной способности материала в данном состоянии подвергаться тем или иным технологическим воздействиям (холодной или теплой пластической обработке, резанию и т. п.), выдерживать ту или иную нагрузку.

На рис. 5.2 приведена дислокационная структура высокопрочной конструкционной стали, подвергнутой различным режимам пластической и термической обработки.

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР) является мощным инструментом для определения кристаллической структуры отдельного зерна в нанокристаллических материалах. В большинстве случаев на изображении высокого разрешения наблюдается периодический полосчатый контраст, который может дать детальную информацию об ориентировке кристаллита. Современные микроскопы, работающие при ускоряющем напряжении 200–400 кВ, имеют разрешение 0,15–0,19 нм, что позволяет наблюдать двухмерный контраст от нанокристаллита, находящегося в отражающем положении.

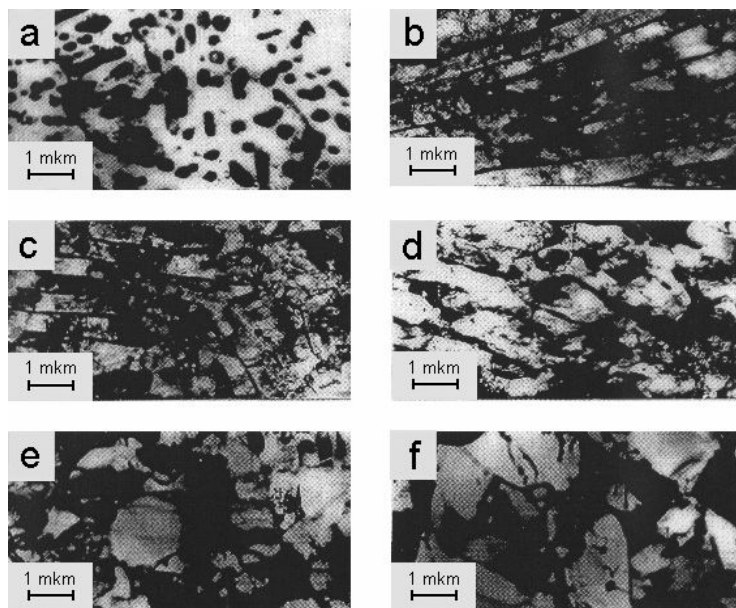


Рис. 5.2. Микроструктура стали 45ХН2МФА в отожженном состоянии (а), после холодной раскатки ($\varepsilon_{\Sigma} = 48\%$, $\varepsilon_I = 4\%$) и отжига при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b), $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (c), $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (d,e), $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (f)

Метод ПЭМ ВР позволил установить форму, структуру, число атомных слоев в боковых стенках и дефектную структуру углеродных нанотрубок. В частности, было получено изображение высокого разрешения не только одностенных углеродных нанотрубок, но и границ раздела между нанотрубками и стержнями на основе SiC и карбидов переходных металлов.

Современные микроскопы, работающие при ускоряющем напряжении 200–400 кВ, имеют разрешение 0,15–0,19 нм, что позволяет наблюдать двухмерный контраст от нанокристаллита, находящегося в отражающем положении. В комбинации с другими методами, такими, например, как термодинамические расчеты, рентгенофазовый анализ, спектроскопия энергетических потерь электронов, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР) позволяет

помимо выявления дислокационной структуры идентифицировать фазовый состав наноструктурных материалов [69].

Важным направлением ПЭМ является наблюдение роста нанокристаллитов и фазовых превращений в наночастицах на ходу. Получена серия микрофотографий высокого разрешения, показывающая эволюцию атомной структуры при скольжении двойникованной границы раздела в золоте. Использование ПЭМ ВР *in situ*, по всей вероятности, позволит получить важную дополнительную информацию о природе деформации и разрушения наноматериалов [72].

ПЭМ является идеальным инструментом для анализа дефектов. Так, при изучении структуры пленок Ti–B–N с помощью ПЭМ, отмечалось существование большого количества внутренних краевых дислокаций в кристаллитах размером 5-15 нм. [72]. При уменьшении наномасштаба дислокации внутри нанокристаллитов, как правило, не наблюдаются, хотя на границах раздела часто присутствуют дислокации несоответствия, приводящие к появлению дальнедействующих полей упругих напряжений в наноматериалах [72].

К наноматериалам относятся и многослойные покрытия с толщиной слоев от единиц до нескольких десятков нанометров. Многослойные покрытия являются новой категорией материалов, используемых для улучшения механических свойств поверхности, в первую очередь твердости и износостойкости. ПЭМ ВР на поперечных срезах позволяет получать информацию о последовательности слоев, их структуре, эпитаксиальной связи, диффузии между слоями, структуре границ раздела и дислокационной структуре [73]. Применение этого метода стало возможным главным образом благодаря прогрессу в приготовлении объектов для структурных исследований. Хотя необходимо длительное приготовление образцов с помощью специальных методов.

ПЭМ ВР на поперечных срезах также позволяет анализировать границу раздела покрытие/подложка, что дает возможность судить не

только об их кристаллографической связи, но и о механизме роста пленок.

С появлением микроскопов, оборудованных автоэлектронной эмиссионной пушкой, все большее значение приобретает метод электронной голографии. В отличие от обычного ПЭМ, при получении голографического изображения записываются как амплитуда, так и частота электронного пучка; таким образом, сохраняется полная информация об объекте [74].

ПЭМ высокого разрешения эффективно используется для анализа структуры различных материалов: металлов, сплавов, керамики, полимеров, нанотрубок, фуллеренов, наноструктурных и многослойных тонких пленок. Возможности метода значительно расширяются с использованием аналитической электронной микроскопии, объединяющей возможности получения изображения с разрешением до 1 нм и химического анализа.

Резюмируя можно отметить, что к основным достоинствам метода ПЭМ относятся [75]:

1. Высокая разрешающая способность, обусловленная очень малой длиной волн падающих электронов. Она позволяет уверенно различать детали структуры, отстоящие на десятые доли нанометра.

2. Возможность одновременно изучать морфологию и кристаллогеометрию элементов структуры с размером менее 1 нм^2 .

3. Возможность выявлять природу и оценивать основные характеристики дефектов кристаллической решетки и элементов структуры благодаря дифракционной природе контраста, формирующегося на электронномикроскопических изображениях.

4. Высокая интенсивность электронномикроскопических изображений и дифракционных картин, позволяющая оператору непосредственно в процессе эксперимента целенаправленно изменять условия получения необходимой информации.

5. Возможность наблюдать структурные изменения «in situ», т. е. непосредственно в процессе внешних воздействий (нагрев, охлаждение, деформация, облучение) в колонне электронного микроскопа.

Метод ПЭМ имеет и ряд недостатков. Наиболее существенными из них являются два: ограничение толщины объектов исследования (фольг) очень малыми величинами (порядка 1 мкм) и сложность расшифровки электронномикроскопического контраста, представляющего собой проекцию трехмерной картины рассеяния электронов по толщине фольги с учетом релятивистских и квантово-механических эффектов. Первый из недостатков ставил под сомнение соответствие между наблюдающейся структурой тонких фольг и реальной структурой массивных образцов. Второй недостаток часто приводил к заведомо упрощенной, а иногда и ошибочной трактовке электронномикроскопических изображений.

Развитие метода ПЭМ за последние десятилетия устранило (полностью или частично) эти недостатки.

5.2.2. Растровая электронная микроскопия

Растровый (сканирующий) электронный микроскоп (РЭМ) – прибор, позволяющий без особой предварительной подготовки исследовать объекты с произвольной геометрией и с разрешением на порядок лучше, чем у оптического микроскопа. В основу его работы положен телевизионный принцип развертки тонкого пучка электронов или ионов по поверхности образца. В результате взаимодействия луча с веществом в каждой точке поверхности объекта вызывается ряд физических явлений, которые регистрируются соответствующими датчиками, а сигнал от них после усиления модулирует локальную яркость кинескопа, развертка которого синхронна со смещением первичного пучка. Таким образом, каждый элемент поверхности объекта находится во взаимно однозначном соответствии с яркостью определенного места на экране. Увеличение прибора определяется соотношением амплитуд развертки луча по экрану кинескопа и на объекте. Хотя наилучшее разрешение РЭМ порядка 5-10 нм и примерно на по-

рядок хуже, чем у просвечивающего микроскопа, РЭМ имеет важные области применения и особенности, делающие его незаменимым прибором.

РЭМ позволяет непосредственно изучать массивные объекты с большими площадями поверхностей, обладающие глубиной резкости 0,6-0,8 мм, что примерно на два порядка больше, чем у других электронных микроскопов, в широком диапазоне увеличений от 10 до 50000 раз. При этом не требуется как для ПЭМ выполнения сложных и длительных операций по изготовлению специальных объектов - реплик, фольг, прозрачных для электронного луча.

Так как яркость элементарной площадки поверхности образца зависит от угла ее наклона относительно освещающего пучка света или электронов, изображение на экране микроскопа глаз автоматически интерпретирует как трехмерное (рис. 5.3). При помощи РЭМ можно визуализировать как магнитные, так и электрические микрополя, даже в случае нахождения последних под слоем окисной пленки. Анализирующий электронный зонд, к тому же, сканирующий по объекту, имеет очень малый ток, и мощность, выделяемая на элементе поверхности, недостаточна для нагрева и разрушения даже биологических образцов. Исключается возможность погрешностей вследствие деформации реплик при снятии их с объекта и под действием электронного луча [77].

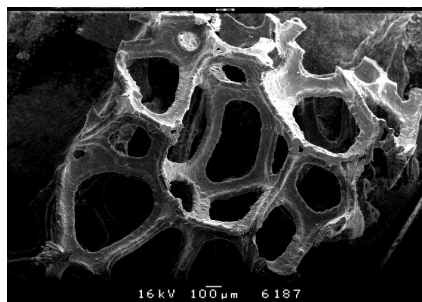


Рис. 5.3. Изображение медного катализатора, полученное при помощи РЭМ

Электроны, идущие от источника, ускоряются и фокусируются в узкий пучок на образце. Этот пучок перемещается по образцу отклоняющими катушками с током. Детекторы, расположенные выше образца, регистрируют рентгеновское излучение, вторичные и отраженные электроны (рис. 5.4). Электроны, прошедшие сквозь тонкий образец, регистрируются кольцевым детектором или, пройдя через энергетический анализатор, используются для формирования изображения на экране.

Большая разрешающая способность РЭМ при работе в режиме регистрации вторичных электронов служит причиной того, что именно он используется при изучении топографии поверхности (поверхность излома, протравленного шлифа и др.).

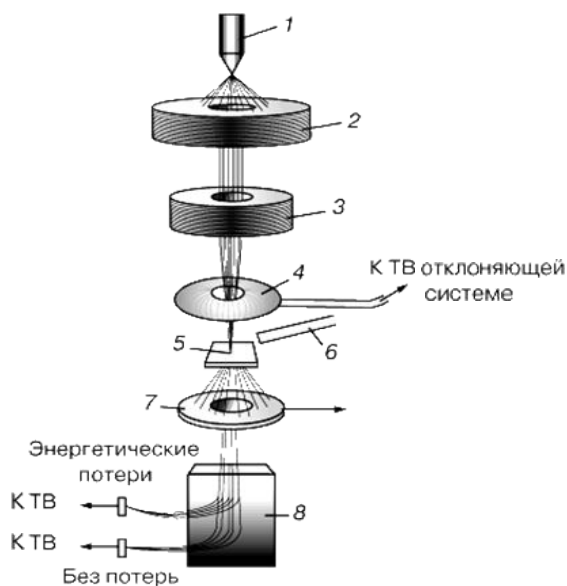


Рис. 5.4. Схема растрового электронного микроскопа

- 1 – источник электронов; 2 – ускоряющая система; 3 – магнитная линза;
 4 – отклоняющие катушки; 5 – образец; 6 – детектор отраженных электронов;
 7 – кольцевой детектор; 8 – анализатор

В отличие от других видов микроскопов РЭМ позволяет наблюдать высокопористую структуру порошковых материалов на различных технологических стадиях получения.

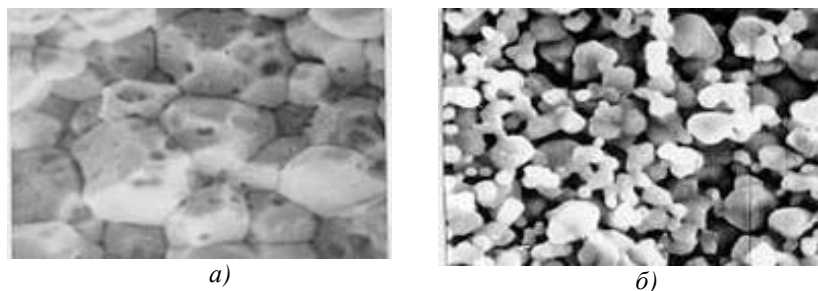


Рис. 5.5. Начальная (а) и конечная (б) стадии спекания порошка, $\times 5000$

Таким образом, метод РЭМ хорошо пригоден для получения наглядных изображений, не требующих субатомного увеличения.

Для изучения структуры поверхности посредством РЭМ к образцу предъявляется ряд требований. Прежде всего, его поверхность должна быть электропроводящей, чтобы исключить помехи за счет накопления поверхностного заряда при сканировании. Кроме того, нужно всемерно повышать отношение сигнал/шум, которое наряду с параметрами оптической системы определяет разрешение. Поэтому перед исследованием на диэлектрической поверхности путем вакуумного испарения или ионного распыления наносят тонкую (15–20 нм) однородную пленку металла с высоким коэффициентом вторичной электронной эмиссии (Au, Au – Pd, Pt – Pd).

