

Министерство образования и науки Российской Федерации

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

А. И. Рудской

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ



Санкт-Петербург
«Наука»
2011

УДК 621.771/620.18
ББК 34.39
Р83

Рудской А. И. **Наноструктурированные металлические материалы.** — СПб. : Наука, 2011. — 270 с.

ISBN 978-5-02-025488-6

В книге приведены результаты исследований возможности получения субмикронных и наноструктурированных металлических материалов с использованием жидкофазных технологий, а также с использованием методов термомеханической обработки

Приведены результаты исследований физических свойств некоторых нанопорошковых материалов, особенностей их компактирования и спекания.

Рассмотрены проблемы и технологические решения при реализации процесса равноканального углового (РКУ) прессования, условия получения субмелкозернистых и наноструктурных материалов на основе алюминия.

Для инженерно-технических и научных работников, занимающихся проблемами нанотехнологии в металлургии с применением методов порошковой металлургии и процессов интенсивной пластической деформации.

Рецензенты

Доктор технических наук, профессор *К. М. Иванов*

Директор института автоматизации и процессов управления
Дальневосточного отделения РАН, член-корреспондент РАН

Ю. Н. Кульчин

ISBN 978-5-02-025488-6

© Рудской А. И., 2011

© СПбГПУ, 2011

© Издательство «Наука», 2011

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в мире наблюдается огромный интерес к субмикрористаллическим (СМК) и нанокристаллическим (НК) материалам. Этот интерес обусловлен тем фактом, что измельчение структуры материала позволяет решить важную проблему материаловедения — получение материалов с однородной микроструктурой и прогнозируемыми на этой основе физико-механическими свойствами и долговечностью. Этот интерес объясняется также стремлением улучшить свойства металлических материалов вследствие получения в них СМК и НК структуры.

Существует большое разнообразие методов физико-химического воздействия на металлические материалы в процессах кристаллизации, деформации, термической обработки, приводящих к измельчению структуры. Тем не менее традиционные технологии производства металлических материалов обычно придают им крупнозернистое строение, поскольку в большинстве из них используется такая температура обработки, при которой возникающие мелкие зерна нестабильны и увеличиваются в результате роста.

Впервые термин «нанокристаллические материалы» был введен Г.Глейтером [1]. Главный акцент был сделан на решающей роли многочисленных поверхностей раздела в наноматериалах как основе для существенного изменения свойств твердых тел. По оценкам, приведенным в [2,3], доля поверхностей раздела в общем объеме материала должна составлять примерно 50 % и более. Размер зерен в СМК и НК материалах лежит в пределах 10–100 межатомных расстояний. Согласно определению, данно-

му авторами [3], для СМК и НК зеренной структуры среднее расстояние между границами зерен должно быть меньше чем 1 мкм или 100 нм во всех направлениях. Таким образом, из-за большой протяженности границ, а также из-за существенных особенностей строения СМК и НК материалы представляют и своеобразный поликристалл, состоящий из двух фаз: зеренной и зернограницной. При этом зернограницная фаза включает в себя не только границу, но и некоторую приграницную относительно нее зону [4]. Чем больше протяженность границ и менее неравновесно их состояние, тем большее влияние оказывает зернограницная фаза на свойства мелкозернистого материала в целом.

К настоящему времени разработано большое количество методов получения объемных наноструктурных материалов. Среди них — методы порошковой металлургии, в частности консолидации ультрадисперсных порошков, полученных газовой конденсацией в атмосфере инертного газа [5, 6] или плазмохимическим методом [6], аэрозольным [7] и химическим синтезом [8], а также измельчением порошков в шаровой мельнице [9, 10]. Данные методы явились основой для развития технологий, связанных с совершенствованием структуры и свойств НК материалов. Вместе с тем до сих пор существуют проблемы в развитии этих методов, связанные с сохранением остаточной пористости при компактировании, загрязнением образцов при подготовке порошков или их консолидации, а также практическим использованием этих материалов.

Пластическая деформация является эффективным средством формирования структуры металлов. В процессе деформации внутри материала идут необратимые изменения его кристаллического строения: повышается плотность дислокаций, возрастает концентрация точечных дефектов и дефектов упаковки, возможно образование ячеистой структуры. В совокупности эти изменения ведут к образованию определенной дислокационной структуры, характеризуемой типом, плотностью и пространственным распределением несовершенств кристаллического строения [11]. Основные закономерности формирования структуры в процессе пластической деформации определяются совокупностью параметров исходного структурного состояния материала, температурно-скоростными условиями деформирования, а также механикой процесса деформации.

Большой вклад в развитие исследований, связанных с модификацией физико-механических свойств наноматериалов методами интенсивной пластической деформации и компактирования (наночастицами) внесли работы И.В. Горынина и В.В. Рыбина [12, 13].

В настоящее время теоретический и практический интерес представляет изучение особенностей структурообразования в области больших пластических деформаций. Это открывает значительные перспективы для создания СМК и НК материалов.

Автор данной работы не претендует на полное обобщение всех технологических процессов получения СМК и НК материалов, применяемых в металлургии. В книге предпринята попытка обобщения существующих данных о технологиях производства этих материалов, а также приведены результаты исследований, проводимых с участием автора на факультете технологии и исследования материалов Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

Особую благодарность автор выражает сотрудникам, факультета технологии и исследования материалов СПбГПУ профессорам О.В. Толочко, Ю.И. Рыбину, Г.Е. Коджаспирову, А.А. Казакову, Н.Г. Колбасникову, А.М. Золотову, доцентам Р.А. Паршикову, С.Г. Фомину и другим сотрудникам, оказавшим большую помощь при подготовке этой книги.

Глава 1

НАНОМОДИФИЦИРОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

Когда речь идет о возможностях наномодифицирования металлических расплавов, то, отбросив детали и анализ отдельных стадий процесса, можно однозначно ответить на вопрос о перспективах такой технологии получения сталей и сплавов. Известно, что заранее приготовленные частицы можно ввести в расплав извне (экзогенная технология) или спровоцировать их образование из составляющих реагентов в недрах металлического расплава (эндогенная технология). Для реализации названных технологий, наряду с решением задачи ввода или провоцирования частиц в расплаве, нужно обеспечить их устойчивость, что предполагает смачиваемость в системе «частица-расплав». Смачиваемость в этой системе возможна только при химическом характере взаимодействия на границе раздела «частица-расплав», однако при взаимодействии расплава с частицами будет протекать их интенсивное растворение и перекристаллизация через жидкую фазу: мелкие частицы будут растворяться, а крупные — расти. Это даже при гипотетическом предположении, что удалось решить непростую задачу ввода в расплав равновесных с ним частиц. Диффузия в жидком металле столь быстротечна, что за несколько секунд система приходит в равновесие в локальных объемах вокруг растущих частиц. Учитывая, что при массовом производстве разливка стали может длиться десятки минут, можно предположить, что частицы любой природы (эндо- или экзогенной) в условиях реального металлургического производства не смогут сохранить свои нанометрические размеры. Поэтому даже, если удалось ввести наночастицы в расплав или, что не менее сложно, спровоцировать образование таких частиц в расплаве, то удержать их в нем не удастся.

Работы по введению в металлические расплавы ультрадисперсных карбонитридов титана и других соединений, полученных плазмохимическим синтезом, начаты с 60-х гг. прошлого века и проводятся по настоящее время. Наибольшее число исследований по упрочнению сплавов дисперсными частицами выполнено для материалов, предназначенных для использования в условиях высоких температур и напряжений. Большое разнообразие составов дисперсно-упрочненных сплавов (ДУС), получаемых металлургическим путем, вызывает необходимость их классификации с целью проведения систематического анализа и установления общих закономерностей упрочнения сплавов дисперсными частицами. В работе [14] аналогично методам, применяемым при анализе фазовых равновесий [15], разработана классификация, в соответствии с которой в каждом сплаве выделяется основное звено — трехкомпонентная система, включающая металл-основу Me' , элемент внедрения X (углерод, кислород, азот, бор) и металл Me'' , образующий тугоплавкое соединение с элементом внедрения (металлы IVА и VА групп или РЗМ). Квазибинарный разрез системы $Me'-X-Me''$ представляет собой, как правило, эвтектический тип диаграммы состояния, в котором можно выделить исходя из объемного содержания и характерной морфологии второй фазы, а также в зависимости от способа получения, четыре группы сплавов: дисперсно-упрочненные стареющие, дисперсно-упрочненные литейные, эвтектические и заэвтектические.

Дисперсно-упрочненные сплавы первой группы содержат ограниченное количество упрочняющей фазы (до 1об. %), при этом эти сплавы термообрабатываются по режиму, включающему закалку и старение; часто термообработку совмещают с процессом деформации. Когерентная граница раздела, малые расстояния между частицами и размер частиц порядка $(1.5-5.0)10^{-2}$ мкм после таких обработок обеспечивают высокие прочностные свойства сплавов этой группы [16], однако из-за структурной нестабильности выше $0.6 T_{пл}$ их применение ограничено.

Дисперсно-упрочненные сплавы второй группы классифицируют по применению как литейные [15]. Они характеризуются высокой прочностью, но низкой пластичностью из-за крупных выделений вдоль границы зерен или субзерен. Высо-

кая концентрация упрочняющей фазы в сплавах этой группы, которая близка или выше предельной растворимости при температуре эвтектики, исключает термообработку по схеме дисперсионного твердения. Для очистки пересыщенного раствора и снятия литейных напряжений для таких сплавов проводят выравнивающий отжиг при температуре $0.6 T_{пл}$ [17]. Подбором оптимальной для данной матрицы упрочняющей фазы и модифицирующих добавок получают высокую жаропрочность при удовлетворительной пластичности [17]. Наибольшей жаропрочностью рассматриваемые сплавы отличаются в литом состоянии, когда определяющее значение в дисперсном упрочнении имеет сложная морфология второй фазы [15, 17]. С точки зрения теории дисперсного упрочнения в стареющих сплавах основное значение имеет дисперсность фазы, тогда как в сплавах II классификационной группы определяющую роль играет объемное содержание фазы, ее морфология и стабильность против коагуляции при высоких температурах [14].

Эвтектические сплавы содержат до 30 об. % и более второй фазы. На практике, хотя эвтектической концентрации согласно диаграмме состояния отвечает состав, наблюдается широкая область составов сплавов, которые имеют эвтектическую структуру [18]. Технология направленной кристаллизации эвтектических сплавов позволяет в широких пределах управлять структурой, создавая варианты композиционных материалов [19].

Заэвтектические сплавы металлургическим путем, как правило, не получают, поскольку вся структура отличается крайней неоднородностью с точки зрения размера частиц и их распределения. Такая структура обуславливает крайне неудовлетворительное сочетание прочностных и пластических свойств сплавов, поэтому получают их исключительно методами порошковой металлургии [20]. Монополия таких методов в получении ДУС этой, а также II классификационной группы, объясняется гарантированным обеспечением упомянутыми методами высокой дисперсности упрочняющей фазы в металлической матрице, а последнее обеспечивает высокие жаропрочные свойства композиции в целом. Однако методы порошковой металлургии недоступны для крупносерийного энергетического машиностроения, поэтому исследователи разных стран пытались получать ДУС жидкофазными методами [21], которые могли бы открыть перспекти-

вы более широкого использования этих сплавов в изготовлении деталей и узлов, предназначенных для работы в условиях высоких температур и напряжений.

Экзогенное упрочнение. Среди жидкофазных методов получения ДУС можно выделить ряд способов, общим признаком которых является то, что в расплав тем или иным методом вводят синтетические упрочняющие частицы, чем обеспечивается экзогенное упрочнение металлической матрицы. Известно несколько способов ввода экзогенных частиц: в струе инертного газа [22–25]; переплавом брикетов, изготовленных методом смешивания тонкоизмельченных материалов [26, 27]; с помощью лигатур на основе синтетических частиц [28, 30, 31]; с помощью лигатур, полученных металлургическим способом [32].

В патенте [25] предложен способ получения композитов из расплавленных металлов (Mg, Al, Fe, Ni, Cr, Co), в которые вводят твердые нерастворимые частицы (Al_2O_3 , BeO, CaO, CeO_2 , TiO_2 , MgO, ThO_2 , UO_2 , ZrO_2), либо карбиды, бориды, нитриды (Nb, Ta, Hf, Ti, Zr) с размером от $1 \cdot 10^{-3}$ до 10 мкм. Частички вводят в виде порошка или тонких волокон, полученных из монокристаллов. Для достижения равномерного распределения дисперсных частиц в расплаве первые вводят в виде суспензии в жидкости или подогретого инертного газа (Ar, He) при энергичном перемешивании основного металла. Количество дисперсных частиц может изменяться от 0.5 до 20.0 % по объему. После равномерного распределения частиц в массе металла готовый композит дегазируют в вакууме.

С целью повышения жаропрочности и жаростойкости никелевого сплава в него «впрыскивали» дисперсные частицы ZrO_2 , ThO_2 и TiC [23]. Расплав раскисляли, добавляли Nb или Mo и разливали, вдвывая частицы в процессе разлики в струе сжатого аргона. Слитки (массой 2 кг) подвергали нормализации при 1000 °С 5 часов и ковали в горячем состоянии. Сплавы, содержащие частицы, имели более высокие длительные свойства, чем сплавы без частиц, при этом добавки Nb способствовали уменьшению диаметра частиц и существенному повышению прочности и пластичности сплавов.

Введением дисперсных частиц оксидов в струю жидкой стали достигают упрочнения последней [24]. В расплавленный в открытой высокочастотной печи металл присаживают C, V, Ti,

Nb (один из них), которые изменяют поверхностное натяжение жидкой стали и межфазное натяжение на границе расплав-оксид. Во время выпуска с помощью плазменного распылителя в струю стали в токе аргона водят TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , SeO_2 . Слитки подвергают гомогенизации, горячей деформации и термообработке. Параметры распределения экзогенных дисперсных частиц определяются типом вводимых частиц, средний размер которых уменьшается при добавлении оптимального количества вышеуказанных элементов. Размер частиц Al_2O_3 и ZrO_2 менее 0,12 мкм, что при увеличении их объемной доли приводит к повышению твердости, пределов текучести и прочности. Получены положительные практические результаты упрочнения стали X18H8 частичками ZrO_2 и Al_2O_3 , а также никеля частицами ThO_2 .

Авторами работы [26, 27] было исследовано упрочнение нихрома дисперсными частицами оксидов ZrO_2 и Al_2O_3 . Литой композиционный материал получали вакуумным дуговым переплавом электродов с заранее введенным в них порошком упрочняющей фазы. Электроды получали прессованием и спеканием порошков нихрома с тремя объемными процентами упрочняющих оксидов диаметром 0.4–1.0 мкм. При той же прочности пластичность литого нихрома в 10 раз превосходит пластичность того же материала, полученного методами порошковой металлургии. При этом установлено, что введение поверхностно-активных элементов (Ti, Y, Mg) в количестве 0.2–0.3 масс. % способствует измельчению и более равномерному распределению дисперсных включений оксидов ZrO_2 , HfO_2 , Al_2O_3 [27].

Опыт введения дисперсных частиц в расплав с помощью лигатур изложен в работе [32]. Лигатуры, полученные металлургическим способом (закалкой расплава, предварительно насыщенного азотом и нитридообразующими), содержали 1–3 масс. % нитридов размером 0.5–2.0 мкм. Полученные таким образом лигатуры вводили в расплав, при этом в готовом сплаве содержание неметаллической фазы не превышало 0.3 масс. %. В результате были достигнуты положительные эффекты в повышении прочностных и пластических (горячих и при 20 °С) свойств сплавов. Большие размеры и малые концентрации упрочняющей фазы в лигатуре ограничивают возможности применения этого способа введения частиц.