Разрешающая способность РЭМ определяется многими факторами, зависящими как от конструкции прибора, так и от природы исследуемого объекта. Если образец электро- и теплопроводен, однороден по составу и не обладает приповерхностной пористостью, в РЭМ с вольфрамовыми электродами достигается разрешение 5–7 нм, в РЭМ с электронными пушками на полевой эмиссии – 1,0–1,5 нм [76].

5.3. Рентгеноструктурный анализ

В основе данного метода лежит явление дифракции рентгеновских лучей на трехмерной кристаллической решетке.

Любое кристаллическое вещество характеризуется определенным набором межплоскостных расстояний d с различными ориентациями плоскостей. Когда монохроматизированный рентгеновский луч с длиной волны λ падает на систему кристаллических плоскостей под углом Θ , дифракция возникает, только если пути проходимые лучами, отраженными от различных кристаллических плоскостей, различаются на целое число длин волн. Это явление описано законом Брэгга: $n\lambda = 2 d \sin\Theta$. При изменении угла Θ , условия закона Брэгга удовлетворяются поочередно для различных систем плоскостей в поликристаллическом материале, в результате чего, на дифрактограмме исследуемого вещества последовательно, с изменением угла, появляются рентгеновские рефлексы - пики (линии дифрактограммы) с явным максимумом. Координаты и высота пиков характеризуют исследуемое вещество. Эти данные передаются в программное обеспечение, где обрабатываются в зависимости от вида исследований [77].

Для получения дифрактограммы используются дифрактометры. Принципиальная схема показана на рис. 5.6. Главные компоненты дифрактометра: рентгеновская трубка и детектор размещаются на подвижном устройстве, называемом гониометром. Это система точной установки и отслеживания угла излучения по отношению к поверхности образца. Одно плечо гониометра задает угол облучения образца рентгеновской трубкой, другое определяет угол брэгговского отражения излучения от образца (детектируемый сигнал). Детектор непрерывно во время движения (при изменении угла Θ) регистрирует интенсивность рентгеновского излучения. Остальные части оптической схемы дифрактометра придают излучению такие свойства, чтобы оптимизировать его для решения тех или иных задач дифрактометрических исследований.

По положению пиков дифрактограммы определяют, какие кристаллические фазы присутствуют в образце (идентификация фаз). Идентификация достигается путем нахождения в базе данных таких же рентгеновских пиков, как на дифрактограмме исследуемого образца.

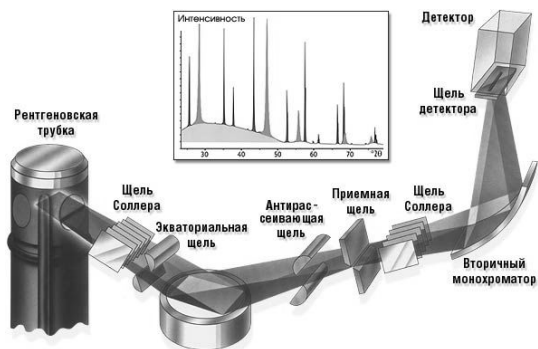


Рис. 5.6. Принципиальная схема дифрактометра

По высоте (интенсивности) пиков выполняют количественный анализ кристаллических фаз, то есть определяют концентрацию каждой кристаллической фазы образца (рис. 5.7).

По интенсивности нелинейного фона определяют суммарное содержание аморфных фаз.

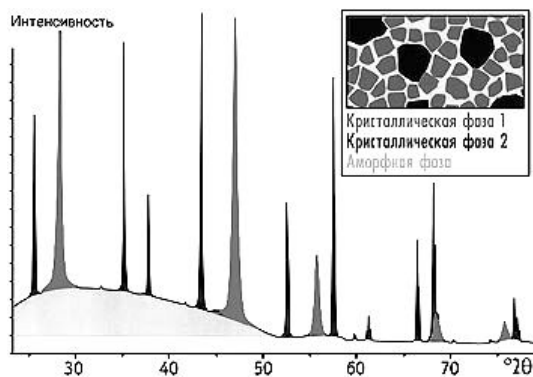


Рис. 5.7. Дифрактограмма интенсивности

Рассмотрим получение нанокристаллической структуры на основе сплавов Al – Ni – Re и Ni – Mo – В из аморфной фазы. Данный процесс вызывает интерес, так как при этом получают почти совершенные кристаллы малого размера (до 10 нм).

Были проведены рентгеноструктурные исследования. При этом до кристаллизации на рентгенограмме отсутствовали пики, характерные для кристаллического состояния, были лишь широкие максимумы, что соответствовало аморфной структуре. При нагреве произошла кристаллизация, и дифрактограмма, соответствующая сплаву $Al_{88}Ni_6Y_6$, приняла вид как на рис. 5.8.

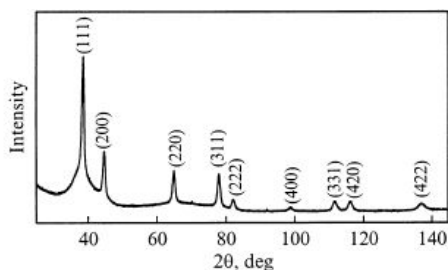


Рис. 5.8. Дифрактограмма сплава $Al_{88}Ni_6Y_6$

Хорошо видны пики от нанокристаллов Al. Имеет место некоторое уширение дифракционной линии из-за малого размера зерна. Оно описывается формулой

$$L = \lambda \left(\frac{1}{\cos \theta} \right) / \Delta(2\theta), \quad (5.1)$$

где L – размер зерна, λ – длина волны излучения, θ – угол отражения. Уширение, пропорциональное $1/\cos \theta$ может быть вызвано наличием в материале дефектов упаковки, но величина его зависит от концентрации дефектов и от индексов интерференции. Если в кристаллах присутствуют хаотически распределенные дислокации, смещение атомов из узлов кристаллической решетки определяется суперпозицией смещений от каждой дислокации, поэтому феноменологически результат

действия дислокационных полей принято рассматривать как локальное изменение межплоскостного расстояния. Уширение дифракционной линии $2\Delta(2\Theta)$ в этом случае описывается формулой

$$2\Delta(2\Theta) = 4 \left(\frac{\Delta d_m}{d_0} \right) \operatorname{tg} \Theta, \quad (5.2)$$

где Δd_m – среднее максимальное изменение расстояния между плоскостями hkl ; d_0 – межплоскостные расстояния в идеальном кристалле. Таким образом, уширение пропорционально $\operatorname{tg} \Theta$.

Анализируя угловую зависимость уширения, можно определить, что именно вносит в него основной вклад: если уширение пропорционально $\operatorname{tg} \Theta$, то причиной являются дислокации и их скопления, если $\sec \Theta$, то оно вызвано дисперсностью кристаллитов. Все три зависимости оказались линейны, зависимость же от $\operatorname{tg} \Theta$ линейной не является (рис. 5.9, 5.10).

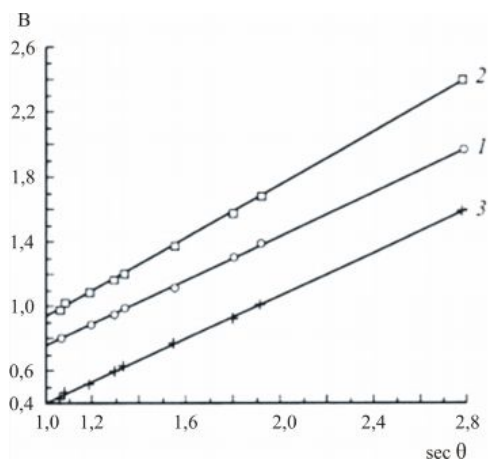


Рис. 5.9. Зависимость полуширины отражений нанокристаллических сплавов: 1 – $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Y}_6$; 2 – $\text{Al}_{88}\text{Ni}_{10}\text{Y}_2$; 3 – $\text{Al}_{82}\text{Ni}_{11}\text{Ce}_3\text{Si}_4$ от $\sec \Theta$

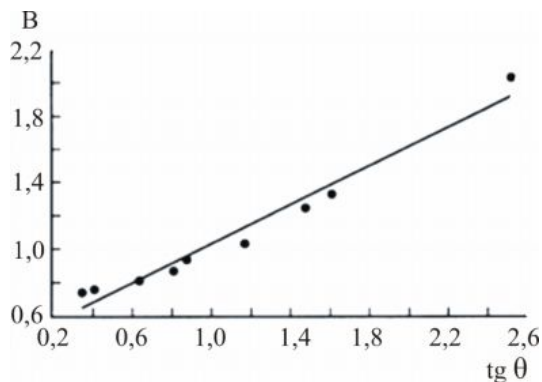


Рис. 5.10. Зависимость полуширины отражений нанокристаллического сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{11}\text{Yb}_3$ от $\text{tg } \theta$

Таким образом, можно сделать вывод, что уширение линий обусловливается преимущественно дисперсностью системы.

5.4. Сканирующая туннельная микроскопия

Теоретически "туннельный эффект", заключающийся в прохождении электрона (как квантовой частицы) через потенциальный барьер, когда ее полная энергия меньше высоты барьера, был предсказан еще в 1928 г. известным физиком Г. Гамовым. С позиций классической механики эффект совершенно непонятен. Электрон как бы находит в стене какой-то "туннель" и проскакивает через него (в качестве стены выступает электростатический потенциал ядра). Процесс носит случайный характер, но его вероятность может быть вычислена по законам квантовой механики совершенно точно (при этом электрон рассматривается одновременно и в качестве волны, и в качестве частицы).

Из схемы, приведенной на рис. 5.11 видно, что электрон является одновременно и частицей, и волной. Именно волновые характеристики поведения электрона позволяют ему преодолевать энергетический барьер.

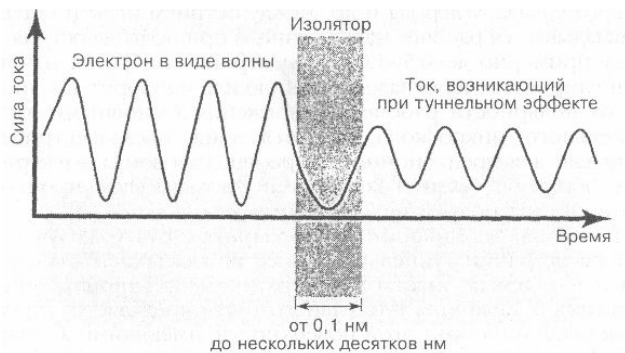


Рис. 5.11. Механизм действия туннельного эффекта

При большом количестве таких электронов можно говорить о туннельном токе. В настоящее время эффект широко используется в сверхчувствительных записывающих головках магнитных дисков, сканирующих туннельных микроскопах, приборах ядерной физики и т. д. Сканирующие туннельный (СТМ) и атомно-силовой (АСМ) микроскопы позволяют проводить исследования поверхности образцов на атомном, молекулярном или нанокластерном уровнях. Они сканируют поверхность исследуемого вещества при помощи зонда или щупа. Такие микроскопы обладают повышенной разрешающей способностью по сравнению с электронными микроскопами по вертикальной координате изучаемого объекта. Они могут создавать изображение профиля поверхности твердого тела с точностью до размеров отдельного атома или молекулы. Сегодня туннельный микроскоп дает возможность получить изображение с разрешением в несколько десятых или даже сотых долей атомного размера, что соответствует увеличению в 100 миллионов раз. Исторически сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) является предшественником всех сканирующих зондовых микроскопов. СТМ был первым устройством, давшим реальные изображения поверхностей с атомным разрешением.

Чтобы происходило туннелирование, как образец, так и острие должны быть проводниками или полупроводниками. Изображений

непроводящих материалов СТМ дать не может. Принцип действия туннельного микроскопа основан на том, что квантованные электроны способны проникать через потенциальный барьер, если даже его энергия выше энергии электрона (эффект туннелирования).

Тонкое металлическое острие, смонтированное на электромеханическом приводе (X, Y, Z – позиционере), служит зондом для исследования участков поверхности образца (рис. 5.12).

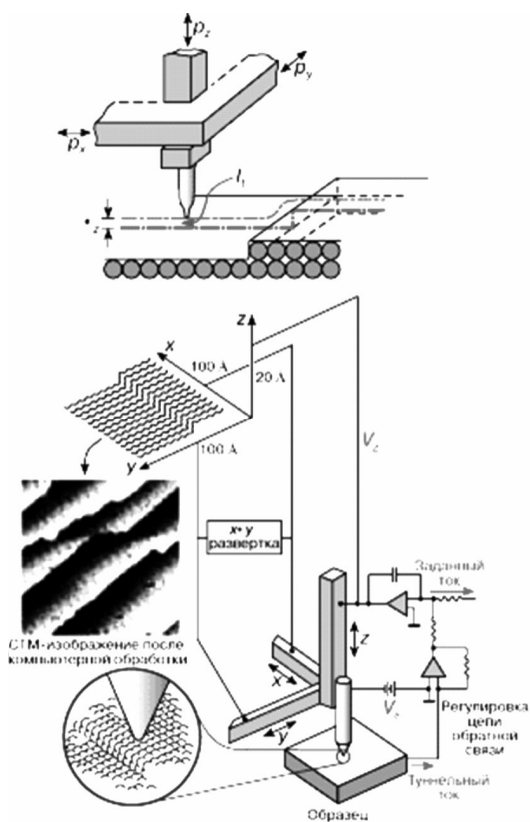


Рис. 5.12. Схема действия сканирующего туннельного микроскопа

Когда такое острие подводится к поверхности на расстояние, то при приложении между острием и образцом небольшого (от 0,01 до 10 В)

напряжения смещения V_s через вакуумный промежуток начинает протекать туннельный ток I_t порядка 10^{-9} А. Полагая, что электронные состояния (орбитали) локализованы на каждом атомном участке, при сканировании поверхности образца в направлении X и / или Y с одновременным измерением выходного сигнала, в цепи Z можно получить картину поверхностной структуры на атомном уровне.

Эта структура может быть отображена в двух режимах: измеряя туннельный ток и поддерживая расстояние от острия до поверхности образца или измеряя изменения в положении острия при постоянном туннельном токе (второй режим используется чаще). При работе СТМ расстояние между объектом и зондом L 0,3...1 нм, поэтому вероятность нахождения между ними молекул воздуха при нормальных атмосферных условиях очень мала, т. е. протекание туннельного тока происходит в “вакууме”. Окружающая среда влияет только на чистоту исследуемой поверхности, определяя химический состав адсорбционных слоёв и окисление её активными газами атмосферы.

В качестве зонда в СТМ используется острая проводящая игла из вольфрама, платиноиридиевого сплава, углерода и др. Между острием иглы и образцом прикладывается рабочее напряжение, и при подводе острия к образцу примерно до 0,5–1,0 нм электроны с образца начинают «туннелировать» через зазор к острию или наоборот, в зависимости от полярности рабочего напряжения. Основными частями туннельного микроскопа являются зонд, пьезоэлектрические двигатели для прецизионного перемещения зонда, электронная цепь обратной связи и компьютер, управляющий процессами сканирования, получения и обработки результатов.

Основными техническими характеристиками СТМ являются разрешение по нормали к исследуемой поверхности объекта и разрешение в плоскости XY. Для вольфрамовых зондов, используя технологию химического травления, можно сформировать на конце острия лишь один атом и при многократном прохождении зонда с шагом

сканирования примерно 0,02 нм достигнуть разрешения около 0,03 нм (размеры атомов) в плоскости XY объекта.

Реальное разрешение СТМ зависит от ряда факторов, основными из которых являются внешние вибрации, акустические шумы и качество приготовления зондов.

В силу конструктивных ограничений, на СТМ невозможно получить изображение непроводящих материалов. Кроме того, для качественной работы туннельного микроскопа необходимо выполнения ряда весьма строгих условий, в частности, работы в вакууме и специальной подготовки образца. Среди недостатков СТМ можно упомянуть сложность интерпретации результатов измерений некоторых поверхностей, поскольку СТМ изображение определяется не только рельефом поверхности, но также и плотностью состояний, величиной и знаком напряжения смещения, величиной тока. Отсутствие возможности просмотра больших образцов, достижение атомного разрешения в критических для поверхности условиях, когда энергия пучка электронов достигает величины до 300 кэВ.

5.5. Атомно-силовая микроскопия

Основное отличие сканирующих микроскопов друг от друга заключается в типах используемых зондов и принципах их действия. Если в туннельном микроскопе измеряемым параметром является величина тока между зондом и образцом, то в атомно-силовом микроскопе (АСМ) регистрируются силы взаимодействия между микрообъектом и изучаемой поверхностью (рис. 5.13).

На конце топкой пластинки-консоли 2 расположен острый шип 1 с радиусом закругления до 10 нм. При перемещении по поверхности образца 3 шип поднимается или опускается, следуя за рельефом поверхности. С помощью туннельного зонда 4 производится регистрация силы взаимодействия острия шипа с поверхностью образца. Разрешающая способность метода составляет 0,1–1,0 нм по горизонтали и 0,01 нм по вертикали. При использовании АСМ не нужна электропроводность образца, что позволяет

изучать на атомном уровне структуру не только металлов, но и керамики, стекла, пластмасс.

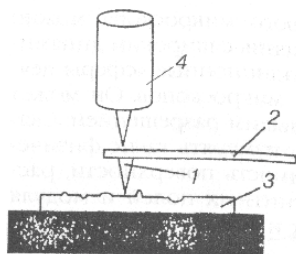


Рис. 5.13. Принцип действия атомно-силового микроскопа

Вертикальные перемещения зонда могут также регистрироваться с помощью оптической системы. В этом случае лазерный луч отражается от верхней зеркальной поверхности зонда и направляется на детектор света.

АСМ позволяет получать изображение поверхности с очень высокой точностью (вплоть до ангстремов), превышающей точность сканирующих туннельных микроскопов. Это объясняется тем, что в АСМ нет ограничений на близость острия зонда к исследуемой поверхности. Благодаря этому АСМ можно использовать для исследования материалов-диэлектриков, в которых токи не возникают.

Атомно-силовой микроскоп обладает рядом преимуществ. Так, в отличие от РЭМ, который даёт псевдо трёхмерное изображение поверхности образца, АСМ позволяет получить истинно трёхмерный рельеф поверхности. Кроме того, непроводящая поверхность, рассматриваемая с помощью АСМ, не требует нанесения проводящего металлического покрытия, которое часто приводит к заметной деформации поверхности. Для нормальной работы РЭМ требуется вакуум, в то время как большинство режимов АСМ могут быть реализованы на воздухе или даже в жидкости. Данное обстоятельство открывает возможность изучения биомакромолекул и живых клеток. В принципе, АСМ способен дать более высокое разрешение, чем РЭМ. Так было показано, что АСМ в состоянии обеспечить реальное атомное разрешение в условиях сверхвысокого вакуума. Сверхвысокова-

куумный АСМ по разрешению сравним со сканирующим туннельным микроскопом и просвечивающим электронным микроскопом.

К недостатку АСМ при его сравнении с РЭМ также следует отнести небольшой размер поля сканирования. РЭМ в состоянии просканировать область поверхности размером в несколько миллиметров в латеральной плоскости с перепадом высот в несколько миллиметров в вертикальной плоскости. У АСМ максимальный перепад высот составляет несколько микрон, а максимальное поле сканирования в лучшем случае порядка 150×150 микрон². Другая проблема заключается в том, что при высоком разрешении качество изображения определяется радиусом кривизны кончика зонда, что при неправильном выборе зонда приводит к появлению артефактов на получаемом изображении.

Обычный АСМ не в состоянии сканировать изображения также быстро, как это делает РЭМ. Для получения АСМ-скана, как правило, требуется несколько минут, в то время как РЭМ после откачки способен работать практически в реальном масштабе времени, хотя и с относительно невысоким качеством.

Резюмируя обзор вышеописанных физических методов оценки УМЗ (и, в частности, нано-) структуры, необходимо отметить, что каждый метод имеет свои слабые и сильные стороны и, соответственно, свою область применения. Для разрешения наноразмерных частиц годится любое из рассмотренных выше устройств. Практически все вышеописанные способы имеют предел разрешения не менее 10 нм, что есть необходимый минимум для наблюдения крупных нанокристаллов. Классический световой микроскоп неприемлем для оценки наноструктур, поскольку его разрешающей способности в 200–300 нм недостаточно. Если нужна широкая область видимости, большая детализация, но не предельное увеличение, целесообразно использовать растровый электронный микроскоп. В случае необходимости достижения большого увеличения и есть возможность подготовить тонкую пленку используют просвечивающий электронный микроскоп. В за-

висимости от решаемых задач и возможностей исследователя, выбирается и соответствующее оборудование.

6. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ОБЛАСТЬ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Разработка ультрамелкозернистых металлических материалов открывает перспективы их практического использования в машиностроении, медицине, транспортной, аэрокосмической и других областях промышленности.

УМЗ материалы могут найти применение практически в любом секторе народного хозяйства, где решающую роль играют высокие механические (сверхпрочность, ударная вязкость, усталостная выносливость) и функциональные (магнитные, сверхупругие, эффект памяти формы) свойства. Согласно прогнозам [78, 79] особого внимания заслуживают перспективы применения наноструктурных материалов в технике и медицине, при использовании технологии высокоскоростной штамповки с использованием эффекта сверхпластичности и изготовлении сложных деталей автомобилей и аэрокосмической техники.

6.1. Титановые сплавы в технике и медицине

Титановые сплавы являются одними из наиболее распространенных конструкционных материалов, используемых в аэрокосмической и химической промышленности, специальном машиностроении и медицине, поэтому повышение механических свойств титановых сплавов [80-82]. Большой интерес представляет использование наноструктурных титановых сплавов в медицине и, в частности, травматологии и стоматологии в качестве материалов для имплантатов из-за сочетания высоких физических, химических и механических свойств

[82]. Это связано с тем, что, во-первых, титан и его сплавы имеют высокую коррозионную стойкость во многих средах. Во-вторых, титановые сплавы обладают исключительной биосовместимостью с человеческими тканями и не провоцируют аллергических реакций, воспалений, как, например, нержавеющие стали или кобальтохромовые сплавы. В-третьих, титан и титановые сплавы имеют высокую прочность и низкий модуль упругости, которые наиболее предпочтительны для применения в ортопедии и травматологии [82]. Однако разработки современных медицинских имплантатов предъявляют требования не только к дальнейшему увеличению прочности, но и повышению сопротивляемости материала имплантата высоким усталостным нагрузкам.

Традиционными способами упрочнения титановых материалов являются легирование, термическая и термомеханическая обработка [80, 81]. Однако введение дополнительных легирующих элементов в титановый сплав и создание новых высоколегированных композиций ограничивают использование титановых материалов в медицине в связи с вредным воздействием некоторых химических элементов на человеческие ткани. Упрочнение с использованием традиционной термической обработки за счет управления морфологией фазовых составляющих, выделения дисперсных вторых фаз применяется только для ряда титановых сплавов, и во многом возможности этого подхода уже исчерпаны [81]. Деформационные методы обработки материалов, такие как прокатка, протяжка, ковка, волочение и другие, могут существенно повлиять на их структуру и механические свойства, приводя к повышению уровня прочностных характеристик. Однако при этом снижается пластичность материалов, которая является из важнейших характеристик, учитывающихся при разработке новых конструкционных материалов [83].

В данном разделе будут рассмотрены способы улучшения свойств титана и его сплавов на его основе за счет формирования в них ультрамелкозернистой структуры с помощью технологических

процессов на основе ИПД: пластической деформацией кручением, равноканальным угловым прессованием, всесторонней многоступенчатой ковкой.

6.1.1. Технология получения длинномерных прутков титана для медицинских применений

В последние годы титан и его сплавы находят все более широкое применение в медицине: при замене костей и суставов, в качестве зубных имплантатов, при лечении челюстно-лицевой и черепно-лицевой области, в качестве материала приспособлений при сердечно-сосудистых заболеваниях, наружных протезов, хирургических инструментов [85]. Порядка 1000 тонн изделий различных наименований и назначения из титана и его сплавов имплантируется каждый год по всему миру. Потребности в замене природных элементов живых организмов продолжают расти в связи с повышением уровня медицинского обслуживания и продолжительности жизни людей, а также ускорением техногенных процессов, приводящих к возрастанию транспортных и промышленных аварий. Массовое развитие экстремальных видов спорта также приводит к возрастанию серьезных травм. Легкий и прочный титан считается абсолютно неактивным и устойчивым к коррозии в физиологической среде, а потому имеет высокую биосовместимость с человеческим организмом. Высокая удельная прочность титана и титановых сплавов медицинского назначения превосходит, ранее используемые для этих целей нержавеющей стали. Разнообразие существующих титановых сплавов позволяет специалистам и разработчикам в области медицины выбирать материалы и формы, которые наилучшим образом приспособлены к потребностям конкретной области применения. При этом следует учитывать, что наибольшую биосовместимость с человеческим организмом демонстрирует технически чистый титан, но, к сожалению, его прочностные свойства не достаточно высоки, что сдерживает его более широкое применение при создании надежных имплантатов. Наиболее перспективным решением этой проблемы представляется соз-

дание ультрамелкозернистых, а конкретнее, наноструктурных состояний в технически чистых марках титана [85]. Как отмечалось выше, в НС состоянии большинство металлов, в том числе и титан, обладают повышенными, в 1,5 – 2 раза большими исходных механическими свойствами. Это позволяет не только более широко применять технически чистый титан в медицине, но и минимизировать геометрию титановых имплантатов, с целью снижения травмирования костных и мышечных тканей. К тому же в ряде работ показано, что у наноструктурного титана намного быстрее проходит процесс интеграции с костными тканями [86]. В этой связи большой интерес для практики представляет использование нанотитана при производстве медицинских имплантатов. В частности известно, что значительные перемены в стоматологической восстановительной практике оказались возможными благодаря применению титановых имплантатов. Титановый имитатор корня вживляется в челюстную кость, после чего в течение некоторого времени происходит процесс интеграции с костной тканью. Затем на имплантат наращивается верхняя часть зуба, что обеспечивает эффективное замещение. При использовании крупнокристаллического титана, процесс лечения занимает до 3 месяцев. Использование же НС титана сокращает этот срок до 2 недель, что значительно упрощает внедрение такой технологии в стоматологической практике. Наиболее часто используются конструкции зубных имплантатов представленные на рис. 6.1 и состоящие из двух или одной титановых деталей.



Рис. 6.1. Общий вид зубных имплантатов

Наряду с медицинскими требованиями большая роль отводится механическим свойствам этих изделий, особенно уровням предельной статической и усталостной прочности используемых материалов. Например, повышение σ_b до значений 1250–1300 МПа позволяет минимизировать размеры имплантата и проводить имплантацию передних зубов [87].

Достичь таких значений прочности возможно при использовании комбинированных технологий. Такие технологии, как правило, включают операции ИПД и последующее формоизменение методами ОМД - ковкой, прокаткой, волочением. Одна из таких технологий разработанная в научной школе профессора Валиева Р. З. совместно с д.т.н. Раабом Г. И. и коллегами из США использует метод РКУП по схеме «Конформ» и последующее волочение. Полученные длинномерные полуфабрикаты из технического УМЗ титана марки Grade 4 в виде прутков или проволоки круглого сечения демонстрируют сверхвысокую прочность, превышающую исходную в два раза при довольно высоких значениях пластичности табл. 6.1.