Работы по введению частиц ультрадисперсных порошков (УДП) плазмохимического синтеза в составе брикетов проводились в Омском политехническом институте [29–31]. Авторы этого метода рассматривают воздействие брикетов как искусственную гетерогенизацию расплава перед кристаллизацией. Положительное воздействие УДП, вводимых во время проведения плавки, авторы иллюстрируют на примере хромистого чугуна, стали типа 110Г13Л и никелевых сплавов [29, 30]. Несмотря на большой объем интересных технологических исследований, выполненных в этих работах, физико-химические аспекты этого метода не разработаны. Авторы даже не сообщают конкретных составов вводимых частиц, утверждая, что главное не в их составе, а в их размере, который должен быть 0.01–0.05 % мкм [30, 31].

В способе получения ДУС, описанном в патенте [33], композиционные материалы, представляющие собой устойчивую суспензию тугоплавких оксидных частиц в металле, получают обычной плавкой и литьем. Составные части композиционного материала:

1 — металл, образующий оксид, восстанавливаемый в водороде до 1000 °С — Fe, Co, Ni, Mo, W;

2 — используемый как связующий металл, образующий оксид, не восстанавливаемый в водороде до 1000 °С — Be, Mg, Al, Si, Ti, Zr;

3 — диспергированные в металле из группы 1 тугоплавкие оксидные частицы размером 0.025–0.250 мкм, устойчивые в расплаве металла из группы 1 — BeO, Y₂O₃, ZrO₂, Al₂O₃.

Присутствие в расплаве металла из группы 2 обеспечивает образование металлофильной оболочки на оксидах из группы 3, из-за чего значительно увеличивается смачиваемость последних, так что в течение 30 мин расплав не расслаивается. Технология приготовления сплава состоит из ряда операций:

— приготовление коллоидного раствора тугоплавких частиц;
— соосаждение оксидов металла из группы 2 на оксидах из группы 3;

— восстановительный отжиг осадка и получение гранулированного порошка оксидов из группы 3 в оболочке металла из группы 2, препятствующей коагуляции частиц при введении в расплав металла из группы 1;

— выплавка и контроль.

Эндогенное упрочнение. Способ жидкофазного получения ДУС, при котором упрочняющая фаза с помощью тех или иных технологических приемов формируется непосредственно в расплаве, называется эндогенным упрочнением.

Известен способ получения металлического композита [34]. Смесь металла (Ti, Nb, Zr, Hf, Ta) с оксидами этого металла и торием плавят в инертной атмосфере, в результате чего указанные оксиды реагируют с образованием 0.015–4.000 мол. % оксида тория, равномерно распределенного в металлической основе. Главной металлической составляющей для такого способа рассматривается титан, причем наиболее оптимальными являются частицы диаметром 0.1 мкм в количестве 1–3 мол. %.

Авторами работы [35] была изучена возможность упрочнения хрома с помощью дисперсных частиц фаз внедрения. Соблюдением определенных условий плавки, состава и обработки получили сплавы, обладающие сочетанием высоких прочностных и пластических свойств. Размер частиц в таких сплавах составлял 0.1–0.3 мкм, а содержание азота [N] = 0.2–0.5 масс. %.

Таким образом, в литературе имеется достаточно большое количество публикаций, где описаны приемы организации процессов получения дисперсной тугоплавкой фазы в расплаве и частиц субмикронных размеров в готовых отливках. Опубликовано громадное число работ, включая монографии, «разработанные» технологии защищены патентами, однако ни одна из них не работает в промышленности. Причина одна: нет фундаментальной причины для обеспечения устойчивости наночастиц в металлических расплавах.

Попытаемся, используя расчетные методы, обосновать необходимые условия зарождения и роста нитридных включений, при которых обеспечивается в готовых отливках их достаточное количество и субдисперсная морфология, необходимая для обеспечения прямого эффекта упрочнения, подобного тому, который реализуется в классических порошковых дисперсно-упрочненных сплавах [20, 36]. Учитывая наибольшую достоверность термодинамических и других физических параметров у стальных расплавов по сравнению с высоколегированными никелевыми, проведем эти исследования на стали 08X18H10T эндогенными нитридами титана.

Расчет интенсивности образования зародышей неметаллических фаз в стальных расплавах проводят, используя классиче-

ские уравнения Фольмера для однокомпонентных жидкостей [37, 38] и в силу этого учитывающие только флуктуации энергии. Уточнение, связанное с учетом флуктуации концентраций [39, 40], показало, что степень пересыщения, соответствующая началу зародышеобразования, увеличивается в растворах по сравнению с однокомпонентными жидкостями в 1.5–2.5 раза в зависимости от величины межфазного натяжения. Возможно описание зародышеобразования неметаллических фаз в стальных расплавах на основе положений термодинамики неравновесных процессов [41, 42], однако сложность используемого при этом математического аппарата и отсутствие теоретических констант затрудняют использование этого метода. Поэтому рассчитаем интенсивность появления зародышей, учитывая только флуктуацию энергии. Такая оценка будет наиболее оптимистичной с точки зрения формирования дисперсной морфологии нитридных частиц в расплаве.

Воспользуемся расчетной формулой, известной из работ [43]:

$$I = n' \left(\frac{\sigma_{\text{м-в}}}{k \cdot T} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{2 \cdot V}{9\pi} \right)^{1/3} \cdot n \cdot \frac{k \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G k}{RT}}, \quad (1)$$

где I — число зародышей, возникающих в единицу времени в 1 м^3 расплава; n' — число атомов на поверхности зародыша критического размера; $V = 1/n$ — объем, приходящийся на один атом исходной фазы; k и h — постоянные Больцмана и Планка; R — газовая постоянная; $\sigma_{\text{м-в}}$ — межфазное натяжение на границе выделяющегося нитрида и расплава;

Критический радиус сферического зародыша r_k , согласно [44]:

$$r_k = \frac{2\sigma_{\text{м-в}} \cdot V_{\text{TiN}}}{\Delta G}, \quad (2)$$

где $V_{\text{TiN}} = \frac{M_{\text{TiN}}}{\rho_{\text{TiN}}}$ — молекулярный объем TiN (M_{TiN} и ρ_{TiN} —

молекулярная масса и плотность TiN); $\Delta G = RT \lg(\alpha)$ — изменение энергии Гиббса при образовании 1 моль TiN (α — степень пересыщения реагентов, рассчитанная как отношение произведений растворимости реагентов, наблюдаемых при образовании зародыша критического размера, к их равновесным значениям).

Тогда с учетом кубической симметрии нитрида титана (параметр решетки $h_p = 4.249 \cdot 10^{-10}$ м) на поверхности зародыша площадью $4\pi r_k^2$ разместится молекул TiN:

$$n' = \frac{s_k}{h_p^2} = 4\pi \left(\frac{2\sigma_{M-B} \cdot V_{TiN}}{\Delta G \cdot h_p} \right)^2. \quad (3)$$

Число частиц в единице объема расплава найдем, зная концентрацию одного из реагентов, связанного в нитриды:

$$n = N_A \cdot \frac{TiN_{Me}}{M_{TiN}} = N_A \cdot \frac{\rho_{ст} [Ti]_{TiN}}{100 \cdot A_{Ti}}, \quad (4)$$

где TiN_{Me} — масса TiN в единице объема расплава, кг; $\rho_{ст}$ — плотность стали, $[Ti]_{TiN}$ — концентрации титана в образовавшихся нитридах титана; N_A — число Авогадро.

Изменение энергии Гиббса при образовании зародыша критического размера вычисляется из уравнения [45]:

$$\Delta G_{max} = \frac{3}{4} \pi \sigma_{M-B} r_k^2 = \frac{16\pi \sigma_{M-B}^3 M_{TiN}^2}{3\rho_{TiN}^2 (\Delta G)^2}. \quad (5)$$

Тогда окончательное выражение для расчета интенсивности зарождения нитрида титана в стальном расплаве можно представить в виде зависимости:

$$I = \frac{A}{(\Delta G)^2} \cdot \exp\left(\frac{-B}{(\Delta G)^2}\right), \quad (6)$$

$$A = 4\pi \cdot \left(\frac{2\sigma_{M-B} \cdot M_{TiN}}{\rho_{TiN} \cdot h_p} \right)^2 \cdot \left(\frac{\sigma_{M-B}}{k \cdot T} \right)^{1/2} \times \\ \times \left(\frac{2}{9\pi} \right)^{1/3} \cdot \frac{kT}{h} \cdot \left(\frac{\rho_{ст} \cdot [Ti]_{TiN}}{100 \cdot A_{Ti}} \right) \cdot N_A, \quad (7)$$

$$B = \frac{16\pi \sigma_{M-B}^3 M_{TiN}^2}{3\rho_{TiN}^2}. \quad (8)$$

За малый промежуток времени $\Delta\tau$ образуется $I_i \Delta\tau$ зародышей TiN. Рассчитаем изменение концентрации реагентов в расплаве при зарождении $I_i \Delta\tau$ включений нитрида титана радиусом r_k . В 1 м^3 расплава за счет образования таких зародышей из раствора к i -му моменту времени будет выведено титана:

$$\Delta[\text{Ti}]_{3,i} = I_i \cdot \Delta\tau \cdot \frac{3}{4} \cdot \pi r_{k,i}^3 \cdot \rho_{\text{TiN}} \cdot \frac{100 A_{\text{Ti}}}{M_{\text{TiN}} \cdot \rho_{\text{ст}}} \left/ (1 - V_{\text{об},i}) \right., \quad (9)$$

где $V_{\text{об},i}$ — объем зоны обеднения вокруг растущего зародыша.

Известно, что вокруг растущего включения концентрации реагентов релаксируются в течение 1 секунды в объеме размером до 10 радиусов включения. В таких зонах пересыщение по реагентам недостаточно для интенсивной нуклеации, поэтому зарождение новых включений в них практически не наблюдается. Использование множителя $1/(1 - V_{\text{об},i})$ в уравнении (9) исключает из рассмотрения объем этих зон, как возможных для образования новых включений:

$$V_{\text{об},i} = \sum_{j=1}^{N_i} \frac{4}{3} \pi (10r_{k,j})^3 \cdot N_j, \quad (10)$$

где N_i — число включений в i -й момент времени.

Рассмотрим теперь рост образовавшихся включений. Пусть к i -му моменту времени их было уже N_j . Предполагая, что задача имеет сферическую симметрию, найдем радиус объема вокруг каждого из этих включений:

$$R_{k,i} = \left(\frac{3}{4\pi N_i} \right)^{1/3}. \quad (11)$$

Как показали исследования уравнения Фика, вокруг каждого m -го включения радиусом $R_{m,i}$ по координате r практически мгновенно (за $1 \cdot 10^{-4}$ с) устанавливается стационарное распределение концентраций титана:

$$[\text{Ti}]_{m,i} = -([\text{Ti}]_{k,i} - [\text{Ti}]_{p,i}) \cdot \frac{R_{m,i}}{r} + [\text{Ti}]_{k,i}, \quad (12)$$

где $R_{m,i} < r < R_{k,i}$; $[\text{Ti}]_{k,i}$ и $[\text{Ti}]_{p,i}$ — содержание титана на границе соприкасающихся объемов и равновесная концентрация.

Величину $R_{m,i}$ найдем, уточняя размер каждого m -го включения, начиная со следующего шага по времени после момента его зарождения:

$$R_{m,i} = r_{K,m} + \sum_{r_{3,m+\Delta\tau}}^{\tau_i} \Delta R_{m,\tau_i}, \quad (13)$$

где $r_{3,m}$ — момент времени, при котором состоялось зарождение m -го включения.

Величину $\Delta R_{m,\tau_i}$ рассчитаем из уравнения баланса массы реагента для растущего включения:

$$\Delta R_{m,\tau_i} = 100 \cdot D_{\text{Ti}} M_{\text{TiN}} \frac{([\text{Ti}]_{K,i} - [\text{Ti}]_{p,i})}{(R_{K,i} - R_{m,i-1}) A_{\text{Ti}}} \Delta\tau. \quad (14)$$

Рассчитаем общую массу титана в металлическом растворе, распределенную вокруг всех N_i включений:

$$M_{\text{Ti}} = \sum_{m=1}^{N_i} \left(\int_{R_{m,i}}^{R_{k,i}} 4\pi r^2 [\text{Ti}]_{m,i} dr \right) \cdot \frac{\rho_{\text{ст}}}{100}. \quad (15)$$

Подставим в это выражение уравнение (12), тогда после интегрирования имеем:

$$M_{\text{Ti},i} = \frac{\rho_{\text{ст}}}{100} \sum_{m=1}^{N_i} \left(\frac{4\pi}{3} [\text{Ti}]_{K,i} \cdot (R_{k,i}^3 - R_{m,i}^3) - 2\pi R_{m,i} ([\text{Ti}]_{K,i} - [\text{Ti}]_{p,i}) (R_{k,i}^2 - R_{m,i}^2) \right) \Delta\tau. \quad (16)$$

Из уравнения (14) найдем изменение массы титана в расплаве $\Delta M_{\text{Ti},i}$ при изменении его концентрации в металлическом растворе на величину $\Delta[\text{Ti}]$, учитывая при этом, что величина $\frac{4\pi}{3} R_{k,i}^3 \cdot N_i$ представляет собой рассматриваемый объем расплава (1 м³):

$$\Delta M_{\text{Ti},i} = \frac{\rho_{\text{ст}}}{100} \left(1 - 2 \cdot \pi R_k^2 \sum_{m=1}^{N_i} R_{m,i} + \frac{2}{3} \pi \sum_{m=1}^{N_i} R_{m,i}^3 \right) \Delta[\text{Ti}]. \quad (17)$$

С другой стороны, зная плотность потока титана ($q_{m,i}$) к поверхности включения $F_{m,i}$, рассчитаем это же изменение $\Delta M_{Ti,i}$ за счет роста включения:

$$\begin{aligned} \Delta M_{Ti,i} &= \\ &= \frac{\rho_{ст}}{100} \sum_{m=1}^{N_i} q_{m,i} \cdot F_{m,i} \cdot \Delta\tau = \frac{4\pi D_{Ti} \cdot \rho_{ст}}{100} \left([Ti]_{K,i} - [Ti]_{p,i} \right) \sum_{m=1}^{N_i} R_{m,i} \cdot \Delta\tau. \end{aligned} \quad (18)$$

Приравнивая правые части уравнений (17) и (18), найдем изменение концентрации титана за счет роста нитридных частиц:

$$\Delta [Ti]_{p,i} = \frac{4\pi D_{Ti} \left([Ti]_{K,i} - [Ti]_{p,i} \right) \sum_{m=1}^{N_i} R_{m,i}}{\left(1 - 2 \cdot \pi R_k^2 \sum_{m=1}^{N_i} R_{m,i} + \frac{2}{3} \pi \sum_{m=1}^{N_i} R_{m,i}^3 \right)} \cdot \Delta\tau. \quad (19)$$

Общее изменение концентрации титана $\Delta [Ti]_{S,i}$ будет складываться из изменения этой концентрации за счет зарождения нитридных включений, также за счет их роста:

$$\Delta [Ti]_{\Sigma,i} = \Delta [Ti]_{3,i} + \Delta [Ti]_{p,i}. \quad (20)$$

Полученные соотношения позволяют построить замкнутый алгоритм процесса зарождения и роста нитридных включений в стальном расплаве. Расчет проводили, задавая достаточно малый шаг по времени так, что соответствующий шаг по температуре не превышал 0.01 К. Термическую кривую рассчитывали по уравнению Гиршовича. Зная температуру жидкой стали, рассчитывали равновесные концентрации реагентов по методике. Сравнивая полученные равновесные значения с текущими значениями реагентов, определяли степень пересыщения a , которая является движущей силой процессов зарождения (уравнения (6)–(8)) и роста нитридных включений (уравнения (13)–(14)). После расчета изменения концентраций реагентов при зарождении (уравнение (9)) и росте (уравнение (19)) включений счет продолжали в цикле по времени вплоть до температуры ликвидуса стали.

В результате расчета получили распределение частиц по размерам к моменту времени, соответствующему температуре ликвидуса стали при разных скоростях ее охлаждения (рис. 1.1).