Таблица 6.1

Механические свойства УМЗ Ti марки Grade 4, полученного при температуре обработки $140^\circ \pm 10^\circ\text{C}$ методом РКУП-К и последующим волочением

Состояние	Накопленная деформация, e	σ_b , МПа	σ_T , МПа	δ , %	δ_p , %
Исходный	0	780	600	29	17
РКУП-С	6	1085	985	11	5,5
РКУП-С + волочение	6+0,9	1200	1121	12	3
	6+1,4	1250	1150	10	2,5
	6+1,9	1380	1300	9	1,5

На предприятии Basic Dental (США) изготовлена серия стоматологических имплантатов из полученных высокопрочных прутков УМЗ Ti (рис. 6.2). Клинические испытания подтвердили заключение

об ускоренной интеграции НС Ti имплантатов с костными тканями. Оценивая технические преимущества разработанного технологического процесса получения высокопрочных полуфабрикатов, следует отметить, что в его составе используются высокопроизводительные процессы – РКУП-К и волочение, где скорости обработки составляют от 0,5 до нескольких метров в секунду [88].

6.1.2. Разработка технологии получения ультрамелкозернистых титановых сплавов для изделий промышленного назначения

Известно, что титан и его сплавы широко используются в различных видах летательных аппаратов, специальных изделиях спортивного назначения и ряде других. В этих конструкциях титановые детали работают, как правило, в диапазоне предельных и часто знакопеременных нагрузок. Коэффициенты запаса таких деталей тоже низкие, что связано с ограничениями по весу таких изделий. Повышение прочностных характеристик (предела прочности и усталости) таких деталей без изменения исходной геометрии позволяет значительно повысить надежность всего изделия.

Одним из объектов применения УМЗ титановых сплавов являлась лопатка газотурбинного двигателя из титанового сплава ВТ-6. Лопатки при работе испытывают сложное нагружение - кручение и изгиб от набегающего потока воздуха и растягивающие нагрузки от центробежных сил. К тому же они испытывают вибрационные нагрузки и подвержены абразивному износу. Повышение прочности и пластичности такой лопатки может существенно повысить надежность изделия в целом.

В работах [89 – 91] показано, что использование РКУП сплава при температурах обработки 600 – 700 °С с общим уровнем накопленной деформации более $e = 3$ приводит к формированию НС состояния сплава ВТ6. После такой обработки формируется двухфазная УМЗ структура с пределом прочности ~ 1200 МПа и пластичностью $\delta \sim 10\%$. Более того, использование последующих деформационных

воздействий позволяет заметно повысить предел прочности. Например, экструзия УМЗ образцов со степенью деформации более 50 % и температуре 300 °С приводит к дополнительному измельчению структуры и повышению предела прочности вплоть до значений ~ 1500 МПа при пластичности $\delta = 6 - 8 \%$, изотермическая деформация (плющение круглой заготовки) при более высоких температурах 600 – 800 °С к повышению свойств до величины $\sigma_b > 1300$ МПа при пластичности $\delta > 8 \%$. Следует обратить внимание на тот факт, что, по сравнению с используемой стандартной упрочняющей обработкой [92], прирост прочности сплава ВТ6 в НС состоянии составляет от 300 до 500 МПа при пластичности, соответствующей уровню серийных изделий. При этом заметно повышаются усталостные характеристики [93]. Это является важной составляющей для перспектив внедрения УМЗ титановых сплавов в серийные изделия летательных аппаратов.

В работе [94] отработаны режимы получения исходной заготовки, которые включали изотермическое РКУП прессование заготовок по режиму в температурном интервале 600-700 °С и уровне накопленной деформации $e = 3$ и последующую прямую экструзию при 300 °С с $e = 0,6$. Такая обработка позволила получить размер структурных элементов в заготовке ~ 0,5 мкм (рис. 6.2).

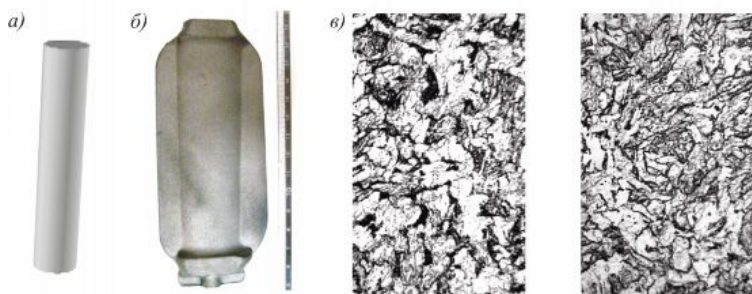


Рис. 6.2. Общий вид исходной заготовки и штамповка лопатки – *a*;
структура исходной НС заготовки под штамповку – *б*;
структура штамповки – *в*

Выбор температурного интервала проведения штамповки основывался на исследовании термостабильности УМЗ состояния, при котором выявили, что до температуры 800 – 820 °С рост зерен незначителен и однороден. При проведении исследований выбрали две температуры – 650 °С, т. е. верхний предел, при котором рост зерен еще не наблюдается, и 810 °С, когда рост зерен незначителен. Экспериментальные работы показали, что снижение температуры штамповки с 950 °С (серийная технология) до 810 °С на серийно используемой оснастке обеспечивает полное заполнение гравюры штампа при использовании максимально возможных (в 1.6 раза больше серийных) силах деформирования (табл. 6.2) и отсутствии заметного роста структурных составляющих (см. рис. 6.2, в). При температуре 650 °С и той же силе штамповки полного заполнения гравюры штампа не происходит (см. табл. 6.2), что связано с более высокими напряжениями течения и пределом возможного повышения силы деформирования из-за ограниченной стойкости к смятию материалов, используемых при изготовлении серийных высокотемпературных изотермических штампов.

Таблица 6.2
Деформационные параметры штамповки исходного и НС сплава

Температура штамповки, Т, °С	Структурное состояние заготовки под штамповку	Степень заполнения гравюры штампа	Заданное рабочее давление в цилиндре гидропресса, Па (атм.)
650	НС	неполное	11500000 (115)
810	НС	полное	11500000 (115)
910	крупнозернистое (КЗ) (серийная технология)	полное	7000000 (70)

Для температур штамповки 650–750 °С рекомендовано использование штамповых материалов более стойких к смятию, например, таких как, В11М7К23 и В4М12К23 [95]. Таким образом, развитие но-

вых ИПД технологий [96] для производства серийных изделий приводит к снижению температур штамповки и возможность использования в этих условиях более дешевых штамповых материалов повышенной теплостойкости.

Проведенные исследования механических свойств заготовки лопатки в НС состоянии и полученной по серийной технологии представлены в табл. 6.3.

Таблица 6.3

Механические свойства заготовки лопатки ГТД в НС состоянии

Технология	Структурное состояние	σ_b , МПа	σ_T , МПа	δ , %	δ_p , %
Серийная	КЗ	1030 ± 18	920 ± 21	≥ 8	≥ 2
Предлагаемая	НС	1260 ± 20	1180 ± 22	≥ 8	≥ 2

Анализ полученных данных показывает, что использование вышепредставленной технологической цепочки при получении заготовок лопаток из сплава ВТ6 позволяет увеличить их предел прочности с 1000 МПа (серийная технология) до значений 1240 – 1280 МПа при сохранении пластичности на уровне серийных свойств. Экономические преимущества внедрения такой технологии при получении заготовок лопаток обусловлены следующими аргументами:

1. Геометрия лопаток не меняется, что не требует дополнительных расходов на разработку конструкции и проведения полного комплекса стендовых и летных испытаний. Такой подход значительно ускорит распространение разработанной технологии на другие типоразмеры лопаток.

2. Снижение температуры штамповки до 650–800 °С позволит использовать теплостойкие штамповые стали, которые дешевле сплавов ЖС6, ЖС6у и технологичнее при лезвийной и абразивной обработке.

3. Снижение температуры штамповки также снизит затраты на электроэнергию, что компенсирует затраты на получение исходных НС заготовок при использовании высокопроизводительной и схемы РКУП в параллельных каналах, позволяющей получать НС состояния в металлах и сплавах за два цикла обработки при высоких показателях КИМ или высокопроизводительную схему РКУП – К.

4. Повышенные прочностные и усталостные характеристики высоконагруженных элементов силовых агрегатов позволят без изменения конструкции повысить их эксплуатационную надежность и ресурс.

5. Полученные за счет наноструктурирования новые, значительно повышенные механические свойства титановых сплавов могут стать важным фактором при создании высокоэффективных изделий нового поколения.

6.2. Ультрамелкозернистые сплавы с эффектом памяти формы и область их применения

К настоящему времени одним из наиболее используемых материалов, обладающих эффектом памяти формы (ЭПФ), обусловленным термоупругими мартенситными превращениями, является никелид титана.

Термомеханическое соединение (ТМС) трубопроводов и элементов конструкций – одно из перспективных применений сплавов с эффектом памяти формы (ЭПФ) на основе никелида титана (TiNi) [97]. ТМС находят применение в авиакосмической технике, а в перспективе – в коммуникациях ядерных и термоядерных реакторов. Основные требования, предъявляемые к ТМС – надежность и стабильность, в том числе при изменении температуры и механической нагрузки, а также легкоразборность. ТМС осуществляется с помощью термомеханических муфт из сплавов с ЭПФ Ti-Ni-Fe (рис. 6.3). Функциональным критическим свойством, определяющим надежность и стабильность ТМС, является реактивное напряжение, развиваемое в сплаве в условиях восстановления формы при внешнем механическом

противодействию [98 – 100]. Естественной границей, определяющей максимальное реактивное напряжение, является обычный («дислокационный») предел текучести сплава [101].

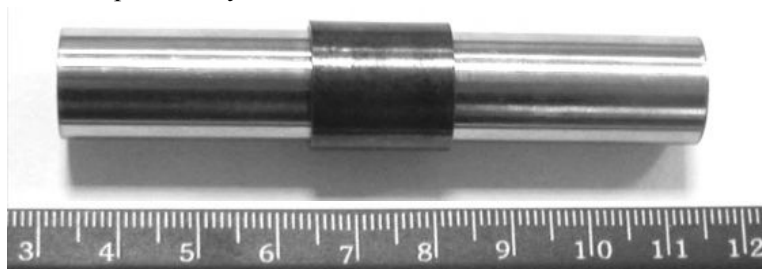


Рис. 6.3. ТМС трубопроводов с помощью муфты из TiNi

Поскольку измельчение зерна приводит к повышению предела текучести сплава, то следует ожидать и соответствующего повышения реактивного напряжения, что было установлено нами при исследовании бинарных сплавов с ЭПФ Ti-Ni.

В работе [102] решали задачу повышения функциональных свойств термомеханической муфты и ТМС за счет измельчения зерен методами ИПД и оптимизации состава сплавов. Основной целью измельчения структуры сплавов Ti-Ni-Fe используя РКУП, являлось достижение максимально высокого реактивного напряжения, обеспечивающего несущую способность ТМС. Также, должна быть обеспечена низкотемпературная стабильность и легкоразборность ТМС.

Исследовали сплавы Ti – 47, 6 ат. % Ni – 2,4 ат. % Fe (сплав 1), Ti – 47 ат. % Ni – 3 ат. % Fe (сплав 2) и Ti – 4 – 6, 6 ат. % Ni – 3,4 ат. % Fe (сплав 3). Наиболее подробно эти исследования представлены в наших публикациях, где показано, что сплав Ti–47 ат. % Ni–3 ат. % Fe (сплав 2) наиболее технологичен при переводе его в УМЗ состояние методом РКУП и обладает наиболее рациональным комплексом функциональных свойств.

При этом наиболее рациональная обработка методом РКУП включала изотермическое прессование в оснастке с углом пересече-

ния каналов 110° при температуре 400 – 450 °С по режиму Вс. После 6–8 циклов прессования в заготовках формировалась структура с размером зерен менее 0,5 мкм и повышалась прочность в ~ 1,5 раза.

Например, деформация методом РКУП, обеспечивает более высокое реактивное напряжение, чем стандартно используемые обработки (табл. 6.4).

Таблица 6.4

**Функциональные свойства сплава Ti–47 % Ni–3 % Fe
после разных обработок**

Обработка	Максимальное реактивное напряжение σ_r^{\max} , МПа		Максимальная полностью обратимая деформация $\varepsilon_{r,1}^{\max}$, %
	При $\varepsilon_i = 2,5$ %	При $\varepsilon_i = 5$ %	
РКУП (400 °С)	510	695	9.0
РКУП (450 °С)	350	615	9.0
РКУП 1 + отжиг 450 °С, 1 час	490	680	9.0
ВТМО	-	420	8.2
Закалка	-	250	7.8

Термомеханические муфты, их дорнование, сборка и испытания. ТММ были изготовлены лезвийной обработкой из УМЗ заготовок сплава 2, а также из заготовок после закалки из исходного состояния поставки. Детали муфт отожгли для устранения поверхностных концентраторов напряжений и снятия внутренних напряжений, внесенных механической обработкой: при 450 °С, 1 ч (закаленные муфты) и 550 °С, 1 ч (РКУП муфты). Такой отжиг не приводит к изменению размеров зерен, механических и функциональных свойств.

В результате дорнования, наведенная деформация (без учета упругой отдачи) муфты по диаметру составляла 7.5 %. Это близко к предельной величине полностью обратимой деформации этого сплава, что обеспечивает реализацию максимального реактивного напряжения, т. е. характеризующую несущую способность термомеханической муфты. С другой стороны, при такой большой наведенной де-

формации вероятно возникновение внутренних напряжений, которые наводят обратимый ЭПФ и облегчают разборку ТМС при охлаждении.

Сборка ТМС в эксперименте осуществлялась в следующей последовательности:

1. Дорнование и последующее измерение внутреннего диаметра ТММ в жидком азоте.
2. Изготовление стального цилиндрического стержня для осуществления свободной посадки его в термомеханическую муфту.
3. Предварительная сборка ТМС при температуре жидкого азота.
4. Окончательная сборка происходит при нагреве ТМС до комнатной температуры.

Испытания муфт на несущую способность и ТМС на легкоразборность и низкотемпературную стабильность проводили по стандартным методикам.

Результаты испытаний ТМС на несущую способность. Испытывали ТМС одинаковых геометрических размеров, содержащих стержни из коррозионно-стойкой стали 95Х18 и термомеханической муфты из сплава 2 разных обработок. Сборку ТМС осуществляли в последовательности, описанной выше. Результаты приведены в табл. 6.5.

Величина F для ТМС с закаленными муфтами составила 7800 Н/мм, что дает величину $R_c = 554$ Н/мм (для $k_{cp} = 0.32$). Соответствующее окружное реактивное напряжение $\sigma_r = 172$ МПа. Для ТМС, содержащих термомеханическую муфту с РКУП 2 +отжиг при 550 °С, 1 ч усилие F составило 16100 Н, что дает величину $R_c = 1144$ Н/мм. Соответствующее окружное реактивное напряжение $\sigma_r = 355$ МПа.

Таким образом, полученные величины R_c как в случае РКУП, так и закалки, значительно превышают минимально допустимый для герметичных соединений диапазон в 250-300 Н/мм. При этом R_c РКУП термомеханической муфты более чем в два раза, превышает R_c

закаленной муфты, что свидетельствует о значительном преимуществе первой обработки по несущей способности ТМС.

Таблица 6.5

Результаты испытаний муфт из сплава Ti–47 % Ni–3 % Fe

Обработка муфты	Сила сдвига F при 20 °С, Н	Окружное реактивное напряжение σ_r , МПа	Удельное окружное обжимное усилие R_c , Н/мм	Температура релаксации ТММ при охлаждении, °С	Поведение ТМС при –196 °С
РКУП2 + 550 °С, 1ч	16100	355	1144	–100	Саморазборка
Закалка + 450 °С, 1ч	7800	172	554	–80	Саморазборка

Суммируя результаты представленного раздела, отметим следующее:

- обработка, включающая РКУП и последеформационный отжиг при температуре деформации, приводит к формированию УМЗ структуры и, соответственно, более высокого комплекса функциональных свойств сплавов $Ti_{50}Ni_{50-x}Fe_x$, где $x = 2.5-3.5$ %, по сравнению с закалкой и ВТМО. Наиболее важным является увеличение реактивного напряжения и высокая степень обратимой деформации. Результаты испытаний ТМС показали, что несущая способность, определяемая удельным окружным обжимным усилием, для муфт из РКУП сплава более чем вдвое превышает эту характеристику для муфт из закаленного сплава. Применение таких термомеханических муфт позволит уменьшить вес ТМС за счет меньших габаритов, либо при тех же габаритах получить более надежное соединение. При охлаждении в жидком азоте происходит “саморазборка” ТМС вследствие реализации обратимого ЭПФ. Термомеханическое соединение, содержащее муфту из РКУП сплава, релаксирует при более низкой температуре (на 20 °С), т. е. имеет больший интервал низкотемпературной стабильности, чем ТМС, содержащее муфту из закаленного сплава.

Проведенная разработка элементов технологического процесса создания ТМС высокой надежности имеет явные технические преимущества по сравнению с серийной технологией, однако требует более тщательного анализа технологических подходов для создания конкурентоспособной продукции. Эти требования связаны с высокой стоимостью сплавов системы TiNi и, соответственно, обеспечением высоких значений КИМ при получении конечных изделий. Такие подходы просматриваются при использовании комбинированных схем, включающих экономичные процессы РКУП (например, РКУП-ПК) и стандартные высокотехнологичные процессы получения бесшовных труб и полых заготовок, например, поперечно - сдвиговой прокаткой, обратным или прямым прессованием.

6.3. Ультрамелкозернистая медь и ее сплавы

В работе [103] были изучены структура и свойства безкислородной меди после интенсивной пластической деформации (ИПД) аккумулируемой прокаткой с соединением (АПС) - разновидностью многопроходной пакетной прокатки, в сравнении с РКУП прессованием. Структурный анализ, проведенный методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и обратно отраженных электронов (EBSD) выявил подобие и различие структурообразования при различных схемах ИПД. Размер структурных элементов оказался примерно одинаков и соответствовал 200 – 230 нм, но после АПС плотность свободных дислокаций была значительно выше. Что касается однородности, то более однородная структура была получена при реализации РКУП.

На рис. 6.4, *а, б* показаны типичные микроструктуры Cu, подвергнутой ИПД кручением, наблюдаемые в просвечивающем электронном микроскопе в светлопольном и темнопольном изображениях, вместе с соответствующей дифракционной картиной [104]. Видно, что интенсивная деформация приводит к формированию в Cu однородной ультрамелкозернистой структуры уже при комнатной температуре. Многочисленные рефлексы на электронограмме, расположен-

ные вдоль окружностей, указывают на большеугловые разориентировки соседних зерен. Присутствие преимущественно большеугловых границ в структуре металлов после интенсивной деформации было подтверждено также прямыми измерениями разориентировок индивидуальных границ зерен, и это является важной особенностью материалов, подвергнутых ИПД.

На изображениях структуры Cu многие границы зерен видны отчетливо, но они, как правило, не являются прямыми, а искривлены и неровны. Вместе с тем много также границ, изображения которых плохо определены, а дифракционный контраст в зернах неоднороден и часто изменяется сложным путем, указывая на высокий уровень внутренних напряжений и упругие искажения кристаллической решетки. Такой сложный контраст присутствует как в зернах, содержащих решеточные дислокации, так и в бездефектных зернах, свидетельствуя, что источниками внутренних напряжений являются границы зерен.

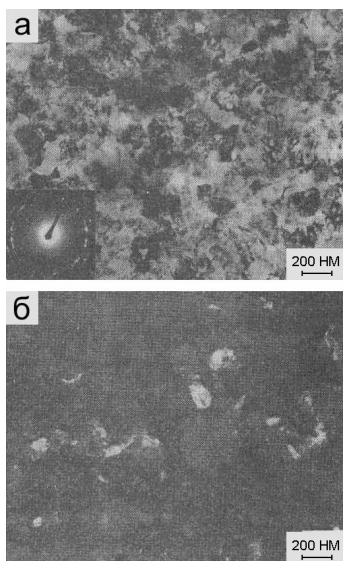


Рис. 6.4. Структуры в Cu , подвергнутой ИПД кручением, наблюдаемые в электронном микроскопе: *a* – светлопольное изображение совместно с дифракционной картиной; *б* – темнопольное изображение [37]

РКУ-прессование также может приводить к формированию в Cu равноосной ультрамелкозернистой структуры [37]. В Cu средний размер зерен оказался 210 нм, при этом установлено, что однородность формирующейся структуры, удлинение зерен, доля большеугловых границ зерен определяются не только степенью деформации, но и в значительной степени геометрией оснастки и режимами прессования.

УМЗ меди для перфорации труб нефтяных и газовых скважин

Одним из направлений повышения эффективности кумулятивных зарядов с металлическими облицовками, широко применяемыми при перфорации труб нефтяных и газовых скважин, является совершенствование исходной микроструктуры облицовок. Данные, полученные на медных облицовках, демонстрируют практически прямую зависимость увеличения длины кумулятивной струи (КС) с уменьшением размеров зерна [105]. Глубина пробиваемой каверны, которая в первом приближении прямо пропорциональна максимальной длине формируемой кумулятивной струи, также линейно растет с уменьшением размеров зерна начальной микроструктуры. Исследования [106] показали, что при уменьшении размеров зерна с 60 до 20 мкм кумулятивный эффект возрастает примерно на 10 %. Практическая реализация рассматриваемого способа удлинения КС связана с технологиями получения УМЗ материала кумулятивной облицовки. Для этой цели в работе [107], был использован метод РКУП, на базе которого разработан эффективный способ измельчения структуры в меди. Как правило, после такой обработки, формируется достаточно однородная структура с размером зерна менее 1 мкм. В исследованиях использовали медь М1 в виде прутка диаметром 40 мм. Конические заготовки после РКУП и последующей осадки подвергались низкотемпературному отжигу при температуре 320 °С в течение 1 часа. Выбранный режим отжига обеспечивал снижение микротвердости заготовок без существенного изменения их микроструктуры. Конечная геометрия

кумулятивных облицовок достигалась путем токарной обработки конечных заготовок.

Исследования кумулятивных эффектов проводились на экспериментальном кумулятивном заряде, схема которого изображена на рис. 6.5. Заряд имеет шашку из взрывчатого состава и осевую систему инициирования. Заряд оснащен медной кумулятивной облицовкой с толщиной стенки 1,4 мм и углом раствора 60° .

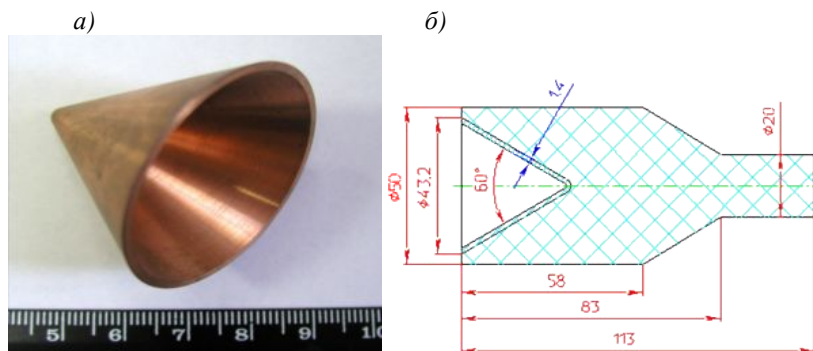


Рис. 6.5. Общий вид кумулятивной УМЗ облицовки (а) и схема экспериментального кумулятивного заряда (б)

Исследования микроструктуры готовых кумулятивных облицовок, изображенной на рис. 6.6, показало, что в деталях, не обработанных методом РКУП, сохранилась крупнокристаллическая (КК) структура с размером зерна $80\text{--}100$ мкм, близкая к структуре исходного материала. В деталях, изготовленных из заготовок после РКУП и последующего низкотемпературного отжига, наблюдается равноосная УМЗ структура материала с размером зерна 5 мкм. Микротвердость деталей, изготовленных из заготовок в условиях поставки, составляла $700\text{--}800$ МПа; в деталях после РКУП и последующего низкотемпературного отжига, микротвердость составила 1000 МПа.

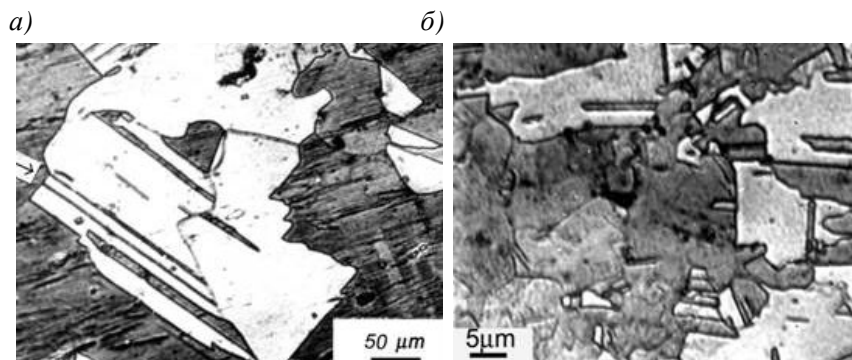


Рис. 6.6. Микроструктура меди М1 – (а) исходное состояние; РКУП и последующий отжиг при 320 °С – (б)

Фрагментация кумулятивной струи в снарядах с облицовкой из УМЗ меди сопровождается образованием меньшего количества фрагментов, увеличением их длины по сравнению со струей из КК меди.

Исследования эффективности экспериментального кумулятивного заряда диаметром 50 мм с облицовками из меди М1, с размером зерен 80-100 мкм и 5 мкм, показало, что характеристики кумулятивных струй зарядов, выполненных с использованием облицовок из УМЗ меди и, в основном, превосходят такие же характеристики с использованием облицовок из КК меди. Обнаружено также существенное превышение глубины пробития мишени на фокусных расстояниях более десяти калибров (на 50 % при фокусном расстоянии 18 калибров) и увеличение доли струи, достигающей дна каверны, во всем исследованном диапазоне фокусных расстояний для зарядов, имеющих облицовки с УМЗ структурой. Указанные особенности являются следствием уменьшения размера фрагментов структуры в УМЗ меди по сравнению с исходным крупнокристаллическим состоянием.

6.4. Микролегированные строительные низкоуглеродистые стали с ультрамелкозернистой структурой

Микролегированные низкоуглеродистые стали достаточно широко применяются в строительных конструкциях. Одной из важнейших эксплуатационных характеристик этих сталей является огнестойкость. Под огнестойкостью подразумевают сохранение прочностных характеристик в ходе испытаний при 600 °С в течение 15–30 минут. Обычно считается, что предел текучести в этих условиях должен составлять 0,5 от предела текучести, определенного при комнатной температуре. В настоящее время повышение огнестойкости низкоуглеродистых сталей достигается следующими способами [108]:

1. Микролегированием для образования дисперсных выделений карбонитридных фаз, сдерживающих рост зерна при нагреве.

2. Легирование для повышения температуры $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения, поскольку вблизи этой температуры структура теряет стабильность вследствие усиления диффузионной подвижности атомов.

3. Использованием термомодеформационной обработки, позволяющей микролегирующие элементы выделять в виде частиц при нагреве для торможения процессов разупрочнения при повышенных температурах.

В работах [109 – 110] рассматривали возможность повышения огнестойких свойств с помощью создания УМЗ структуры путем сочетания термомодеформационного воздействия методами ИПД и рационального микролегирования элементами, образующими дисперсные термически устойчивые выделения карбонитридных фаз для стабилизации зернистой структуры.