Влияние скорости охлаждения расплава на характер распределения частиц по размерам

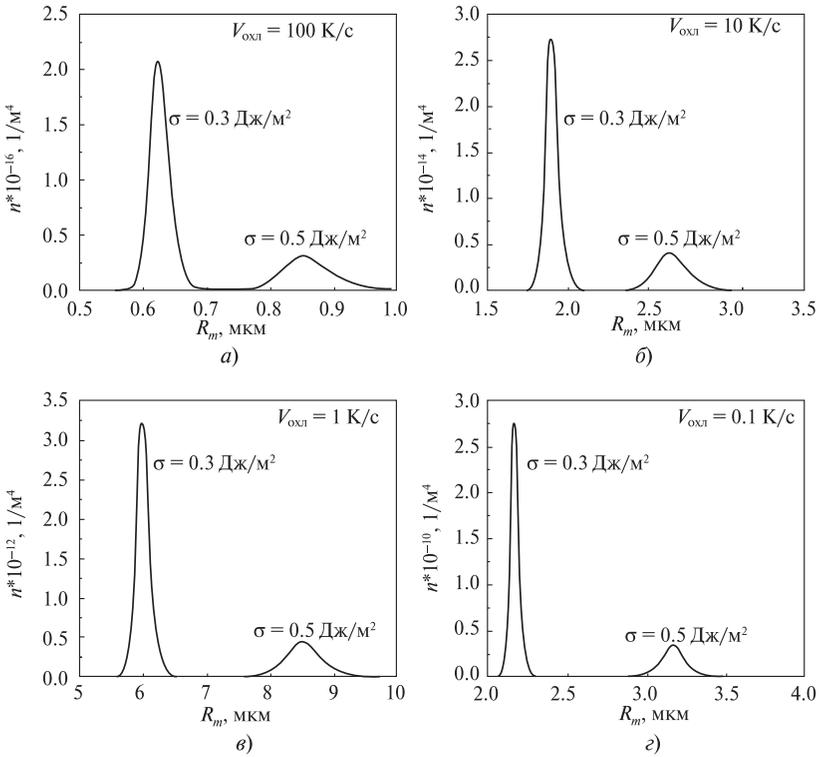


Рис. 1.1. Результаты численного моделирования процессов зарождения и роста включений TiN в расплаве 08X18N10T (0.011 %N, 0,5 %Ti). Распределение включений по размерам при $V_{\text{охл}}=100$ (а), 10(б) и 1(в) и 0,1 К/с (г).

Исходные данные для расчета были выбраны следующие: стальной расплав 08X18N10, содержащий 0.5 % Ti и 0.013 % N; межфазное натяжение $\sigma_{\text{м-в}}=0.3 \text{ Дж/м}^2$; скорости охлаждения расплава 63, 15 и 4 К/с соответственно при размере дендритной ячейки 0.005, 0.01 и 0.02 м.

Значение межфазной энергии, рассчитанное из уравнения Дюпре ($\sigma_{\text{м-в}} = \sigma_{\text{н-в}} - \sigma_{\text{м}} \cos \theta$) для рассматриваемой системы с учетом поверхностного натяжения нитрида титана, $\sigma_{\text{н-в}} = 2.31 \text{ Дж/м}^2$

[46], стали $\sigma_M = 1.5 \text{ Дж/м}^2$ [278] и краевого угла смачивания $\theta = 60^\circ$ равно $1,56 \text{ Дж/м}^2$. Однако, как показали расчеты, при значении $\sigma_{H-B} > 0,5 \text{ Дж/м}^2$ в изучаемой системе гомогенные вторичные включения нитрида титана не образуются. Этот факт подтверждается в целом ряде других работ [48–50], где предполагается, что межфазная граница при зародышеобразовании не является равновесной. Поэтому, как справедливо отмечают авторы работы [45], при расчетах зародышеобразования следует использовать динамические величины межфазного натяжения, значения которых намного ниже соответствующих равновесных «статических» межфазных натяжений, измеренных, например, методом лежащей капли. В этой связи для расчетов выбрано значение $\sigma_{M-B} = 0.3 \text{ Дж/м}^2$, которое несколько меньше $\sigma_{M-B} = 0.5 \text{ Дж/м}^2$, выше которого гомогенных вторичных включений не образуется.

Как следует из результатов, представленных на рис. 1.1, при реализуемых в металлургической практике скоростях охлаждения расплава даже при температуре ликвидуса стали не обеспечивается необходимая дисперсность нитридных включений. Последующая кристаллизация расплава будет способствовать их дальнейшему росту. Даже при скорости охлаждения 100 К/с , что может быть реализовано при литье в металлический кокиль, размер нитридов ($\approx 1 \text{ мкм}$) несоизмерим с диаметром включений, необходимым для дисперсного упрочнения сплавов. Отметим, что в экспериментах по закалке расплавов в плоский металлический кокиль мы наблюдали частицы нитридов именно такого размера (рис. 1.2).

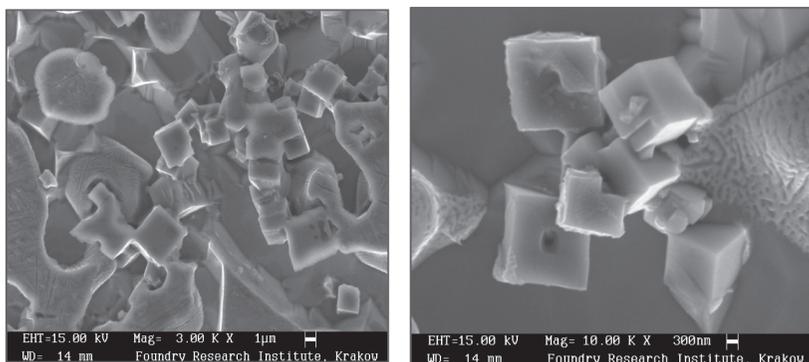


Рис. 1.2. Частицы нитридов в экспериментах по закалке расплавов в металлических кокиль.

Проведенные расчеты позволяют ответить на вопрос о принципиальной возможности создания литейных дисперсно-упрочненных сплавов. Такие сплавы должны иметь морфологию включений, отвечающую следующим требованиям [20]: их размер не должен превышать 250 \AA , а среднее расстояние между ними — 1500 \AA .

Из приведенных на рис. 1.3 результатов, обобщающих серию численных экспериментов, проведенных в широком диапазоне скоростей охлаждения, видно, что даже при $V_{\text{охл}} = 1 \cdot 10^4 \text{ К/с}$ такая морфология недостижима. Хотя очевидно, что межфазное натяжение является действенным средством для управления процессами зародышеобразования: повышение $\sigma_{\text{М-В}}$ с $0,3$ до $0,5 \text{ Дж/м}^2$ при $V_{\text{охл}} > 1 \cdot 10^3 \text{ К/с}$ заметно диспергирует включения за счет более позднего нитридообразования, реализуемого при более высоких степенях пересыщения расплава.

Рассчитаем скорость охлаждения, при которой реализуется морфология нитридов, необходимая для получения литейного дисперсно-упрочненного сплава. Статистическая обработка

Влияние скорости охлаждения расплава на средний радиус (а) и количество включений в стали (б)

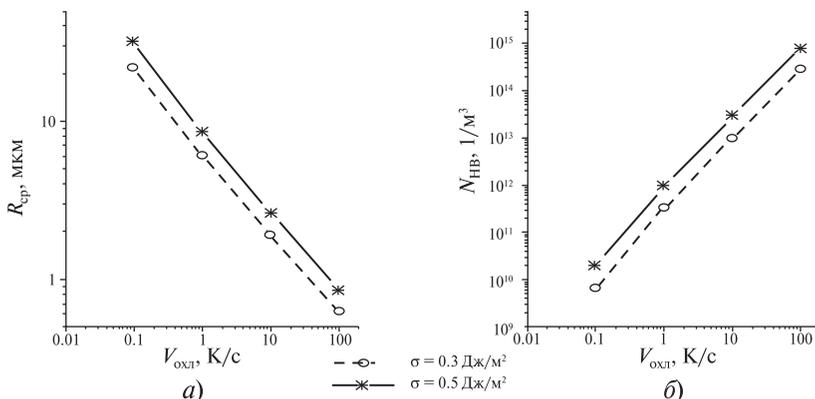


Рис. 1.3. Результаты численного моделирования процессов зарождения и роста включений TiN в расплаве 08X18N10T (0,011 % N, 0,5 % Ti). Обобщенные результаты моделирования R_{TiN} (а) и N_{TiN} (б) при $\sigma_{\text{Me-TiN}} = 0,3 \text{ Дж/м}^2$ и $\sigma_{\text{Me-TiN}} = 0,5 \text{ Дж/м}^2$

обобщенных результатов моделирования (рис. 1.3) позволила получить следующие уравнения для среднего расстояния между включениями и их размера в зависимости от скорости охлаждения расплава:

$$\begin{aligned}L_{\text{TiN}} &= V_{\text{охл}}^{-0.502} \cdot 1.15 \cdot 10^4, \text{ м} \\R_{\text{TiN}} &= V_{\text{охл}}^{-0.502} \cdot 7.3 \cdot 10^6, \text{ м}\end{aligned}\tag{21}$$

Скорость, при которой среднее расстояние между включениями равно 1500 \AA , должна составлять $\cong 5 \cdot 10^5 \text{ К/с}$, при этом средний диаметр таких включений составит 93 \AA .

Найденные скорости охлаждения расплава не могут быть реализованы в традиционных металлургических агрегатах. Такие скорости достигаются закалкой расплава при его распылении или при спиннинговании расплава [51].

Где же применимы нанотехнологии в реальной большой металлургии? В создании на этапе сталеплавильного передела правильной металлургической наследственности металла с минимальными сегрегациями и оптимальным микролегированием металла такими реагентами, которые вступают во взаимодействие не в жидком и не в затвердевающем, а уже в твердом металле при его контролируемой прокатке и при ускоренном охлаждении после ТМО. Такие частицы, образованные в условиях ограниченной диффузионной подвижности, смогут сохранить свои нанометрические размеры в готовом прокате. Именно по этой причине мы наблюдаем за последние годы столь интенсивное развитие технологии трубных сталей, позволившее повысить механические свойства этого металла в разы.

Глава 2

ПОЛУЧЕНИЕ СУБМИКРОННОЙ И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОВ МЕТОДАМИ ГОРЯЧЕЙ ДЕФОРМАЦИИ

Измельчение структуры металлов при помощи пластической деформации является действенным способом повышения их механических и эксплуатационных свойств. Для получения субмикронной и нанокристаллической структуры металлов особенно эффективным является использование методов интенсивной пластической деформации, к которым обычно относят равноканальное угловое прессование (РКУП), осадку с кручением на наковальне Бриджмена и так называемую многоосевую деформацию, для осуществления которой в лабораторных исследованиях применяют модуль *MaxStrain* термомеханического симулятора *Gleeble* [52–56] — см. рис. 2.1, *а*. Преимуществом последнего метода является возможность получения больших степеней деформации как при комнатной, так и при повышенных температурах, а недостатком — неравномерность деформации по сечению образца, обусловленная появлением «ковочного креста» при деформации осадкой.

На рис. 2.1, *б* представлен вид рабочей камеры модуля *MaxStrain* комплекса *Gleeble-3800*, установленного в лаборатории «Исследование и моделирование структуры и свойств металлических материалов» института материаловедения Объединенного научно-технологического института при Санкт-Петербургском политехническом университете, на рис. 2.1, *в* — момент выполнения горячей деформации при высокой температуре, а на рис. 2.1, *г, д* — вид образцов для проведения исследований. Термопара для измерения и управления температурой рабочей части образца подводится к деформируемому участку образца через наклонное отверстие. Для ускоренного охлаждения с торцов об-

разца просверлены отверстия, глубина которых не достигает рабочей части. Охлаждение происходит потоком сжатого воздуха или воды. Обработку металла можно проводить на воздухе, в атмосфере защитного газа или в вакууме. Нагрев образцов выполняется прямым пропусканием электрического тока через образец. Некоторые параметры деформирующего и нагревательного устройств модуля *MaxStrain*:

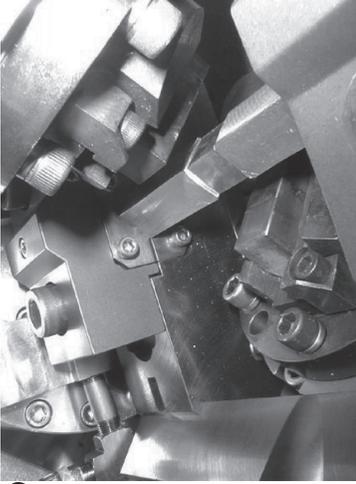
- скорость нагрева образцов — до 15 °С/с;
- скорость перемещения бойков — до 500 мм/с;
- угол поворота образца при проведении обработки — 90°;
- минимальное время паузы между деформациями — 0.2 с;
- возможное количество деформаций образца — не ограничено.

Особенностью пластической деформации на модуле *MaxStrain* является незначительное изменение формы и площади сечения рабочей части образца после каждой пары ударов бойками. Например, после 250 ударов при суммарной логарифмической деформации $\epsilon_x \approx 40$ сечение образцов изменялось от 10×10 до 6.5×6.5. Поскольку размеры образца в процессе обработки все же изменяются, для подсчета величины деформации при известном перемещении бойков была разработана специальная компьютерная программа, учитывающая время деформации и зависимость силы деформирования от времени обработки. При проведении экспериментов на модуле *MaxStrain* термомеханического симулятора *Gleeble-3800* фиксируется множество параметров, в том числе силы, перемещения бойков, температура, потребляемая мощность, токи, время.

Исследовали формирование структуры и изменение механических свойств после больших пластических деформаций для следующих материалов: новые трубные микролегированные стали категорий прочности Х90 и Х100, нержавеющая сталь с высоким содержанием азота (до 0.4 %), титан ВТ1-0, титановый сплав ПТ-3В, алюминиевый сплав АМг-6. Механические свойства определяли при испытаниях на растяжение на образцах, изготовленных из обработанного на комплексе *Gleeble* металла, диаметр образцов 5 мм, длина рабочей части 18 мм. Для тестирования использовали разрывные машины *Zwick/Roell*, оснащенные измерителями продольной деформации (экстензометрами). Микроструктуру исследовали на оптическом микроскопе *Carl Zeiss*



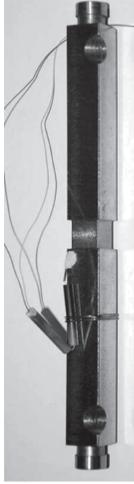
а)



б)



в)



г)



д)

Рис. 2.1. Общий вид комплекса Gleeble-3800 (а), вид рабочей камеры модуля MaxStrain (б), модуль в работе (в), образцы для проведения обработки методами многоосевой деформации (г) и кручения (д).

«Observer», оснащенном анализатором изображений структуры Thixomet, сканирующем микроскопе SUPRA 55VP-25-78 и просвечивающем микроскопе Philips. Микротвердость измеряли на микротвердомере фирмы Buehler.

Исследовали возможности получения субмикронной и нанокристаллической структуры различными методами, предусматривающими возможности измельчения размера зерна исходного аустенита в сталях за счет динамической рекристаллизации, упрочнение и фрагментацию аустенита перед началом фазовых превращений и интенсивную пластическую деформацию при температурах фазовых превращений; величина суммарной логарифмической деформации достигала $\epsilon_z = 40$.

2.1. Исследование возможности измельчения зерна трехстадийной деформацией в аустенитной области

Для исследования возможности измельчения размера зерна аустенита было решено использовать явление фрагментации аустенита при больших деформациях, чтобы ферритное превращение, приводящее к дальнейшему уменьшению размера зерна металла, происходило на фоне фрагментированной структуры. Для назначения режимов деформации дополнительно были выполнены исследования температуры преципитации карбонитридов микролегирующих элементов, выпадение которых обуславливает окончание рекристаллизации. Для этого, в согласии с существующей методикой, изложенной, например, в [52], на крутильном модуле комплекса Gleeble-3800 был выполнен эксперимент, состоявший в многократной деформации образца при его непрерывном охлаждении. Образцы для испытаний представлены на рис. 2.1, *г, д*. Деформацию проводили через каждые 30 °С, непрерывно охлаждая металл со скоростью 1 °С/с, истинная деформация на каждом этапе кручения — 0.3. На рис. 2.2, *а* представлен график зависимости температуры испытаний, деформирующих напряжений от деформаций кручения, на рис. 2.2, *б* — зависимость предела текучести на каждом этапе деформации от обратной температуры.

Построение зависимости деформирующих напряжений от обратной температуры $\sigma_T(1/T)$, на рис. 2.2, *б*, позволяет в более

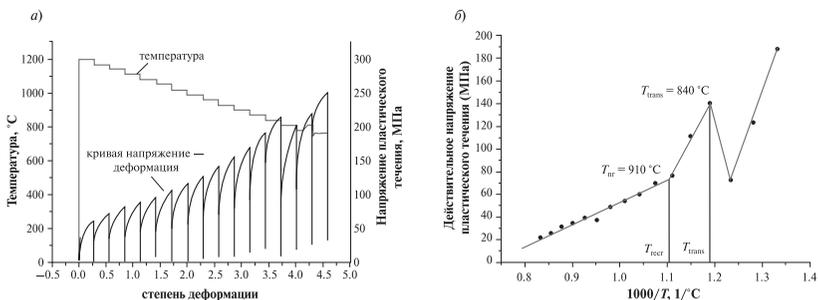


Рис. 2.2. Зависимость температуры образцов при деформации кручением (а) и предела текучести на каждом этапе деформации от обратной температуры (б).

явной форме выявить характерные точки изменения интенсивности упрочнения и температурной зависимости предела текучести. Например, при температуре $910\div 920\text{ °C}$ предел текучести начинает расти более интенсивно, что связывают обычно со значительным торможением рекристаллизации за счет выделения преципитатов карбонитридов микролегирующих элементов, в первую очередь ниобия и ванадия. Спад зависимости $\sigma_T(1/T)$ при $T = 840\text{ °C}$ ассоциируют с началом ферритного превращения: накопленное после прекращения рекристаллизации деформационное упрочнение трансформируется в поверхностную энергию большого числа зародышей новой фазы. Таким образом для микролегированных сталей реализуется еще один из механизмов измельчения зерна феррита.

Выбранный режим обработки стали, рис. 2.3, а, предназначенный для получения мелкого зерна аустенита, предусматривает

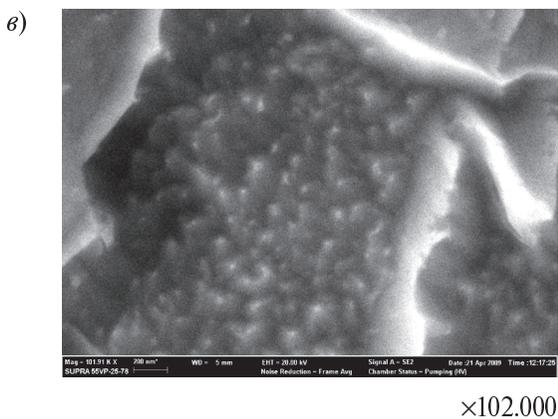
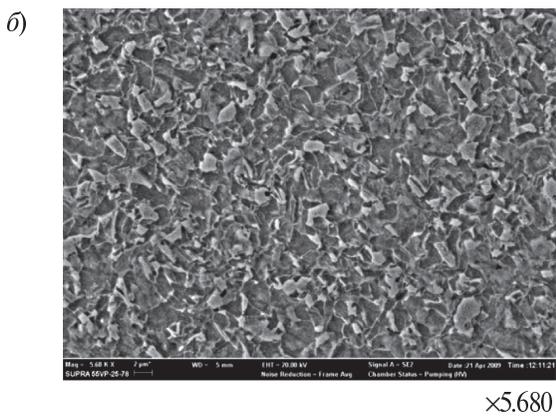
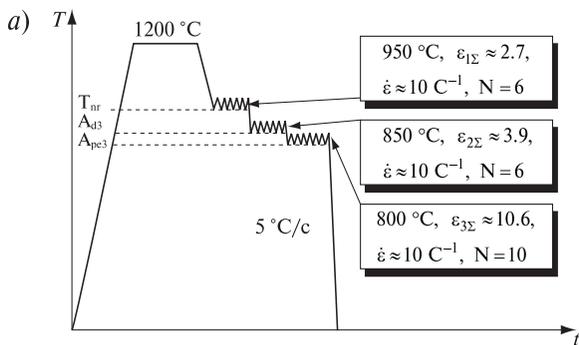
- нагрев образца до температуры 1200 °C ,
- выдержку для растворения микролегирующих элементов,
- многократную горячую деформацию выше температуры окончания рекристаллизации T_{nr} при обеспечении условий протекания динамической рекристаллизации,
 - ускоренное охлаждение в область температур $T_{nr} < T < T_{ф.п.}$,
 где $T_{ф.п.}$ — температура ферритного превращения,
 - деформацию аустенита при температурах $A_{r3} + (20\div 40)\text{ °C}$ для фрагментации и создания благоприятных условий для образования множества зародышей феррита на границах фрагментов,

- выдержка в течение нескольких секунд для выделения феррита, образование которого активировано фрагментированной структурой аустенита,
- ускоренное охлаждение со скоростью не менее $5^\circ\text{C}/\text{с}$ до комнатной температуры для предотвращения роста зерна феррита.

Протекание динамической рекристаллизации на первой стадии деформации обеспечивает первичное измельчение зерна и равномерное распределение микролегирующих элементов. Деформация аустенита в условиях заторможенной рекристаллизации при температурах $T_{nr} < T < T_{ф.п.}$ должна обеспечить условия его фрагментации и, как следствие, увеличение центров зарождения новой фазы при последующем фазовом превращении и измельчение структуры.

На первой стадии обработки суммарная степень деформации составила $\varepsilon_{1\Sigma} = 2.7$. Соответственно средняя деформация за одно обжатие $\varepsilon_i = 0.45$, пауза между деформациями для обеспечения кантовки образца на 90° $t_1 = 1$ с, скорость деформации 10 с^{-1} . На втором этапе обработки $\varepsilon_{2\Sigma} = 3.9$, количество деформаций — $6 \dot{\varepsilon} = 10 \text{ с}^{-1}$, на третьем этапе (800°C) $\varepsilon_{3\Sigma} = 0.6$, остальные параметры те же. При температуре 620°C произведена выдержка в течение 5 с для протекания ферритного превращения. Скорость охлаждения в диапазоне температур $570 \div 300^\circ\text{C}$ составила $\sim 10^\circ\text{C}/\text{с}$.

Микроструктура образца из стали X90 после обработки по этому режиму представлена на рис. 2.3, б. Видно, что в результате обработки получена ферритно-бейнитная структура со средним размером $1 \div 2$ мкм и практически полигональным ферритом. Сканирующая электронная микроскопия при больших увеличениях обнаруживает «малиновый рельеф» на зернах феррита, сформированный при легком травлении образцов, рис. 2.3, в. Возникновение подобного рельефа будет обсуждаться далее. Просвечивающая электронная микроскопия показывает, что карбиды и карбонитриды микролегирующих элементов распределены достаточно равномерно и имеют размер $5 \div 20$ нм. Равномерное распределение карбонитридов обусловлено дислокационно-стимулированным выделением при правильном построении технологического процесса горячей деформации: отсутствие дислокаций приводит в основном к зернограничному выделению, что значительно снижает комплекс свойств металла.



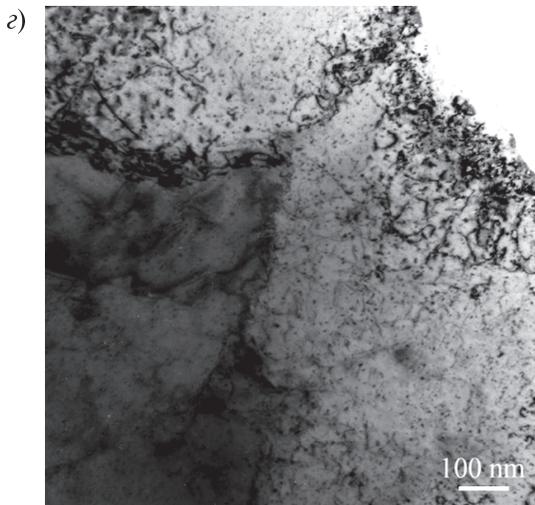


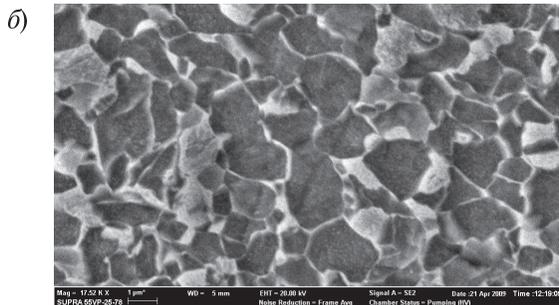
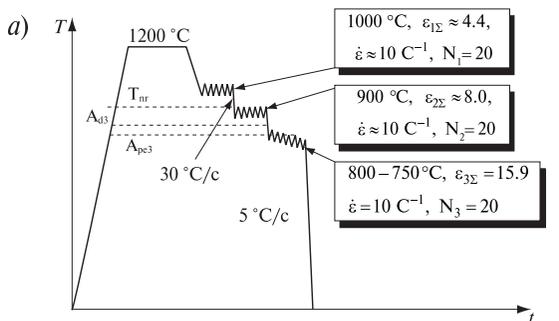
Рис. 2.3. Режим трехстадийной обработки в аустенитной области образцов из стали Х90 (а); ферритно-бейнитная структура стали после обработки (б); зерно феррита с карбидами микролегирующих элементов (в, г); б, в — сканирующая микроскопия; г — просвечивающая микроскопия.

Таким образом, реализованный режим обработки не позволил получить ультрамелкозернистую или нанокристаллическую структуру исследуемой стали, но обеспечил формирование равномерной мелкозернистой ферритно-бейнитной структуры со средним размером $1\div 2$ мкм, требуемой в современных трубных сталях. Отметим, что ввиду большого количества включений высокодисперсной карбонитридной упрочняющей фазы полигональный феррит не может в полной мере быть охарактеризован как феррит. Его микротвердость составляет $2100\div 2300$ МПа и, поскольку в феррите присутствует большое количество равномерно распределенных карбидов и карбонитридов, такая структура может быть охарактеризована как бейнитная.

2.2. Исследование возможности измельчения зерна трехстадийной деформацией в аустенитной области и в межкуритическом интервале

В отличие от первого, данный режим предусматривает третью деформацию при температуре ниже A_{T3} на $(20\div40)^\circ\text{C}$. Деформация в двухфазной области должна ускорить превращение и привести к измельчению структуры. По сравнению с первым режимом увеличены суммарные деформации на каждом из этапов обработки образцов, параметры обработки показаны на рис. 2.4, а.

Микроструктура образца после обработки по этому режиму представлена на рис. 2.4, б, в. Как видно, структура является феррито-бейнитной, в феррите наблюдается большое количество выделений карбонитридов микролегирующих элементов. Структура стали, обработанной по второму режиму, практически не отличается от представленной на рис. 2.3. Размер зерна составляет $1\div2$ мкм. Сканирующая микроскопия показывает характерный «малиновый» рельеф слегка протравленных ферритных зерен.



$\times 17.500$

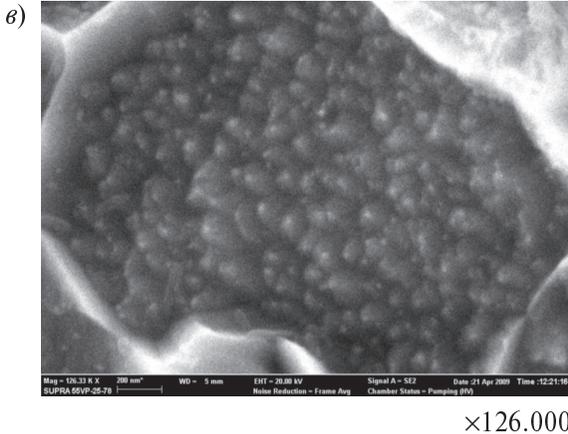


Рис. 2.4. Режим трехстадийной деформации в аустенитной области и в межкритическом интервале.

2.3. Исследование возможности измельчения зерна интенсивной пластической деформацией N , совмещенной с термоциклированием

Режим обработки представлен на рис. 2.5, *а* и включает 3 стадии деформации с общей деформацией $\epsilon_{\Sigma} \approx 28$, после чего выполняются 5–7 циклов (N) фазовых переходов с быстрым нагревом и охлаждением (не менее $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$). Микроструктура образца после обработки по этому режиму представлена на рис. 2.5, *б*.

В результате выполненной обработки на микролегированной стали класса прочности X90 по режиму, представленному на рис. 2.5, *а*, получили равномерную структуру игольчатого бейнита (рис. 2.5, *б*). Очертание бейнитных колоний показывает, что размер исходного аустенитного зерна достигает $50\div 70\text{ }\mu\text{m}$. По сравнению с предыдущими режимами обработки размер зерна аустенита значительно вырос, что вызвано, очевидно, переходом в аустенитную область при нагреве во время термоциклирования и быстрым ростом зерна после предварительной деформации. Таким образом, в данном случае термоциклическая обработка не оказала положительного воздействия на размер аустенитного зерна и соответственно дисперсность конечной структуры.

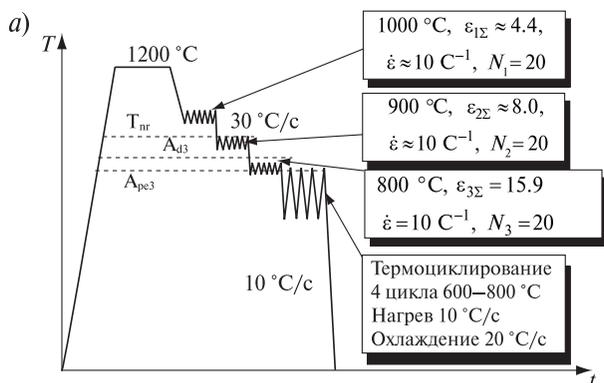


Рис. 2.5. Режим трехстадийной деформации с последующим термоциклированием (a) и структура обработанного металла (б).

2.4. Исследование возможности измельчения зерна трехстадийной деформацией в аустенитной области, в межкритическом интервале и окончательной деформации при 700÷400 °C (рис. 2.6)

Образцы нагревали до температуры 1200 °C, выдерживали 30 с для аустенизации и растворения избыточных фаз, затем охлаждали до температуры 1100 °C, после чего деформировали.

Первая стадия включала 10 деформаций, причем скорости деформации и обжатия подбирались так, чтобы обеспечить возможность протекания динамической рекристаллизации. Далее образец быстро охлаждали ниже температуры T_{nr} (температуры конца рекристаллизации), после чего выполняли вторую стадию деформирования, которая также включала 10 деформаций. Затем образец быстро охлаждали до температуры 700 ± 400 °С, при которой следовала третья стадия деформации. При каждой из выбранных температур образцы деформировали 100 и 200 раз, затем охлаждали до комнатной температуры (рис. 2. 6). Микроструктуры полученных образцов, полученные на сканирующем электронном микроскопе, представлены на рис. 2.7–2.13.

Панорама фотографий структуры иллюстрирует влияние температуры и степени деформации на конечную структуру материала: при понижении температуры третьего этапа деформаций T_3 и увеличении степени деформации $\epsilon_{3\Sigma}$ средний размер зерна снижается, а объем металла постепенно заполняется мелким зерном. На рис. 2.13 представлена структура стали X90 после обработки при температуре $T_3 = 400$ °С и $\epsilon_{3\Sigma} = 31$. Средний размер зерна при подобной обработке составляет 150 нм.