Исследовали низкоуглеродистые стали марок 09Г2С, 10Г2ФТ и 06МБФ (табл. 6.6) в двух исходных состояниях: феррито-перлитном – после горячей прокатки и мартенситном (бейнитном) – после закалки. Сталь марок 09Г2С и 06МБФ закаливали с температуры 950 °С (выдержка-30 мин), а сталь марки 10Г2ФТ – с температуры 1180 °С. Для сравнения выбраны марки стали без карбонитридного упрочнения -

09Г2С, с карбонитридным упрочнением – 10Г2ФТ и используемая сейчас как огнестойкая микролегированная сталь марки 06МБФ, легированная также молибденом.

Таблица 6.6

Химический состав исследуемых марок стали

Марки стали	Легировующие элементы, вес, %								
	C	Si	Mn	Cr	V	Nb	Ti	P	S
09Г2С	0,12	0,65	0,85	-	-	-	-	<0,030	<0,035
10Г2ФТ	0,10	-	1,12	-	0,08	-	0,07	-	-
06МБФ	0,09	0,32	0,63	0,076	0,06	0,03	0,026	0,007	0,004

Измельчение микроструктуры осуществляли методами ИПД кручением (ИПДК) при давлении 6 ГПа и РКУП. ИПДК была выполнена на образцах $\varnothing 10$ мм и толщиной 0,6 мм в двух исходных состояниях - феррито-перлитном и мартенситном (бейнитном), со степенью деформации $e = 6,3$ (5 оборотов) при температурах 20, 250 и 500 °С. РКУП стали 10Г2ФТ проводили при угле $\Phi = 90^\circ$ на образцах $\varnothing 5 \times 30$ мм ($N = 2$, $T = 250$ °С) для исходно горячекатаного состояния и ($N = 2$, $T = 400$ °С) для исходно закаленного состояния, что соответствовало максимально возможной холодной деформации без разрушения образца. Также проводили РКУП ($N = 6$, $T = 300$ °С) стали марок 10Г2ФТ и 06МБФ в закаленном состоянии на образцах $\varnothing 10 \times 60$ мм при угле $\Phi = 120^\circ$.

Исследования структуры и фазового состава марок стали проводили на микроскопах ЭМ-125к и JEM 100СХ. Микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 50 г. Механические свойства на растяжение определяли на испытательной машине INSTRON 1196 на образцах диаметром 3 мм, длиной рабочей части 12,5 мм и суммарной длиной 25 мм.

Механические испытания на растяжение при повышенных температурах были проведены на установке ПВ-3012М в вакууме 10^4 Па на образцах с размером рабочей базы $7 \times 2,5 \times 0,6$ мм³. Начальная скорость растяжения составляла 5×10^{-3} с⁻¹.

Испытания на огнестойкость выполнялись в печи, совмещённой с испытательной машиной. При ее нагреве до определенной температуры без образца в течение 30 – 40 минут. После введения в рабочую зону печи испытуемого образца и достижения системой печь-образец температуры испытаний (600 °С) выдержку при этой температуре продолжают ещё 15 – 30 минут и затем начинают испытания на растяжение с постоянной скоростью деформации $0,3 \times 10^{-4} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ (1,8 мм/мин).

Поскольку метод ИПДК не позволяет получать объемные заготовки, более подробно представлены возможности метода РКУП [111].

При повышении температуры испытания наблюдается монотонное снижение пределов прочности и текучести с одновременным повышением пластичности исследуемых марок стали 10Г2ФТ и 06МБФ после РКУП (рис. 6.7). Сталь марки 10Г2ФТ в исходно бейнитном состоянии после РКУП имеет более высокие прочностные свойства, чем сталь с исходно феррито-перлитной структурой в интервале температур испытаний 20 – 500 °С. При $T_{\text{исп.}} = 600 \text{ °С}$ предел текучести $\sigma_{0,2}$ уменьшается до 150 МПа для обоих исходных состояний.

Критерием огнестойкости служит отношение пределов текучести при температурах 20 и 600 °С – $\sigma_{0,2}^{600} / \sigma_{0,2}^{20} \geq 0,5$. Исследуемая сталь, особенно, в исходно бейнитном состоянии сильно разупрочняется при температуре испытания 600 °С с выдержкой 0,5 часа. $\sigma_{0,2}^{600} / \sigma_{0,2}^{20} = 0,13$, если сравнивать с высокопрочным состоянием после РКУП. Это отношение равно 0,23, если сравнивать с исходно недеформированным состоянием. При температуре испытаний 500 °С $\sigma_{0,2}^{500} / \sigma_{0,2}^{20} = 0,45$ и 0,8, соответственно. Таким образом, сталь марки 10Г2ФТ после РКУП сохраняет высокопрочное состояние до температуры испытаний 500 °С. При $T_{\text{исп.}} = 600 \text{ °С}$ в этой марке стали наблюдается значительное разупрочнение

Для изучения возможности повышения огнестойкости за счет получения УМЗ структуры было решено исследовать одну из наиболее огнестойких марок стали 06МБФ. РКУП (300 °С, $N = 6$, $\Phi = 120^\circ$) стали марки 06МБФ с исходно бейнитной структурой, приводит к структуре, аналогичной в стали марки 10Г2ФТ при РКУП. Наблюдается вытянутая и равноосная субзеренная и ячеистая структуры с отдельными зернами субмикронного размера. Средний размер структурных элементов составил 0,3 мкм.

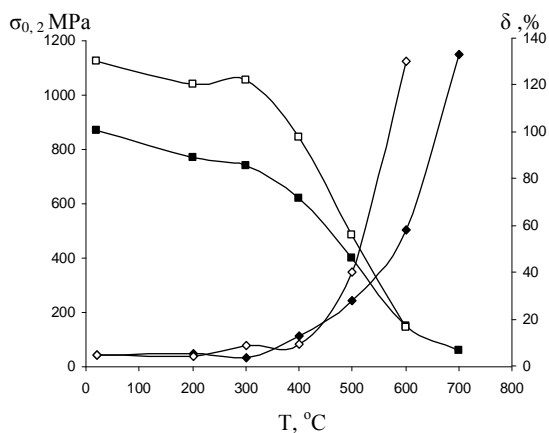


Рис. 6.7. Температурная зависимость механических свойств стали марки 10Г2ФТ после РКУП: полые знаки - исходно бейнитное состояние; заполненные знаки – исходно феррито-перлитное состояние

Данная сталь марки 06МБФ в исходном состоянии после улучшения демонстрирует высокую прочность и пластичность при 20 °С (табл. 6.7). С увеличением температуры прочностные свойства стали монотонно снижаются при сохранении высокой пластичности.

РКУП приводит к значительному (более чем в 1,5 раза) повышению прочностных свойств стали 06МБФ при комнатной температуре (см. табл. 6.7). Пластичность снижается, но остается достаточной для технологического использования. Указанное соотношение прочностных свойств сохраняется в исследуемом материале с повышении-

ем температуры до 400 °С, после чего наблюдается их резкое снижение с одновременным ростом пластичности. Таким образом, РКУП стали марки 06МБФ приводит к существенному повышению прочностных свойств в широком интервале температур деформации по сравнению с исходным состоянием.

Таблица 6.7

Механические свойства стали 06МБФ

Состояние	T _{испыт} , °С	σ _{0,2} , МПа	σ _В , МПа	δ, %
Исходное состояние (закалка в воду после отжига при 920 °С, 0,5 часа с последующим отжигом при 670 °С, 1 час)	20	550*	621	22,3
	200	484	558	18,5
	300	452	566	17,8
	400	431	565	19,3
	500	405	456	14,3
	600	253	282	18,8
Исходное состояние + РКУП (300 °С, число циклов обработки N = 6, маршрут Вс, Φ = 120°)	20	904	934	4,8
	200	767	843	8,1
	300	723	811	7,9
	400	694	752	7,1
	500	540	575	9,3
	600	295	362	21,4

* Указанное значение соответствует истинному пределу текучести σ_T (имеется площадка текучести).

Если рассматривать критерий огнестойкости $\frac{\sigma_{0,2}^{600}}{\sigma_{0,2}^{20}}$, то он составил для стали марки 06МБФ – 0,33 в случае, когда σ_{0,2}²⁰ соответствует состоянию после РКУП, и 0,54, если отнести к пределу текучести недеформированного состояния после улучшения. Величина $\frac{\sigma_{0,2}^{500}}{\sigma_{0,2}^{20}}$ составляет 0,6 и 0,98, соответственно. Таким образом, предел текучести стали 06МБФ после РКУП при T_{исп.} = 500 °С, равен пределу текучести этой стали после улучшения при T_{исп.} = 20 °С. Следует отметить, что значения прочностных характеристик на растяжение при температуре 600 °С выше, чем у стали 10Г2ФТ. УМЗ структура стали 06МБФ, приводит к повышению предела текучести на 17 %, временного со-

противления разрушению – на 28 % при $T_{исп.} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ по сравнению с улучшенным состоянием.

Таким образом, высокопрочное состояние в сталях марок 10Г2ФТ и 06МБФ после РКУП прессования сохраняется до температуры испытания $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. При $T_{исп.} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ прочностные характеристики для стали марки 06МБФ удовлетворительные как до, так и после РКУП.

В соответствии с техническими требованиями были проведены испытания на огнестойкость стали марок 10Г2ФТ и 06МБФ в УМЗ состоянии при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ на образцах с рабочей частью $\varnothing 5 \times 25$ мм (табл. 6.8). РКУП стали марки 10Г2ФТ выполнено в двух исходных состояниях – феррито-перлитном после нормализации и бейнитном после закалки. В случае исходно феррито-перлитной структуры РКУП повышает прочностные характеристики при $T_{исп.} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ на 16-27 %, по сравнению с нормализацией. РКУП исходно бейнитной структуры приводит к лучшей огнестойкости, по сравнению с РКУП феррито-перлитной структуры: $\sigma_{0,2}$ повышается на 26 %, σ_b – на 28 %. Промежуточный нагрев ($450\text{ }^{\circ}\text{C} - 1$ час) бейнитной структуры после РКУП ведет к небольшому упрочнению за счет совершенствования УМЗ структуры и выделения карбидов. Наибольшую прочность и наименьшую пластичность при $T_{исп.} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ проявила сталь марки 10Г2ФТ в исходно закаленном состоянии без деформации (см. табл. 6.8). Этот неожиданный результат можно объяснить высоким отпускком бейнитной структуры при нагреве и растяжении при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. В условиях краткосрочного отпуска (0,5 часа) образуется сорбит с повышенной плотностью дислокаций, что и приводит к повышенной прочности стали марки 10Г2ФТ при $T_{исп.} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Использовать такой материал при комнатной температуре в строительных конструкциях нельзя из-за очень высокой прочности и низкой пластичности.

Таблица 6.8

Механические свойства стали марок 10Г2ФТ и 06МБФ при 600 °С

Марки стали	Обработка-Структура	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ_5 , %	ψ , %
10Г2ФТ	Нормализация (950 °С, 1 час) Структура – феррито-перлитная	185	150	30	81
	Закалка (950 °С, 1 час) Структура - бейнитная	345	340	27	79
	Исх. структура - феррито-перлитная. РКУП (Т = 20 °С)	215	190	29	84
	Исх. структура - бейнитная. РКУП (Т = 300 °С)	260	240	32	82
	Исх. структура - бейнитная. РКУП (Т = 300 °С) + нагрев – 450 °С, 1 час	270	250	31	80
06МБФ	Улучшение Т = 920 °С, 30 мин., охл. в воде + отпуск 670 °С, 1 час	320	315	24	84
	Исх. структура - бейнитная. РКУП (Т = 300 °С)	405	380	20	79
	Исх. структура - бейнитная. РКУП (Т = 300 °С) + нагрев – 450 °С, 1 час	395	375	22	80

Огнестойкость стали марки 06МБФ при $T_{исп.} = 600$ °С значительно выше, чем у стали марки 10Г2ФТ. Даже в недеформированном состоянии после улучшения значения σ_B и $\sigma_{0,2}$ в стали марки 06МБФ намного выше, чем в стали 10Г2ФТ с бейнитной структурой после РКУП. РКУП стали марки 06МБФ с бейнитной структурой повышает σ_B на 27 %, а $\sigma_{0,2}$ – на 21 % при $T_{исп.} = 600$ °С, по сравнению с закалкой и высоким отпуском. Промежуточный нагрев на 450 °С (1 час) практически не влияет на огнестойкость стали марки 06МБФ после РКУП.

Таким образом, огнестойкость при 600 °С стали марок 10Г2ФГ и 06МБФ с УМЗ структурой после РКУП повышается на 20 – 25 %, по сравнению с недеформированным состоянием.

Как правило, различают определение огнестойкости на растяжение при температуре 600 °С по изменению предела текучести $\sigma_{0,2}$ и испытания натурных образцов строительных конструкций по потере несущей способности R (соответствует времени, в течение которого конструкция сохраняет необходимые прочностные свойства). Испытания натурных образцов характеризуются большими затратами и трудоемкостью. Например, длина стальной двутавровой балки в конструкции достигает 3 метров при высоте поперечного сечения 180 мм. Рабом Г. И и др. была предложена методика лабораторных испытаний на огнестойкость по потере несущей способности при испытании образцов размером 5*10*55 мм на трехточечный изгиб в условиях температурного режима, имитирующего реальные условия пожара

$$T = T_0 = 345 \cdot \lg(8t + 1), \text{ } ^\circ\text{C}.$$

где T – температура в печи, соответствующая времени t , °С;

T_0 – температура в печи до начала теплового воздействия, °С;

t – время, исчисляемое от начала испытания, мин.