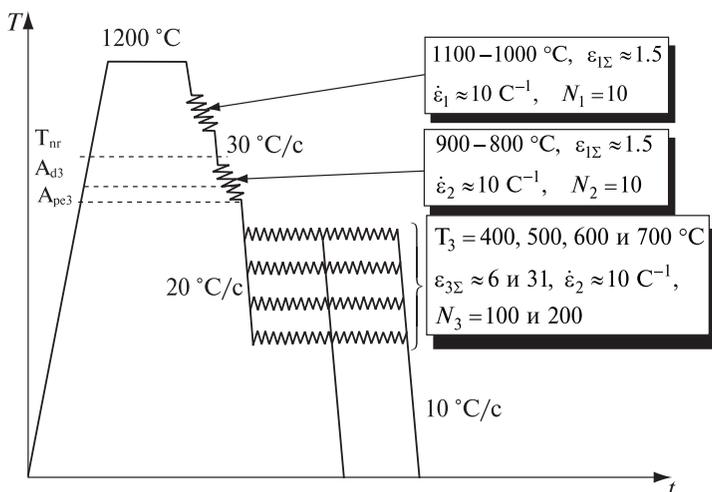
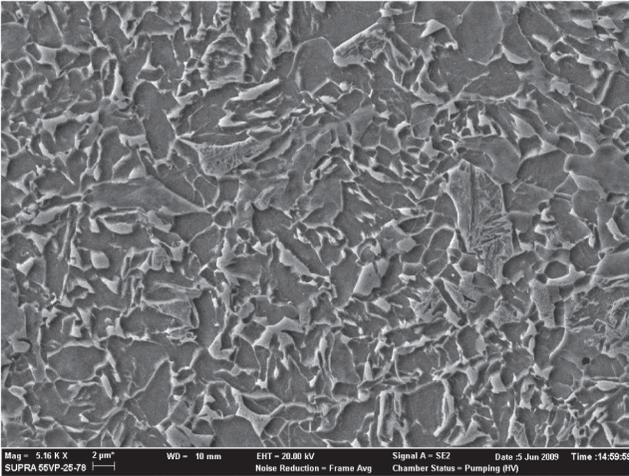


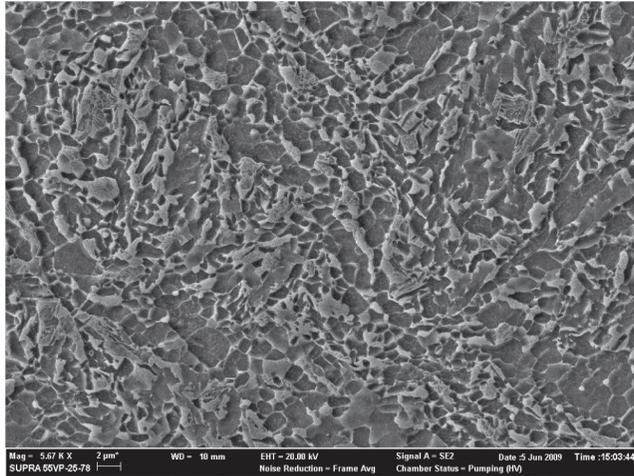
Рис. 2.6. Режимы обработки стали X90.

a)



×5160

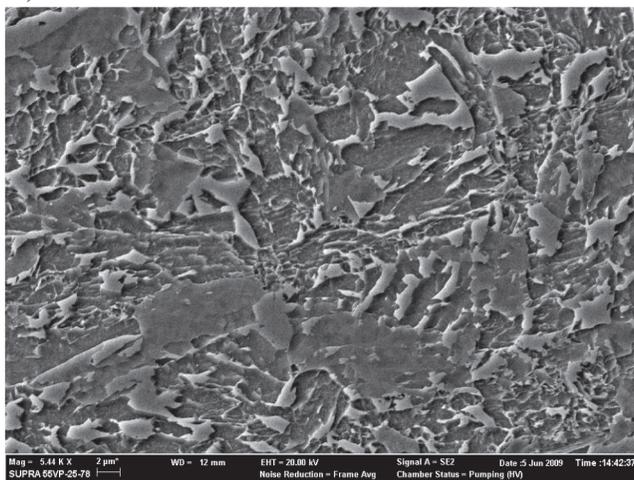
b)



×5670

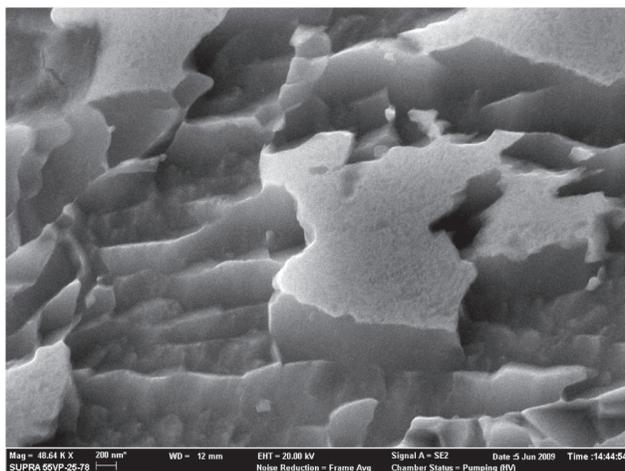
Рис. 2.7. Структуры стали X90 после обработки;
температура третьей стадии деформации 700 °С,
 $\epsilon_{3\Sigma} = 6$ (a); $\epsilon_{3\Sigma} = 31$ (a).

a)



×5440

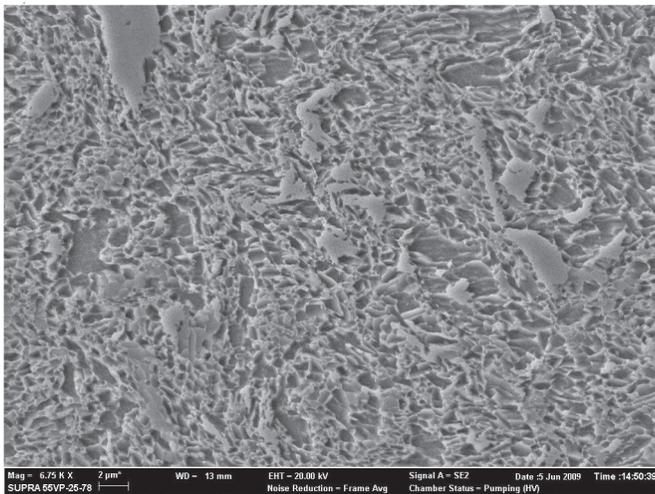
b)



×48640

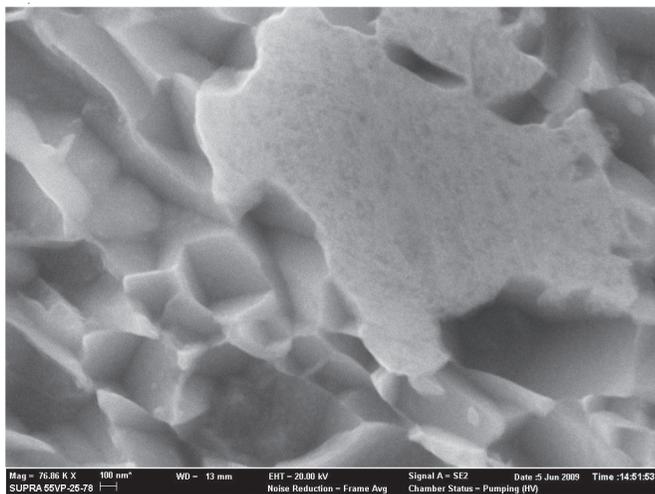
Рис. 2.8. Структуры стали X90 после обработки;
температура третьей стадии деформации 600 °С,
 $\epsilon_{3\Sigma} = 6$.

a)



×6750

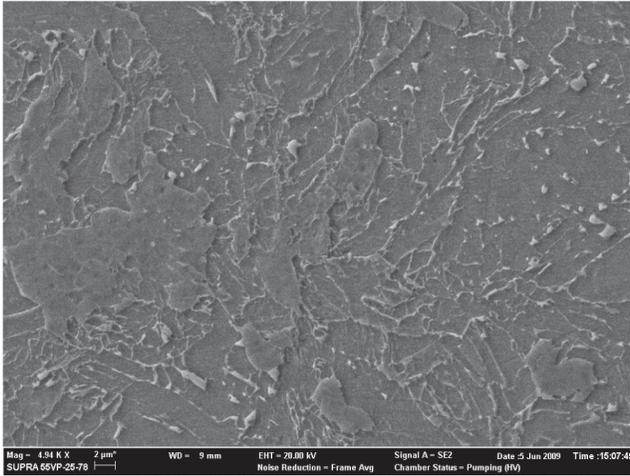
b)



×76860

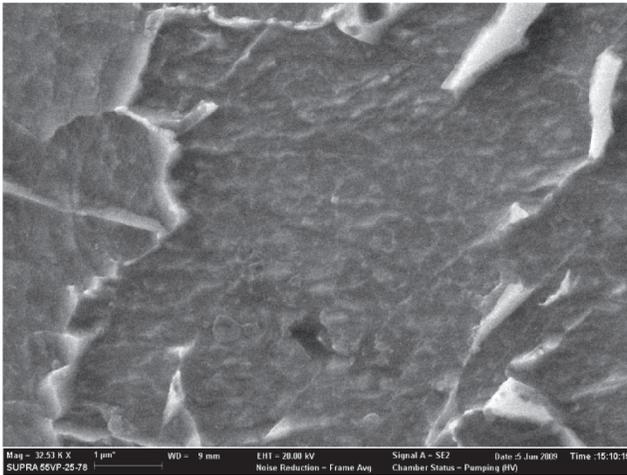
Рис. 2.9. Структуры стали X90 после обработки; температура третьей стадии деформации 600 °С, $\epsilon_{3\Sigma} = 31$.

a)



×4940

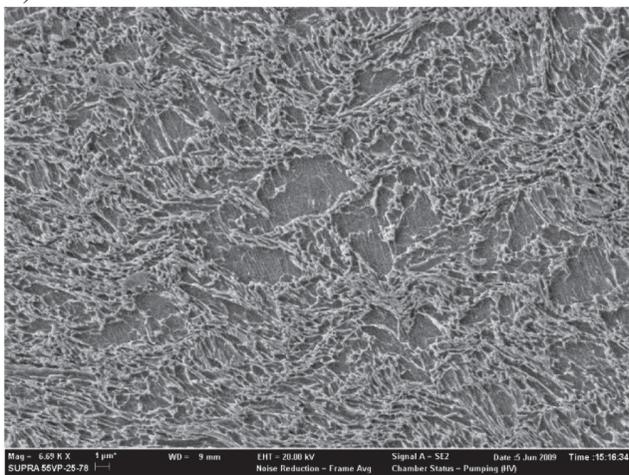
b)



×32530

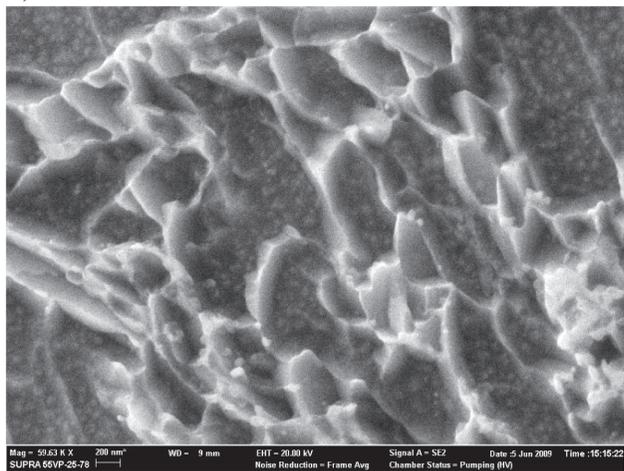
Рис. 2.10. Структуры стали X90 после обработки;
температура третьей стадии деформации 500 °С,
 $\epsilon_{3\Sigma} = 6$.

a)



×6690

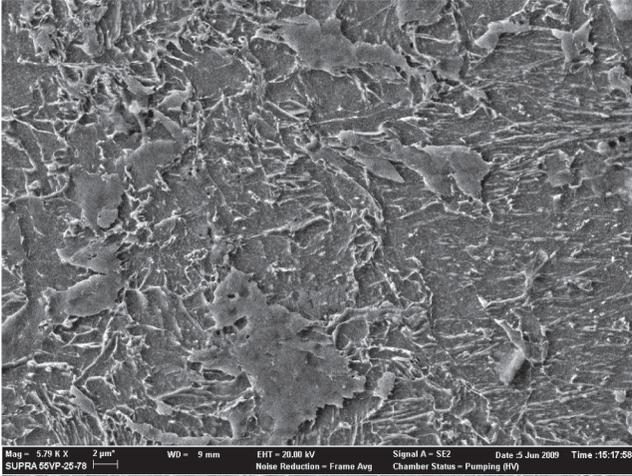
b)



×59630

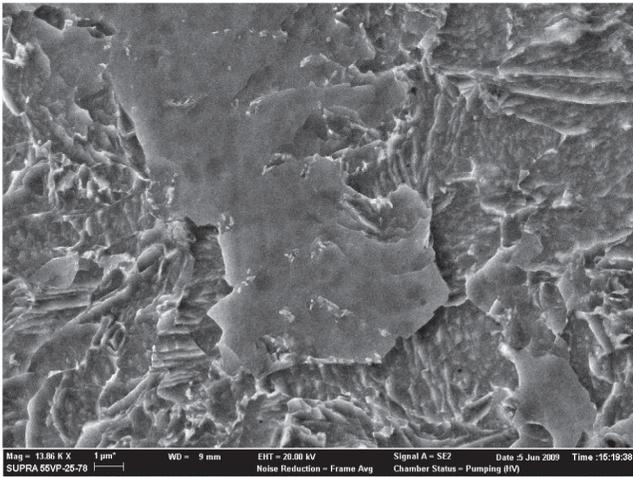
Рис. 2.11. Структуры стали X90 после обработки; температура третьей стадии деформации 500 °С, $\epsilon_{3\Sigma} = 31$.

a)



×5790

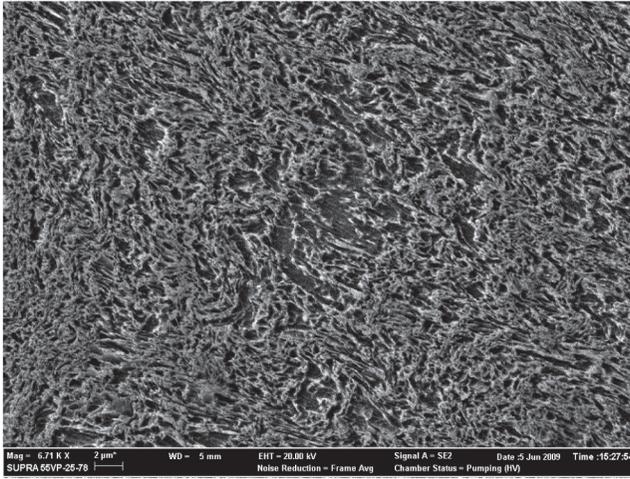
b)



×13860

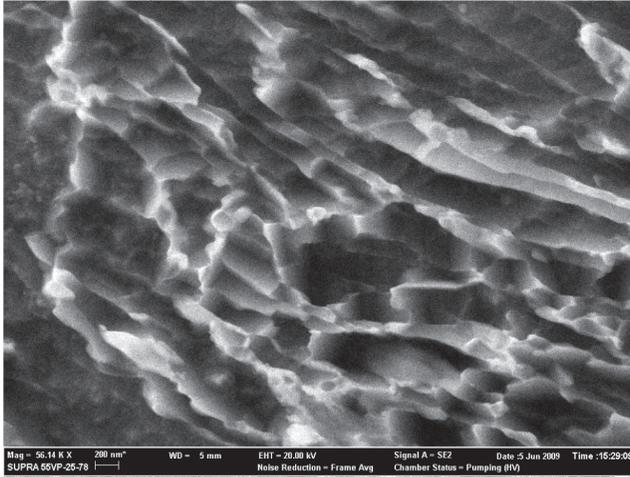
Рис. 2.12. Структуры стали X90 после обработки;
температура третьей стадии деформации 400 °С,
 $\epsilon_{3\Sigma} = 6$.

a)



×6710

b)



×56140

Рис. 2.13. Структуры стали X90 после обработки; температура третьей стадии деформации 400 °С, $\epsilon_{3\Sigma} = 31$.

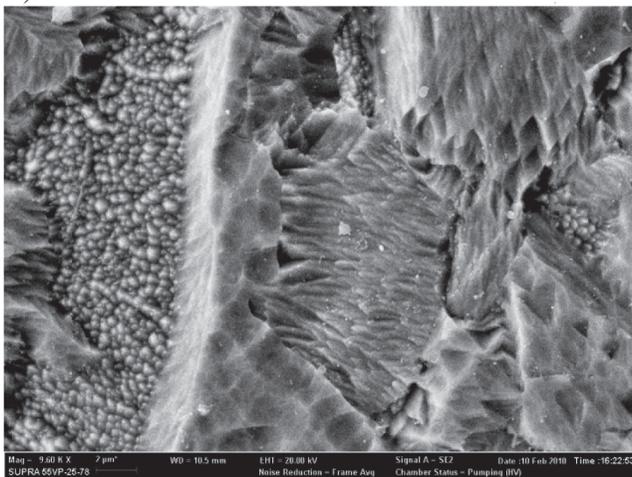
Как видно на рис. 2.7 деформация при 700 °С позволяет получить хорошую улыграмелкозернистую структуру. Деформация при 600 °С (рис. 2.8 и 2.9) приводит к формированию структуры, в которой наблюдаются фрагменты размером до 150 нм. Увеличение количества деформаций со 100 до 200 позволяет получить значительно более мелкую структуру. При деформации 500 °С (рис. 2.10 и 2.11) морфология структуры меняется, при $\epsilon_{3\Sigma} = 6$ субструктура бейнита практически не выявляется, однако при $\epsilon_{3\Sigma} = 31$ отчетливо видна зернистая структура. Этот эффект еще более отчетливо виден, когда деформация происходит при 400 °С, наблюдаются пластины бейнита.

Исследование формирования структуры для стали категории прочности X100, высокоазотистой стали, титановых сплавов проводили по таким же режимам, что и для трубной стали категории прочности X90.

На рис. 2.14 представлена структура образцов из высокоазотистой нержавеющей стали и сплава АМгб, обработанных на модуле *MaxStrain* комплекса *Cleeble-3800*, для получения субмикронной структуры. На рис. 2.14,а хорошо видно, что зернистая («малиновая») структура, характерная для левого зерна и имеющая диаметр $\sim 40\div 50$ нм, представляет собой поперечный срез вытянутых фрагментов, различно ориентированных в соседних зернах. На правой части фотографии на рис. 2.14,а видно, что фрагменты имеют в основном сигарообразную форму. Образование фрагментов-сигар происходит за счет образования новых границ во время пластической деформации, условия возникновения которых рассмотрены в [57, 58]. По сути, возникновение наноструктуры при пластической деформации металлов, механизм измельчения размера зерна представляют собой именно многократное образование новых границ деформационного происхождения, происходящее на фоне дислокационного механизма деформации. Механизмы формирования этих границ исследуются давно, но впервые отчетливо прослежены стадии формирования фрагментов в [59].

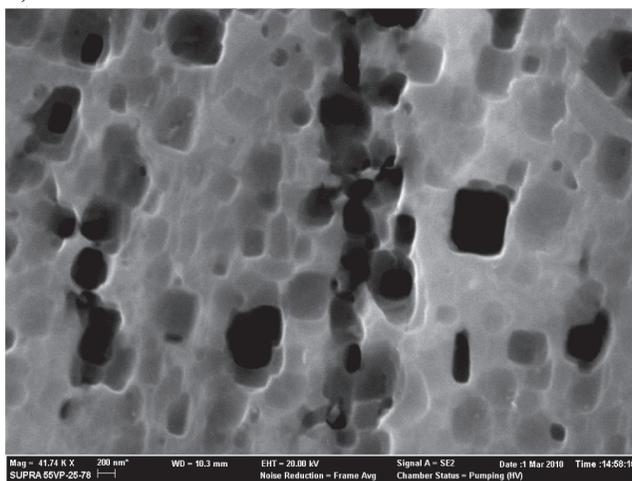
Аналогичную структуру имеет сплав АМгб, однако в данном сплаве структуру выявить методами избирательного травления значительно сложнее и она имеет вид, представленный на рис. 2.14,б.

a)



×9600

б)



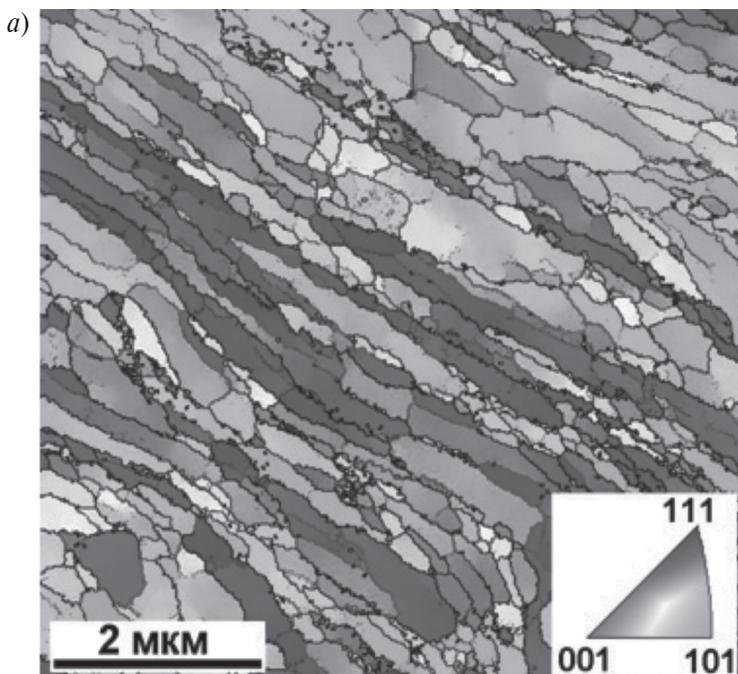
×417400

Рис. 2.14. Микроструктура образцов высокоазотистой нержавеющей стали (а) и сплава АМг6 (б), обработанных на модуле *MaxStrain* комплекса *Gleeble-3800*.

2.5. Анализ структуры методом обратно рассеянных электронов

На рис. 2.15 представлены результаты анализа структуры образца, обработанного при $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\varepsilon_{3\Sigma} = 31$ методом обратно отраженных электронов (EBSD). Видно, что зерна вытянуты вдоль направления максимальных деформаций, средний размер зерна составляет приблизительно $0.3\text{ }\mu\text{м}$. На рис. 2.15 б отчетливо просматриваются две выраженные разориентации зерен — 12 и 55° , что свидетельствует о том, что межзеренные границы являются большеугловыми. Интересно, что согласно исследованиям, выполненным в [60], углы разориентации $5\div 15^{\circ}$ характерны для верхнего бейнита, углы $50\div 60^{\circ}$ — для нижнего бейнита.

Анализ рис. 2.15 показывает, что в результате обработки образцов получена структура со средним размером зерна 500 нм , причем около 2% зерен имеют размер менее 100 нм . Такую струк-



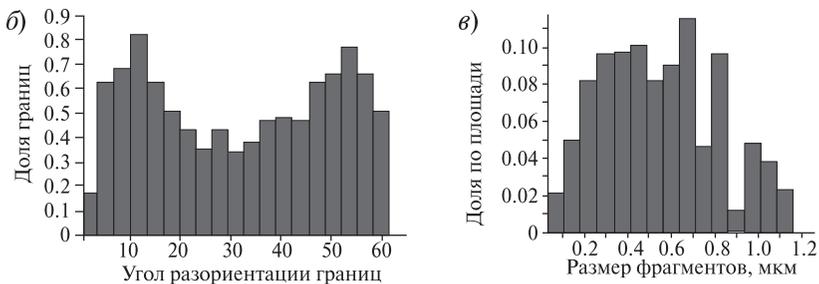


Рис. 2.15. Результаты анализа структуры образца из трубной стали категории прочности X90 методом обратно отраженных электронов (EBSD), обработанного при $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\epsilon_{3\Sigma} = 31$:
 а — цветокодированное изображение микроструктуры, иллюстрирующая разориентацию фрагментов; б — гистограмма распределения углов разориентации соседних зерен;
 в — распределение размеров зерен по размерам.

туру металла можно характеризовать как субмикронную. Бимодальное распределение зерен по углам разориентации показывает, что наибольшую вероятность имеют углы 12° и 55° . Именно эти углы разориентации характерны для бейнитных структур в микролегированных низкоуглеродистых сталях [60], причем угол 12° — для пластин верхнего бейнита, угол 55° — для пластин нижнего бейнита. Важно, что углы разориентации составляют десятки градусов, поэтому границы являются большеугловыми.

2.6. Тестирование механических свойств материалов с субмикронной и нанокристаллической структурой

На рис. 2.16 представлены результаты тестирования механических свойств образцов из трубных сталей категории прочности X90 и X100 в виде характерных диаграммы растяжения до и после интенсивной пластической деформации на модуле *MaxStrain*, а на рис. 2.17 — зависимостей прочностных и пластических свойств от температуры последней стадии деформации T_3 и суммарной степени деформации $\epsilon_{3\Sigma}$. Как видно, максималь-

ный прирост прочности наблюдается при $T_3 = 400\text{ }^\circ\text{C}$ и $\epsilon_{3\Sigma} = 31$ и составляет по пределу текучести $\Delta\sigma_T = 694\text{ МПа}$, по пределу прочности $\Delta\sigma_B = 570\text{ МПа}$. Пластичность металла при этом практически нулевая. При сохранении пластичности на исходном уровне (37 %) прибавка к прочностным свойствам такова: по пределу текучести $\Delta\sigma_T = 68\text{ МПа}$, по пределу прочности $\Delta\sigma_B = 154\text{ МПа}$. Этот режим обеспечивается $T_3 = 700\text{ }^\circ\text{C}$ и $\epsilon_{3\Sigma} = 6$.

Согласно современным представлениям о формировании механических свойств, прочностные свойства сталей состоят из нескольких компонентов, в том числе вклада основы (металлической матрицы металла), твердорастворного упрочнения, вклада от плотности дислокаций, упрочнения от преципитатов микролегирующих элементов и вклада межзеренных границ (размера зерна). Если принять точку зрения авторов работы [60], то для микролегированных ферритно-бейнитных сталей вклад в прочностные характеристики от границ зерен составляет $\sim 35\%$.

Согласно рис. 2.16, *a*, в исходном состоянии для исследуемого материала прочностные свойства таковы: $\sigma_T = 646\text{ МПа}$, $\sigma_B = 770\text{ МПа}$. Следовательно, при $T_3 = 400\text{ }^\circ\text{C}$ и $\epsilon_{3\Sigma} = 31$ вклад границ зерен в формирование прочностных свойств составляет $\Delta\sigma_T^{\text{гп}} = 226\text{ МПа}$, $\Delta\sigma_B^{\text{гп}} = 270\text{ МПа}$. Таким образом, если полагать, что все упрочнение, приобретенное сталью во время дополни-

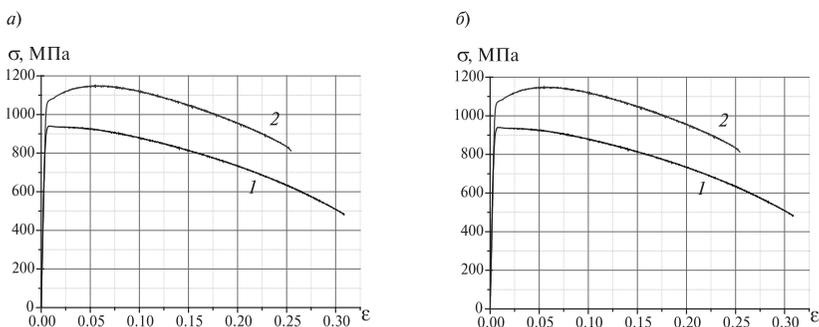


Рис. 2.16. Кривые «напряжение-деформация» для микролегированных сталей категории прочности X100 (*a*) и X90 (*б*): 1 — после контролируемой прокатки; 2 — после дополнительной обработки на получение субмикронной структуры (температура третьей стадии деформации $600\text{ }^\circ\text{C}$, $\epsilon_{3\Sigma} = 6$).

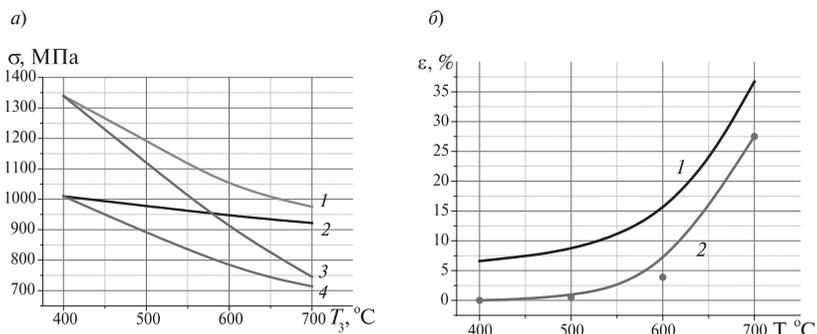


Рис. 2.17. Зависимость прочностных и пластических характеристик трубной стали категории прочности Х90 от температуры и степени деформации на 3-й стадии обработки: а — прочностные характеристики (1 — σ_B при $\epsilon_{3\Sigma} = 31$; 2 — σ_T при $\epsilon_{3\Sigma} = 31$; 3 — σ_B при $\epsilon_{3\Sigma} = 6$; 4 — σ_T при $\epsilon_{3\Sigma} = 6$); б — пластические характеристики (1 — при $\epsilon_{3\Sigma} = 31$; 2 — при $\epsilon_{3\Sigma} = 6$).

тельной обработки на комплексе *Gleeble*, обусловлено только новыми границами, образованными во время деформации, то прибавки по механическим свойствам оказываются значительными: по пределу текучести $\Delta\sigma_T/\Delta\sigma_T^{\text{IP}} = 3.07$ (307 %), по пределу прочности $\Delta\sigma_B/\Delta\sigma_T^{\text{IP}} = 2.11$ (211 %).

Если выбрать режим обработки, обеспечивающий сохранение пластичности ($T_3 = 700$ °C и $\epsilon_{3\Sigma} = 6$), то прибавка к пределу текучести $\Delta\sigma_T^{\text{IP}}$ составляет 30 %, а к пределу прочности 57 %.

На рис. 2.18,а показана схема обработки, принятая для титана ВТ1-0 и титанового сплава ПТ-3В, а также изменение вида кривых «напряжение-деформация» для этих материалов. Видно, что наибольшего эффекта повышения прочностных свойств удалось добиться для технического титана ВТ1-0, рис. 2.18,б, для которого других механизмов упрочнения, кроме измельчения размера зерна, не применяется. Для титанового сплава ПТ-3В эффект упрочнения, как видно по рис. 2.18,в значительно ниже. Заметим, что пластическая деформация титана и его сплава выполнялась при температурах ниже точки полиморфного превращения.