Образцы устанавливаются на опоры. Испытания на огнестойкость стальных образцов проводятся под действием статической нагрузки, сосредоточенной в середине образца. Измеряются прогиб в середине образца в ходе нагружения. Предельным состоянием для образцов является потеря несущей способности вследствие возникновения предельных деформаций.

Испытания стали марки 06МБФ с УМЗ структурой после РКУП и после улучшения без деформации проводили при напряжении 235 МПа, что соответствует натурным испытаниям стальной двутавровой балки длиной 3000 мм и высотой 180 мм при нагрузке 7,75 тонн. Образец нагревали в соответствии с приведенной формулой. Предел огнестойкости R соответствует потере несущей способ-

ности при приближении предела текучести к напряжению 235 МПа, о чем свидетельствует резкое увеличение прогиба. Величина R для УМЗ структуры (43 мин) оказалась на 20 % выше, чем для исходно недеформированного состояния (36 мин).

Итак, суммируя полученные результаты, отметим следующее.

1. Формирование УМЗ структуры в сталях марки 10Г2ФТ и 06МБФ после ИПДК и РКУП в целом способствует повышению характеристики огнестойкости.

2. Холодное РКУП стали 10Г2ФТ, приводит к высокой прочности ($\sigma_B > 1000$ МПа) и пластичности ($\delta > 20$ %). Повышенная прочность после РКУП исходной закаленной стали сохраняется при нагреве до 700 °С.

3. Высокопрочное состояние в РКУП сталях 10Г2ФТ и 06МБФ сохраняется до температуры 500 °С при испытаниях на растяжение. Прочностные свойства при 600 °С РКУП сталей 10Г2ФТ и 06МБФ с УМЗ структурой на 20-25 % выше по сравнению с недеформированным состоянием. Прочность при 600 °С стали 06МБФ значительно выше, чем стали 10Г2ФТ.

4. Огнестойкость по потере несущей способности, измеренная при трехточечном изгибе стали 06МБФ с УМЗ структурой, повышается на 20 %.

Проведенная серия экспериментов и исследований показала, что использование метода РКУП для измельчения структуры и повышения огнестойкости ряда специальных сталей дает устойчивые положительные результаты.

Другим перспективным направлением использования высокопрочного состояния УМЗ сталей являются крепежные изделия.

Анализируя продукцию метизных производств, выделяют наиболее важную номенклатуру, которая занимает ведущее место в объеме выпускаемой продукции. Это, прежде всего - стальная проволока широкого сортамента из конструкционных и специальных марок ста-

лей и крепеж общего и специального назначения. Вместе с тем существуют известные проблемы, которые включают:

- недостаточно высокое качество продукции.
- ограниченный диапазон механических свойств.
- сложность технологических цепочек производства.
- высокую себестоимость продукции.

Решение данных проблем является важной, но не простой задачей в условиях применения известных технологических средств и устоявшихся технологий. Поэтому требуются новые подходы, которые могут дать положительный результат, приводящий к появлению новых прогрессивных технологических схем в частности при производстве крепежа. Проведенные исследования показали, что формирование УМЗ структуры в сталях позволяют значительно повысить деформируемость и обеспечить высокий комплекс механических свойств.

Данные обстоятельства привели к созданию новых технологических подходов получения высокопрочного крепежа, исключая операции упрочняющей термической обработки. Очевидные преимущества использования такого подхода, включают сокращение технологической цепочки, снижение затрат на электроэнергию и снижение процента брака, как правило, имеющего место при закалке. Опытные работы со сталями марок 20 и 45 показывают, что метод РКУП является довольно эффективным инструментом формирования УМЗ состояний этих сталей. Причем наиболее перспективным следует считать метод РКУП-К, позволяющий формировать УМЗ состояния низкоуглеродистых сталей даже при комнатной температуре, а при наличии оборудования необходимой мощности, получать длинномерные прутки и проволоку, вплоть до диаметра 20 мм.

В качестве конкретных изделий подвергнутых технологическим исследованиям и анализу эффективности были взяты болты железно-дорожного применения (рис. 6.8).



Рис. 6.8. Общий вид болтов железнодорожного применения из УМЗ стали марки 20

Исследования класса прочности УМЗ болтов (рис. 6.9) по стандартной методике показали, что болты из УМЗ стали 20, соответствуют классу прочности 6.6, а из стали марки 45 × 8.8. Данные показатели классов прочности обычно обеспечиваются термической обработкой легированных марок стали типа 40X.



Рис. 6.9. Общий вид болтов после испытаний:
а – из УМЗ стали марки 20 (класс прочности 6.8 $\sigma_{\text{в}} = 686 \text{ Н/мм}^2$);
б – из УМЗ стали марки 45 (класс прочности 8.8, $\sigma_{\text{в}} = 873 \text{ Н/мм}^2$)

Экономические расчеты показали, что использование УМЗ низкоуглеродистых сталей для получения высокопрочного крепежа может иметь заметный экономический эффект. Предлагаемая технология прошла испытания на ведущем российском метизном предприятии ОАО «ММК-МЕТИЗ» (г. Магнитогорск) и имеет большой инновационный потенциал.

Библиографический список

1. Лякишев Н.П. Нанокристаллические структуры - новое направление развития конструкционных материалов. Вестник российской академии наук, т. 73, 2003, № 5, с. 422 .
2. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. Acta mater. 2000. V. 48.
3. Горынин И.В. Наноструктурированные материалы – прорывное направление развития металлургии. В кн.: Нанотехнологии функциональных материалов, С.-Петербург, 2010, с. 41.
4. Рудской А.И. Нанотехнологии в металлургии. С.-Петербург, Наука, 2007, 185 с.
5. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы, Москва, ИКЦ «Академкнига», 2007, 398 с.
6. Коджаспиров Г.Е., Рудской А.И., Рыбин В.В. Физические основы и ресурсосберегающие технологии изготовления пластическим деформированием. С.-Петербург, Наука, 2007, 350 с.
7. Alymov M.I., Leontieva O.N. Synthesis of nanoscale Ni and Fe powders and properties of their compacts . Nanostr. Mat. 1995. V. 6. № 1-4.
8. McCandlish L.E., Kear B.N., Kim B.K. Processing and properties of nanostructured WC-Co. Nanostr. Mat. 1992. V. 1. № 2.
9. Haas V., Cho M., Ishii H., Inoue A. Behavior of quasicrystal-reinforced $Al_{94}Cr_1Mn_3Cu_2$ under fatigue conditions . Nanostr. Mat. 1999. V. 12. № 5-8.
10. Palumbo G., Thorpe S.J., Aust K.T. On the contribution of the triple junction to the structure and properties of nanocrystalline materials. Scripta Met. 1990. V. 24.
11. Лякишев Н.П., Алымов М.И., Добаткин С.В. Наноматериалы конструкционного назначения. Конверсии в машиностроении. 2002. № 6.
12. Siegel R.W., Fougere G.E. Mechanical properties of nanophase metals. Nanostr. Mat. 1995. V. 6. № 1-4.
13. Косицын И.И., Сагарадзе В.В., Копылов В.И. Формирование высокопрочного и высокопластичного состояния в метастабильных аустенитных сталях методом равноканально-углового прессования. Физика металлов и материаловедение. 999. Т. 88. № 5.

14. Robertson A., Erb U., Palumbo G. Practical application for electrodeposited nanocrystalline materials. *Nanostr. Mat.* 1999. V. 12. № 5-8.
15. Greer A.L. Changes in structure and properties associated with the transition from the amorphous to the nanocrystalline state. *Nanostr. Mat.: Science and Technology*. St. Petersburg, Russia, 1997.
16. Valiev R.Z., Hahn H.H., Langdon T.G. *Advanced Engineering Materials*, 2010, 12, No. 8.
17. Lowe T.S., Zhu Y.T. *Adv. Eng. Mat.*, 5, 2003, p. 373.
18. Sergueeva A.V., Stolyarov V.V., Valiev R.Z., Mukherjee A.K. *Scripta Mater.*, 2001, v. 45, p. 747.
19. Салищев Г.А., Валиахметов О.Р., Галлеев Р.М., Малышева С.П. *Металлы*, 1996, № 4, с. 86.
20. Stolyarov V.V., Shestakova L.J., Zharikov A.I. et. al.-In Proceedings of 9th Int. Conf. Titanium-99, Nauka, 2001. v. 1, p. 466.
21. Raab G.I., Soshnikova E.R., Valiev R.Z. *Mater. Sci. Eng.*, 2004. A 387-389, p. 674.
22. Vinogradov A., Agnew S. *Nanocrystalline Materials. Fatigue*. Deccer Enciklopedia of Nanoscience and Nanoyechnology, 2004, 2269.
23. Kim I., Kim J., Choo W.J., *Mater., Sci. Eng.*, 2003. A 342. p. 302.
24. Valiev R.Z., Sergueeva A.V., Mukherjee A.K. *Scripta Mater.*, 2003, v. 49. No. 7, p. 669.
25. Nacibulin A.G. at. Al. Nanoperticle Production by Copper (II) Acetylacetonate Vapor Decomposition – The effect of Carrier Gas Oxygen Concentration. *Aerosol Sci. Tech.*- 2002. vol. 36. No. 8, p. 899-911.
26. Tolochko O.V. et.al. Aerosol synthesis of iron and iron carbide nanoparticles: experimental and theory study. *European Aerosol Conference, Madrid, Spain, 2003, Vol. 1, p. 301.*
27. Kim D. et al. Aerosol Synthesis and Growth mechanism of Magnetic Iron particles. *Materials Science Forum.*-2007, Vol. 534-536, p. 9-12.
28. Hayashi, C. *Ultra-Fine Particles: Exploratory, Science and Technology*, USA, NJ: Noyes Publ.Westwood, 1997, p. 447.
29. Salischev G.A., Imaev R.M., Imaev V.M., Gabdulin N.K. *Mater. Sci. Forum*, 1993, v. 113-115, p. 613.
30. Салищев Г.А., Валиахметов О.Р., Галеев Р.М., Малышева М.П. *Металлы*, 1996, № 4, с. 86.

31. Chakkingal U., Suriadi A.B., Thomson P.F. // Scripta Mater. 1998, v. 39, p. 677.
32. Mishin O.V., Alexandrov I.V., Golubev O.V., Greshnov V.M., Valiev R.Z. In: Proc. of the Intern. Simposium "Metallography'95", - Stara Lesna (Slovakia), 1995, p. 315.
33. Y. Saito, H. Utsunomiya, N. Tsuji, T. Sakai. Acta mater. Vol. 47, No 2, pp. 579-583, 1999.
34. Kodjaspurov G.E., Rudskoy A.I., Naumov A.A.. Application of accumulative roll bonding process for production of ultra-fine grained IF steel sheets. High Technologies in Advanced Metal Science and Engineering 7 th International Conference., St. Petersburg, 2006, pp. 66-71.
35. Сегал В.М., Резников В.И., Дробышевский А.Е., Копылов В.И. Известия АН СССР Металлы, 1981, № 1, с. 115.
36. Valiev R.Z. Nanostructured Materials, 1995, v. 6, p. 73.
37. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М., Логос, 2000. 271 с.
38. Коджаспиров Г.Е., Добаткин С.В., Рудской А.И., Наумов А.А. Получение ультрамелкозернистого листа из ультранизкоуглеродистой стали пакетной прокаткой. Металловедение и термическая обработка металлов, 2007, № 12, с. 13-16.
39. U. Chakkindal, A.B. Suriadi, P.F. Thomson, Mater. Sci. Eng. A 266, 1999, pp. 241-249.
40. Zisman A.A, Rybin V.V., S. Van Boxel, M. Seefeldt, B. Verlinden, Equal channel angular drawing of aluminium sheet, Materials Science and Engineering, 2006, pp. 123-129.
41. H. Utsymoniya, K. Hatsuda, T. Sakai, Y. Saito, Mater. Sci. Eng. A372, 2004, pp. 199-206.
42. Романов О.Н. Вязкость разрушения конструкционных сталей, М., Металлургия, 1979, 176 с.
43. Валиев Р.З., Кайбышев О.А. Докл. АН СССР, 1981, т. 258, № 1, с. 92-95.
44. Valiev R.Z., Korznikov A.V., Mulyukov R.R. // Mater. Sci. Eng. 1993, v. A186, p. 141.

45. Korznikov A.V., Ivanishenko Yu.V., Laptionok D.V., Safarov I.M., Pilyugin V.P., Valiev R.Z. // *Nanostructured Materials*, 1994, v. 4, p. 159.

46. В.В. Рыбин. Большие пластические деформации и разрушение металлов. М., Metallurgia, 1986, 224 с.

47. Бернштейн М.Л., Добаткин С.В., Капуткина Л.М., Прокошкин С.Д. Диаграммы горячей деформации, структура и свойства сталей. М.:Металлургия, 1987, 544 с.

48. Григорьев А.К., Коджаспиров Г.Е. Термомеханическое упрочнение стали в заготовительном производстве. Ленинград, Машиностроение, 1985, 143 с.

49. Shunfa Ye, Wenhong Ding, Aidi Fang. Влияние прокатки и процесса охлаждения на микроструктуру и свойства С-Мн-стали, обработанной совместными добавками Al-Ti-Ca-Si. *Iron and Steel*, 1988, V. 23. - № 9, p. 31-35.

50. Морозов Ю.Д., Лунев Ю.Ю. Малоперлитные хладостойкие стали, микролегированные добавками Ti и Nb, для магистральных трубопроводов “северного исполнения”. Тезисы докл. Всес. конф. молодых ученых “Проблемы трубного производства”, Днепропетровск, ноябрь 1990. – М. – с. 58.

51. N. Jost, K. Escher, P Danner, M. Sade, K. Halter, E. Hornbogen, *Stahle emit Forme dachts, Blech Kohre Profile*. – 1980. – В. 37. - № 1. – S. 36-37.