Алюминиевый сплав АМг6 обрабатывали по режиму, представленному на рис. 2.19,а. Видно, что обработку проводили в изотермическом режиме, а охлаждение после деформации про-

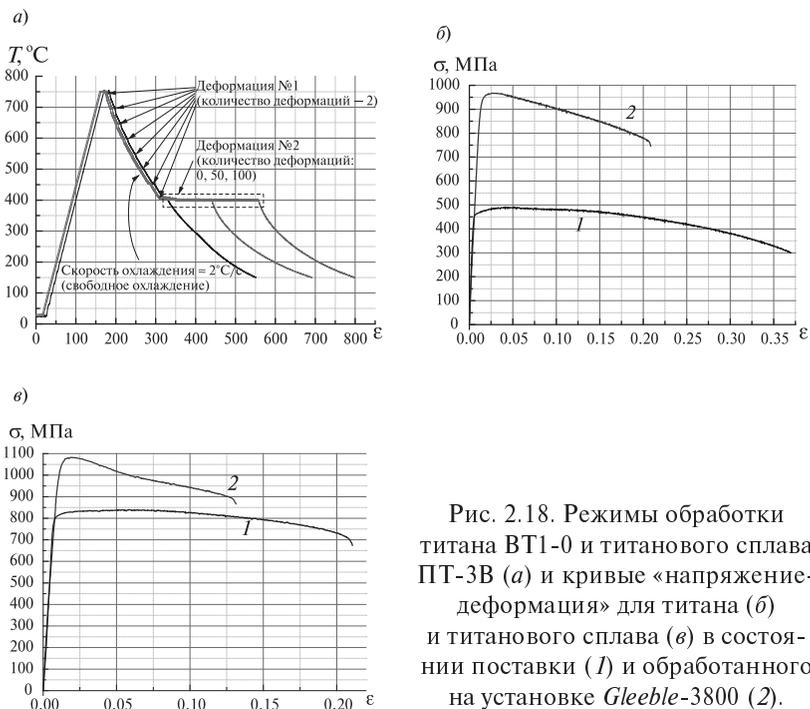


Рис. 2.18. Режимы обработки титана ВТ1-0 и титанового сплава ПТ-3В (а) и кривые «напряжение-деформация» для титана (б) и титанового сплава (в) в состоянии поставки (1) и обработанного на установке Gleeble-3800 (2).

исходило естественным путем в основном за счет теплоотвода в захваты обрабатывающего устройства. Температуру деформации назначали 200, 300, 400 °С, суммарная логарифмическая степень деформации достигала $\epsilon_\Sigma = 50$, а количество деформаций составляло 50, 100 и 150.

Характерное изменение диаграммы растяжения для сплава АМгб представлено на рис. 2.19,б, а изменение прочностных и пластических свойств — на рис. 2.19,в,г.

Таким образом, в результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Многократная пластическая деформация в горячем и теплом состояниях позволяет изменять структуру и механические свойства сталей и сплавов в широких пределах. Измельчение структуры металлов происходит путем формирования новых межзеренных мало- и большеугловых границ в результате перестройки дислокационных структур, активированной деформации

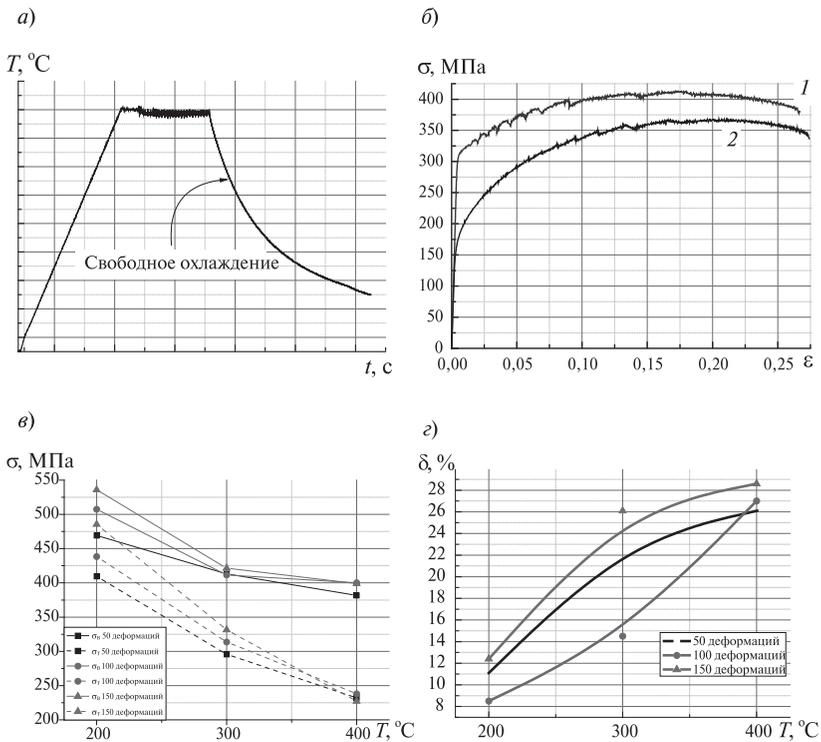


Рис. 2.19. Режимы обработки алюминиевого сплава АМг6 (а), характерное изменение диаграммы растяжения (б) для металла в состоянии поставки (1) и после интенсивной пластической деформации (2); изменение прочностных (в) и пластических (г) свойств сплава.

ционным упрочнением и диффузионными процессами. Оптимальное сочетание температуры, контролирующей рост вновь образованных зерен и степени деформации, позволяет получить требуемую структуру, обеспечивающую заданный уровень механических свойств.

2. После многократной деформации в аустенитной области при обеспечении протекания условий динамической рекристаллизации в исследуемых новых трубных сталях может быть получена равномерная микроструктура с размером зерна $1\div 2$ мкм.

Возможно, подобная структура является оптимальной с точки зрения соотношения прочностных и пластических свойств. Увеличение общей деформации и снижение температуры конца деформации в верхнюю часть двухфазной области существенно не изменяет конечную структуру металла.

3. Термоциклическая обработка металла после окончания деформации приводит к укрупнению размера зерна аустенита и получению достаточно однородной бейнитной структуры.

4. Понижение температуры деформации до $700 \div 400$ °С и увеличение суммарной степени деформации приводит к постепенному заполнению объема металла новыми границами мелких зерен и понижению размера зерна до 150 нм. Это вызывает значительное упрочнение за счет эффекта зернограничного упрочнения (до 300 %), однако при этом происходит падение пластичности практически до нулевой отметки. Режимы обработки, обеспечивающие сохранение пластичности на исходном уровне, дают добавку к зернограничному упрочнению $30 \div 50$ %.

5. Аналогичные результаты можно получить при обработке алюминиевых и титановых сплавов.

Глава 3

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ

90-е годы XX века характеризовались экспоненциальным ростом числа исследований, посвященных технологиям химического синтеза наночастиц — твердых частиц, имеющих размеры в интервале от 1 до 100 нм. Благодаря их специфическим особенностям, таким, как существенный вклад свойств поверхности, внутренние напряжения, квантовые эффекты, высокий уровень избыточной свободной энергии, наночастицы находят все большее практическое применение в металлургии, электронике, биологической, химической и фармацевтической промышленности.

В настоящее время все большее внимание уделяется наноразмерным порошковым материалам с последующим получением из них изделий методами порошковой металлургии. Свойства порошковых изделий существенно образом зависят от метода получения и свойств исходных порошков.

Основными факторами, определяющими комплекс свойств наночастиц при одинаковом химическом составе, являются их размер, форма и состояние поверхности. В зависимости от уровня этих факторов состояние наночастиц может существенно меняться, и частицы могут дополнительно приобретать или терять те или иные практически полезные характеристики.

В данной главе будут обобщены основные исследованные нами методы получения наноструктурированных порошковых материалов, а также результаты исследования их структуры, морфологии, фазового и химического состава и некоторых свойств. В работе сделана попытка обобщить собственные экспериментальные данные по химическому синтезу металлических наночастиц (Fe, Co, W, Fe-Co и др.), керамических (карбидных, ок-

сидных, нитридных) и композиционных (WC-Co) наночастиц. Обращено особенное внимание на проблемы, возникающие при их производстве.

3.1. 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, т.к. 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 рисунке 3.1 приведена общая схема экспериментальной установки для получения наночастиц методом химической конденсации пара. Исходным продуктом для получения наночастиц является некое летучее, обычно летучее металлорганическое химическое вещество, «прекурсор» (1), который в жидком или твердом состоянии подается в термостат (2), где испаряется при некоторой заданной достаточно низкой температуре. 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), дальнейшая конденсацией пересыщенного пара с образованием наночастиц из этого вещества. Так же в реакторе могут происходить и химические реакции паров компонента с газовой фазой или паров нескольких компонентов между собой, коалиценция 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.

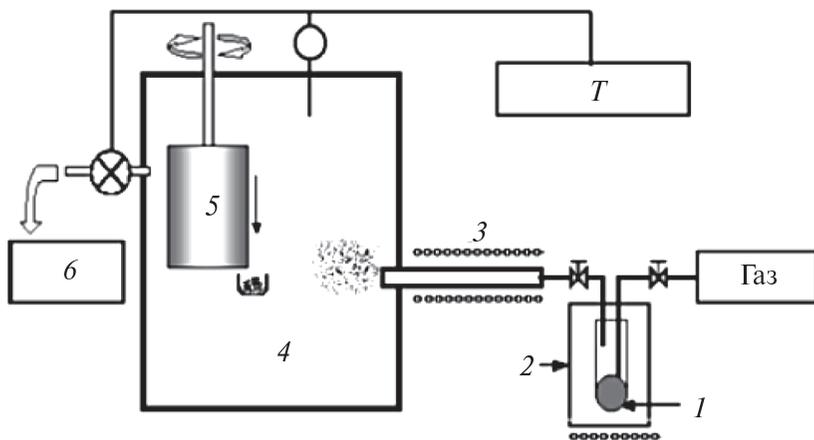


Рис 3.1. Схема установки для получения наночастиц методом аэрозольного синтеза.

Основными параметрами процесса, регулируемые в процессе получения нанопорошка данным методом и влияющими на форму, средний размер, фазовый и химический состав частиц порошка являются концентрация исходного металлсодержащего 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: (I) вещество должно иметь достаточно высокую упругость паров при относительно низких температурах и (II) 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.

С целью получения 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 металлоорганического 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, оказывает существенное влияние на распределение температур внутри реактора. Поэтому расчет или мониторинг должны производиться непосредственно для используемых условий. Для оценки температурного поля реактора нами была использована коммерческая программа StreamWise Computational Fluid Dynamics. Исходными данными для расчета являлись температура стенок и геометрические размеры реактора, а также расход газа и состав газовой смеси в реакторе. Еще до начала этой работы нами, для ряда температур и скоростей потока был произведен расчет, подобный расчету, представленному в работе [61].

3.1.1. Однокомпонентные наночастицы (Fe, Ni, W)

В качестве примера рассмотрим получение наночастиц на основе железа в условиях динамического вакуума по методике, описанной в работах [62, 63]. В качестве исходного вещества для синтеза был использован пентакарбонил железа (ПКЖ) — $\text{Fe}(\text{CO})_5$. При этом дозированная подача жидкого ПКЖ в термостат осуществлялась с помощью микронасоса, где при температуре 150 °С происходило его испарение. В рабочей камере и в ре-

акторе (рис. 3.1) 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 $200 \text{ см}^3/\text{мин}$) 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 10^{-4} 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 получения. Форма частиц — близкая к сферической.

Характерные микрофотографии частиц приведены на рис. 3.2. Видно, что частицы имеют структуру нанокapsул и состоят из металлического сердечника, заключенного в оболочку, которая эпитаксиально связана с сердечником [64]. На рис. 3.3 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.

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. 3.3(б). Параметр кристаллической решетки существенно увеличивается при уменьшении размера частиц. Расчеты параметра элемен-

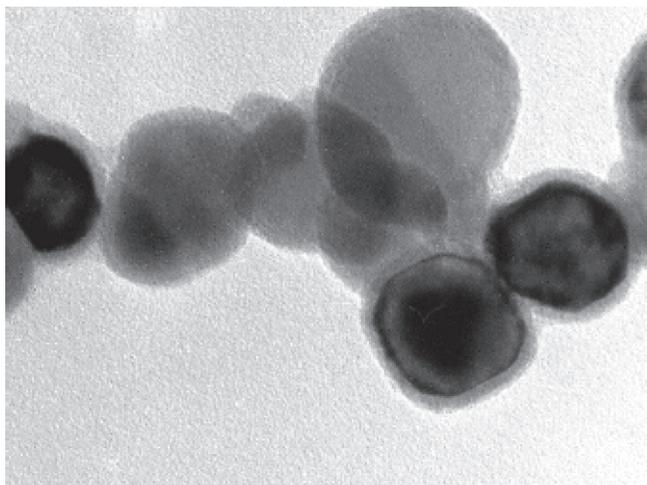


Рис.3.2. Микрофотография частицы железа в оксидной оболочке и строение межфазной границы между оболочкой и сердечником.

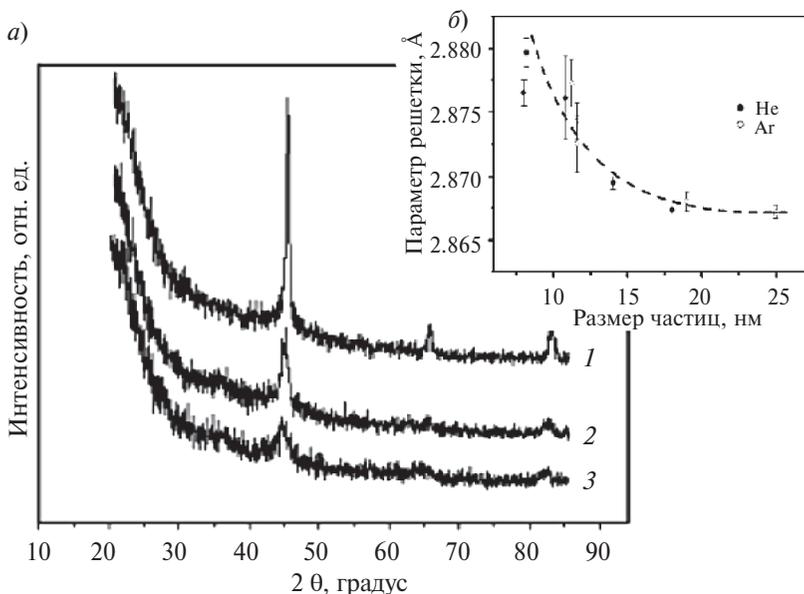


Рис. 3.3. Рентгенограммы образцов порошка с размерами частиц 19 нм (1), 12 нм (2), 8 нм (3) (а). На вставке (б) показано изменение параметра решетки альфа-железа в зависимости от размера частиц.

тарной ячейки показывают, что значение параметра решетки частиц размером более 25 нм в пределах погрешности эксперимента равно табличному значению параметра решетки чистого железа ($\alpha_{\text{(bcc-Fe)}} = 2.8664 \text{ \AA}$), а для частиц размером 8 нм он больше приблизительно на 0.5 %.

Это может быть объяснено тем, что кристаллографические плоскости ОЦК-Fe сердечника когерентно связаны с плоскостями оксидной оболочки (состоящей, по данным мессбауэровской спектроскопии, преимущественно из магнетита [65]), 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 3.4. При низких температурах реактора распределение час-

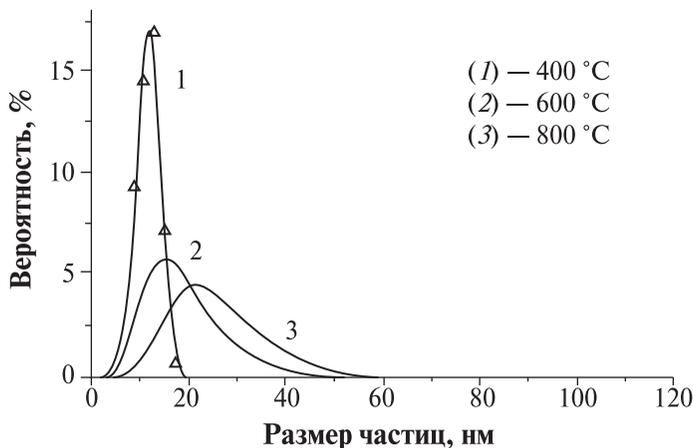


Рис. 3.4. Кривые распределения по размерам наночастиц, полученных в вакууме, с использованием аргона в качестве несущего газа.