52. Piao Min, Tsunakava Masaaki, Ryufuku Susumu, Tomota Yo., Эффект запоминания формы в высокомарганцевых сталях, *J. Fac. Eng. Ibaraki Univ.* – 1988. – V. 36. – P. 171-178.

53. Duan X., Stabbs W.M. The inhibition of stabilization in Cu-Zn-Al martensite memory alloys. *Scr. Met.* – 1989. – V. 23. - № 3. – P. 441-445.

54. Kei, Matmoka Hirashi, MicaZaki Akihiro, Tokizane Mosaharu Изменение микроdupлексной структуры и ее измельчение при горячей деформации сжатия в $\alpha+\gamma$ – двухфазной нержавеющей стали, Amezama, *J. Jap. Inst. met.* 1987, V. 39, № 11, P. 57.

55. Хайстеркамп Ф., Хулка К., Матросов Ю.И., Морозов Ю.Д., Эфрон Л.И., Столяров В.И., Чевская О.Н. Ниобийсодержащие низколегированные стали. Москва, «СПЭИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ», 1999, 90 с.

56. Рыбин В.В., Хлусова Е.И., Нестерова Е.В., Михайлов М.С., Формирование структуры и свойств низкоуглеродистой низколегированной

стали при термомеханической обработке с ускоренным охлаждением. Вопросы материаловедения, 2007, № 4 (52), с. 329-340.

57. Бернштейн М.А., Займовский В.А., Капуткина Л.М.. Термомеханическая обработка стали. М., Metallurgia, 1983 г, 480 с.

58. Горынин И.В., Рыбин В.В., Малышевский В.А., Хлусова Е.И. Хладостойкие стали для технических средств освоения арктического шельфа. Вопросы материаловедения, 2009, № 3 (59), с. 108-126.

59. Рыбин В.В., Малышевский В.А., Хлусова Е.И., Орлов В.В. и др. Высокопрочные стали для магистральных трубопроводов. Вопросы материаловедения, 2009, № 3 (59), с. 127-137.

60. Рудской А.И., Коджаспиров Г.Е. Перспективные технологии изготовления листа с субмикроструктурной и наноструктурой. Вопросы материаловедения, 2009, № 3 (59), с. 188-192.

61. Рудской А.И., Коджаспиров Г.Е., Сосин Д.В.; Сосин С.В. Упрочнение низколегированной малоуглеродистой стали путем создания ультрамелкозернистой структуры аккумулируемой прокаткой с соединением. XLVI Международная конференция «Актуальные проблемы прочности», Витебск, Беларусь, 2007, ч. 1, с. 160-162.

62. А.И. Рудской, Г.Е. Коджаспиров, М.А. Гордов. Влияние контролируемой прокатки на структуру и механические свойства марганцовистой низкоуглеродистой стали. Научно-технические ведомости СПбГПУ. С.-Петербург, 2008, вып. 3, с. 265.

63. Шлямнев А.П. Коррозионностойкие, жаростойкие и высокопрочные стали и сплавы, Интермет Инжиниринг", 2000, 232 с.

64. G.E. Kodjaspиров, V.V. Rybin, H. Apostolopoulos. Role of mesostructure in thermomechanical treatment of metallic materials. Metal Science and Heat Treatment, 2007, Vol. 1-2, p. 24-28.

65. G. Kodzhaspиров, A. Rudskoy, V. Rybin The effect of thermomechanical processing on the austenitic and duplex stainless steel mesostructure formation. 6th European Stainless Steel Conference., Helsinki, Finland, 2008, p. 579-584.

66. Шиммель Г. Методика электронной микроскопии, пер. с нем. М., 1972, с. 293.

67. Штанский Д.В. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения в нанотехнологических исследованиях. Рос. хим. ж. 2002. Т. XLVI, № 5. С. 82-87.
68. Handbook of nanophase and nanostructured materials. Vol. 2, 2005, 225 p.
69. Shtansky D.V., Kaneko K., Ikuhara Y., Levashov E.A. Surf. Coat. Technol., 2001, v. 148, p. 206.
70. Cowley J. M. Ultramicroscopy, 1992, v. 41, p. 335.
71. Practical Electron Microscopy and Its Application to Materials (Supervisor K. Maruyama, Editor-in-chief K. Nakai), Iron Steel Institute of Japan and Japan Institute of Metals, 2002.
72. Alexandrov I.V., Valiev R.Z. Philos. Mag. B, 1996, v. 73, № 6, p. 861.
73. Tavares C.J., Rebouta L., Riviere J.P. e. a. Thin Solid Films, 2001, v. 398-399, p. 397.
74. Cowley J.M. Ultramicroscopy, 1992, v. 41, p. 335.
75. Васильев Л.И., Глезер А.М. Современная электронная микроскопия металлических материалов. Ленинград, ЛДНТП, 1983, 20 с.
76. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ, пер. с англ., т. 1-2, М., 1984.
77. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982, 631 с.
78. Lowe T.S., Zhu Y. T. Adv. Eng. Mat. 5, 2003, P. 373.
79. Fokine V.A. In: Nanomaterials by Severe Plastic deformation, 2004. P. 798.
80. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. — М.: МИСИС, 2001. 416 с.
81. Титановые сплавы: Металловедение титана и его сплавов. Под ред. Б.А. Колачева, С.Г. Глазунова. - М.: Металлургия, 1992. 357 с.
82. Brunette D.M., Tengvall P., Textor M., Thomsen P. Titanium in medicine: Springer, 2001. P. 1019.

83. Boyer R., Welsch G., Collings E. *Materials Properties 9. Handbook: Titanium Alloys*. ASM International, 1998. 1048 p. 9. Popov A.A. et al. *Scripta Mater.*, 1997. V. 37. P. 1089.

84. Латыш В.В., Мухаметов Ф.Ф., Рааб Г.И., и др. Разработка и Исследование технологических методов получения нанокристаллического титана для ортопедии и травматологии. Актуальные вопросы ортопедии и травматологии. Уфа: Изд-во «Слово», 1997. С. 74-79.

85. Рааб Г.И. Валиев Р.З. Получение нанокристаллического титана. *Материаловедение и термическая обработка металлов*. 2000. № 9. С. 27-31.

86. R.Z. Valiev, I.P. Semenova, V.V. Latysh, A.V. Shcherbakov, E.B. Yakushina, Nanostructured Ti for biomedical application: new developments and challenges for commercialization, *Nanotechnologies in Russia*, Vol. 3, Nos. 9-10 (2008), pp. 593-601.

87. R.Z. Valiev, I.P. Semenova, V.V. Latysh, H. Rack, T.C. Lowe, J. Petruzelka, L. Dluhos, D. Hrusak, J. Sochova, Nanostructured titanium for biomedical applications, *Adv. Eng. Mater.*, 10, No. 8 (2008), pp. B15-B17.

88. Рааб Г.И., Валиев Р.З. Равноканальное угловое прессование по схеме Conform длинномерных наноструктурных полуфабрикатов их титана. Кузнечно-штамповочное производство. 2008. № 1. С. 21-27.

89. Л.З. Сайтова, И.П. Семенова, Рааб Г.И., и др. Повышение механических свойств сплава Ti 6Al-4Mo способами равноканального углового прессования и последующей пластической деформации. *Физика и техника высоких давлений*. 2004, том 14, № 4, с.19-24.

90. L.R. Saitova, I.P. Semenova, G.I. Raab, R.Z. Valiev, T.C. Lowe, Y.T. Zhu, Improving the Mechanical Properties of Ti-6Al-4V Alloy by Equal Channel Angular Pressing, *Proc. of the NATO Advanced Study Institute on Nanostructured Materials by High-Pressure Severe Plastic Deformation*, (Yuntian T. Zhu and Viktor Varyukhin, eds.) II. Mathematics, Physics and Chemistry – Vol. 212 (2006). pp. 241-247.

91. I.P. Semenova, G.I. Raab, L.R. Saitova, R.Z. Valiev The effect of equal channel angular pressing on the structure and mechanical behavior of Ti-6Al-4V alloy. *Mater. Sci. Eng. A* 387-389. 2004. P. 805-808.

92. R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.P. Semenova, Superplasticity in nanostructured materials: New challenges, *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 463, 2007, pp. 2-7.

93. I.P. Semenova, L.R. Saitova, G.I. Raab, A.I. Korshunov, Y.T. Zhu, T.C. Lowe, R.Z. Valiev, Microstructural Features and Mechanical Properties of the Ti-6Al-4V ELI Alloy Processed by Severe Plastic Deformation, Proc. of NanoSPD3 conference *Nanomaterials by Severe Plastic Deformation*, Mater. Sci. Forum, Vol. 503-504 (2006), pp. 757-762.

94. Пат. 2285738 Российская Федерация, МПК⁷ C1, C22F 1/18, B 21J 5/00/ Способ термомеханической обработки двухфазных титановых сплавов / Рааб Г.И., Баушев Н.Г., Сaitова Л.Р., Семенова И.П., Валиев Р.З.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «УГАТУ». - №2005113117/02; заявл. 29.04.2005; опубл. 20.10.2006, Бюл. № 29. 3 с.

95. Поздняк Л.А., Скрынченко Ю.М., Тишаев С.И. Штамповые стали: Металлургия, 1980.-244 с.

96. Боткин А.В., Шияхметов А.Ф., Рааб Г.И., и др. Моделирование процесса изотермической штамповки лопатки ГТД из наноструктурного сплава ВТ6. Труды междунар. науч.- техн. конф. «Современные достижения в теории и технологии обработки металлов». Санкт Петербург: Изд-во СПбПУ, 2006. С. 48-52.

97. Лихачев В.А., Кузьмин С.А., Каменцова З.П. Эффект памяти формы. Л.: ЛГУ, 1987. 216 с.

98. Прокошкин С.Д., Браиловский В., Хмелевская И.Ю. и др., Металловедение и термическая обработка металлов. 2005. № 5, 24-29.

99. Inaekyan K.E., Prokoshkin S.D., Brailovski V. et al. Mater. Sci. Forum, 2005, 503-504, 597-602.

100. Prokoshkin S.D., Korotitskiy A.V., Brailovski V. et al. Acta Mater., 2004, 52, 4479-4492.

101. Brailovski V., Prokoshkin S., Terriault P., Trochu F., Editors. Shape Memory Alloy: Fundamentals, Modeling and Applications. Montreal: ETS Publ., 2003, 851 p. 102. Пат. 2266973 Российская Федерация, МПК⁷ C1 C22F1/18//C22K1:00. Способ получения ультрамелкозернистых сплавов с эффектом памяти формы. Столяров В.В., Валиев Р.З., Пушкин В.Г., Прокофьев Е.А., Рааб Г.И., и др.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «УГАТУ». - № 2004117387/02; заявл. 07.06.2004; опубл. 27.12.2005, Бюл. 36. 3 с. 102.

102. Пат. 2266973 Российская Федерация, МПК⁷ C1 C22F1/18//C22K1:00. Способ получения ультрамелкозернистых

сплавов с эффектом памяти формы / Столяров В.В., Валиев Р.З., Пушкин В.Г., Прокофьев Е.А., Рааб Г.И., и др.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «УГАТУ». - № 2004117387/02; заявл. 07.06.2004; опубл. 27.12.2005, Бюл. 36. 3 с.

103. С.В. Добаткин, А.А. Кузнецов, Г.А. Салищев, Г.Е. Коджаспиров, Т.Н. Конькова, С.В. Шагалина Формирование субмикроструктурной структуры меди при аккумуляруемой прокатке с соединением. Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов. Москва, МИСиС, 2006, с. 35-36.

104. Valiev R.Z., Korznikov A.V., Mulyukov R.R. Mater. Sci. Eng. 1993., v. A186, p. 141.

105. Petit, V. Jeanclaude and C. Fressengeas. Break-up of copper shaped-charge jets: a combined experimental/numerical/analytical approach. Proc. 22th Int. Symp. Bal., 2005.

106. Свирский О.В., Власова М.А., Кирюшкин И.Н., и др. Сравнение пластичности кумулятивных струй из технической и высокоочищенной меди. Материалы XXXI науч.- техн. конф. «Проектирование систем». М.: МГТУ им. Баумана. 2004.

107. Пат. 2139164 Российская Федерация, МПК⁷ С1 В21J5/00, С21D7/00. Способ деформирования заготовок в пересекающихся каналах. Слобода В.Н., Валиев Р.З., Латыш В.В., Рааб Г.И.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «УГАТУ»- № 98108781/02; заявл. 12.05.98; опубл. 10.10.99, Бюл. № 28. 3 с.

108. Гриднев В.Н., Гаврилюк В.Г. Металлофизика. 1982, Т. 4, № 3. С. 74-87.

109. S.V. Dobatkin. In "Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation", T.C. Lowe, R.Z. Valiev (eds.), NATO Science Series, Kluwer Academic Publishers, v.3/80, Netherlands, 2000, 13-22.

110. S.V. Dobatkin, R.Z. Valiev, N.A. Krasilnikov and V.N. Konenkova. Proc. of 4th Inter.Conf. On Recrystallization and Related Phenomena (REX'99), Japan (1999) 913-918.

111. Добаткин С.В., Одесский П.Д., Рааб Г.И., и др. Теплое и горячее равноканальное угловое прессование низкоуглеродистых сталей. Металлы. 2004. № 1. С. 105-110.

Рудской Андрей Иванович
Коджаспиров Георгий Ефимович

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ
УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ МЕТАЛЛОВ**

Учебное пособие

2-е издание, переработанное и дополненное

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции
ОК 005-93, т. 2; 95 3005 – учебная литература

Подписано в печать 20.03.2012. Формат 60×84/16. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 15,5. Тираж 20. Заказ 8951б.

Отпечатано с готового оригинал-макета, предоставленного авторами,
в типографии Издательства Политехнического университета.
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.
Тел.: (812) 550-40-14
Тел./факс: (812) 297-57-76