тиц по размерам описывается нормальной функцией Гаусса (рис. 3.4, кривая 1), средний размер частиц от 8 нм. Это свидетельствует о том, что образование наночастиц происходит в результате абсорбции атомов железа на выпавших кластерах [66]. С увеличением среднего размера частиц функция распределения становится более ассиметричной, и уже для частиц размером 19 и 25 нм, полученных при более высокой температуре, функция распределения по размерам описывается логнормальным законом.

Рис. 3.5 а, б показывает данные рис. 3.4 в координатах «вероятность — размер частиц» и «вероятность — логарифм размера частиц». Для частиц, полученных при температурах до 400 °C, распределение размеров частиц 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 Ag средний размер частиц порошка больше, чем в He, при одной и той же температуре реактора, как показано на рис. 3.6.

Представленные на рис. 3.7 результаты электронной дифракции показывают, что фазовый состав частиц разного размера фактически не отличается — в обоих случаях наблюдаются размы-

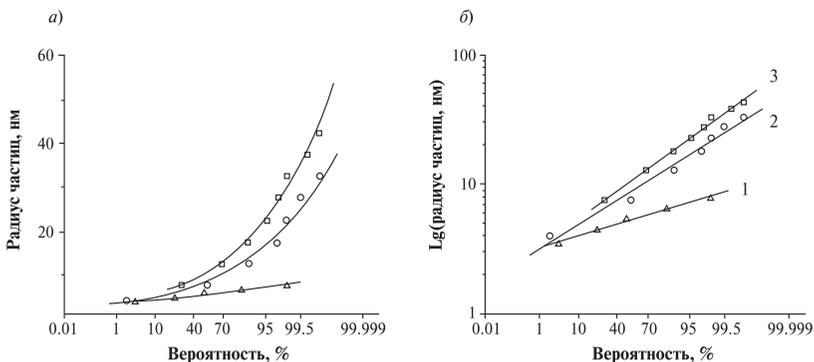


Рис. 3.5. Данные рис. 1.4, представленные в координатах «вероятность — размер частиц» (а) и «вероятность — логарифм размера» (б). Прямые линии — результат описания экспериментальных данных по методу наименьших квадратов.

тые 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 является чрезвычайно низкая сыпучесть и насыпная плотность, порядка 0.012 г/см^3 . При более подробном рассмотрении с использованием электронной микроскопии, видно, что происходит объединение частиц в непрерывные «нити», это, вероятно, связано со стрем-

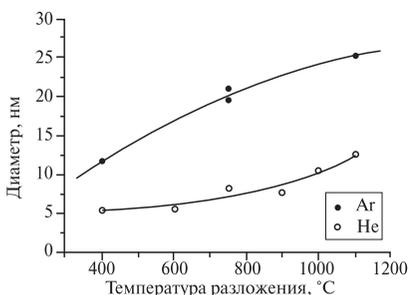


Рис. 3.6. Зависимость среднего размера частиц от температуры реактора и типа газа.

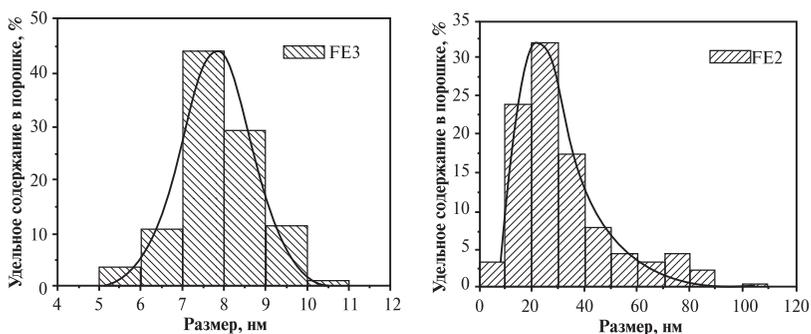
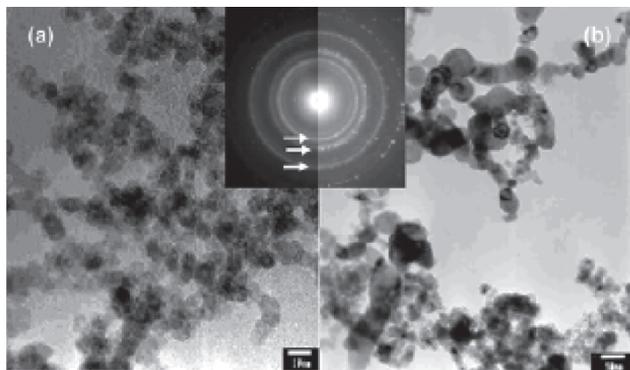


Рис. 3.7. Микрофотографии, электронограммы и распределения по размерам, соответствующие образцам нанопорошка железа со средним размером частиц 8 и 28 нм.

лением ферромагнитных наночастиц, минимизировать свою магнитную энергию. Подтверждается 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 является то, что процесс проводится в условиях вакуума. С целью совершенствования процесса синтеза наночастиц, а именно изучение возможности массового производства нанопорошков в ходе непрерывного процесса синтеза, нами было проведено изучение возможности синтеза наночастиц при атмосферном давлении в реакторе вертикального типа [67–69].

Схема процесса получения нанопорошка при атмосферном давлении соответствует описанной выше, отличием является 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. 3.8 приведен пример расчета газовых потоков в горизонтальном реакторе при использовании газовой смеси CO-N_2 и максимальной температуре стенок реактора $1216\text{ }^\circ\text{C}$.

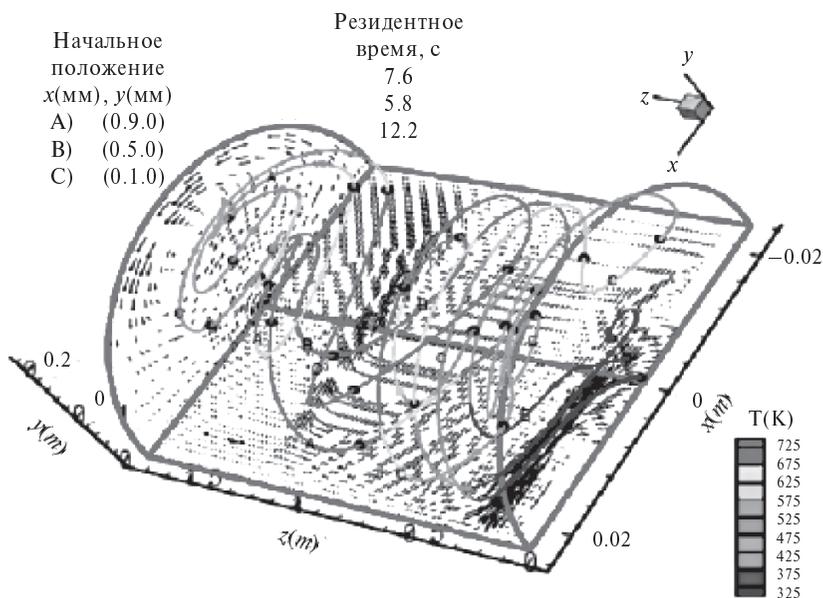


Рис. 3.8. Схема движения (температура и траектория) газа внутри реактора при его горизонтальном положении.

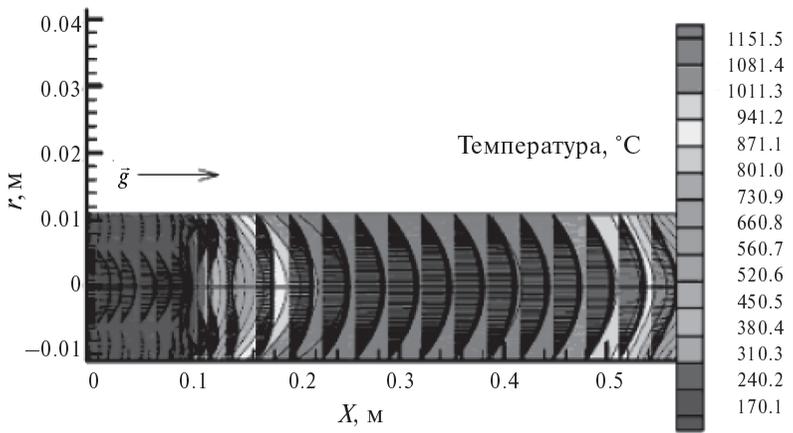


Рис. 3.9. Схема, показывающая распределение температур (выделено цветом) и векторы скорости газа внутри реактора при его вертикальном положении

Результаты газодинамических расчетов газа внутри реактора показали, что только использование вертикального расположения реактора обеспечивает ламинарный поток газовой смеси (рис. 3.9) 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.

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

Основными параметрами синтеза были температура реакции разложения, скорость разгоняющего газа, скорость и температура испарения карбонила. В работе выявлено их влияние на из-

менение 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 исследовались влияние концентрации металлосодержащих паров на размер частиц (рис. 3.10, 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 Ar и, как следствие, постоянной концентрации паров карбонила в зоне испарения, равной 0.018 об. % (рис. 3.10, а).

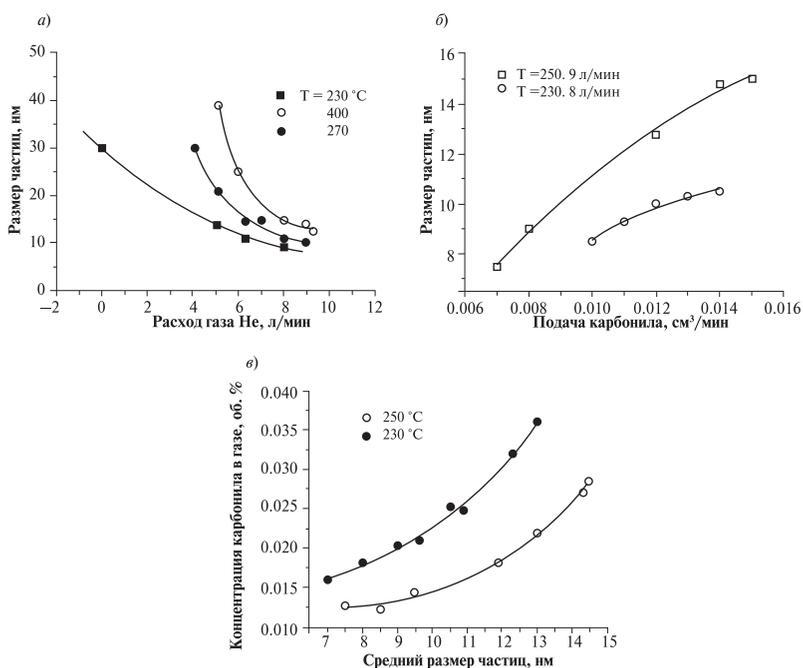


Рис. 3.10. Влияние экспериментальных параметров на средний размер частиц.

С увеличением концентрации карбонила в газе уширение пиков от основных линий железа на рентгенограммах уменьшается, что, в соответствии с уравнением Шерера [70], говорит об увеличении среднего размера частиц. При малых концентрациях карбонила в газовом потоке (как видно из графиков, 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 [67].

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 увеличении температуры до 1100 °С 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 масс. % в зависимости от температуры, достигая максимума при 600 °С.

На рис. 3.11. представлены электронно-микроскопические микрофотографии частиц, полученных при относительно низких температурах разложения ПКЖ (до 400 °С). Частицы не агломерированы, но объединены в непрерывные нити, как уже говорилось, благодаря магнитным свойствам материала. Однако при диспергировании в жидкой среде или на воздухе наночастицы легко разъединяются, а при дополнительном окислении порошка его сыпучесть значительно улучшается, структура и химический состав сердечника при этом не нарушается. Структура отдельных частиц представляет собой металлическое ядро и оксидную оболочку, полученную после пассивации поверхности (как описано выше). Распределение таких частиц может также быть нормальным или логнормальным в зависимости от параметров и синтеза и как результат, среднего размера частиц. Агломерация частиц не происходит благодаря относительно низким температурам реактора, хотя увеличение концентрации карбонила и время его прохождения через реакционную зону может привести к коагуляции отдельных частиц. Исходя из геометрии

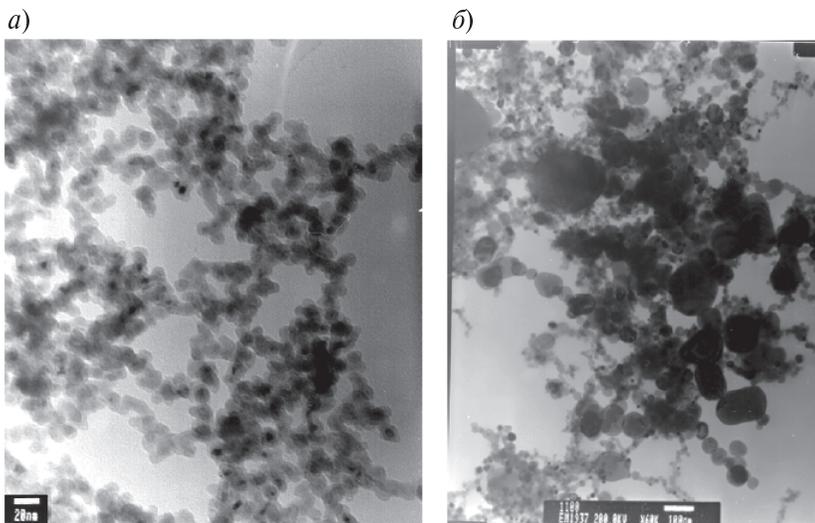


Рис. 3.11. Наночастицы на основе железа с нормальным (*a*) и логнормальным (*б*) распределением соответственно, полученные при температурах до 400 °С.

ческих особенностей реактора, было рассчитано, что в случае неагломерированных частиц время нахождения частиц при температуре разложения не превышает 10^{-3} секунд при расходе газа порядка 8 л/мин. В этих условиях на размер частиц влияет только концентрация паров ПКЖ.

При повышении температуры/времени нахождения частиц в реакторе в точках контакта происходит объединение частиц в цепочки, как показано на рис. 3.12. Структура порошка представляет собой волокна, которые могут иметь диаметр от 15 до 70 нм в зависимости от концентрации ПКЖ в газовой фазе. Процесс напоминает спекание порошков и происходит при температурах выше 400 °С для частиц со средним размером от 15 нм. При этом оксидные оболочки частиц также объединяются. Отметим, что отдельные частицы при этом также могут присутствовать в структуре.

На рис. 3.13 показан следующий температурный этап формирования частиц при увеличении температуры и времени реакции. Известно, что структура волокон (или стержней) нестабильна и последние распадаются в ряд сферических образований с интервалом между ними больше $2\pi R$, где R — радиус столбика [71].

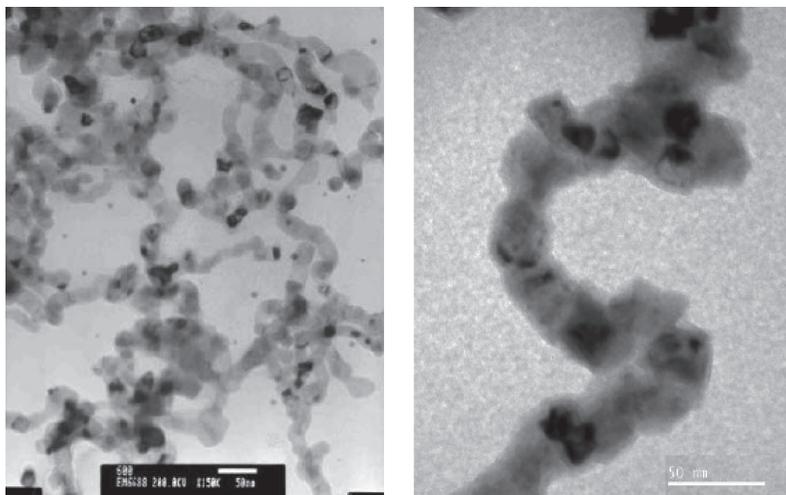


Рис. 3.12. Наночастицы, полученные при температурах 500 и 600 °С. Микрофотографии, иллюстрирующие образование непрерывных цепочек.

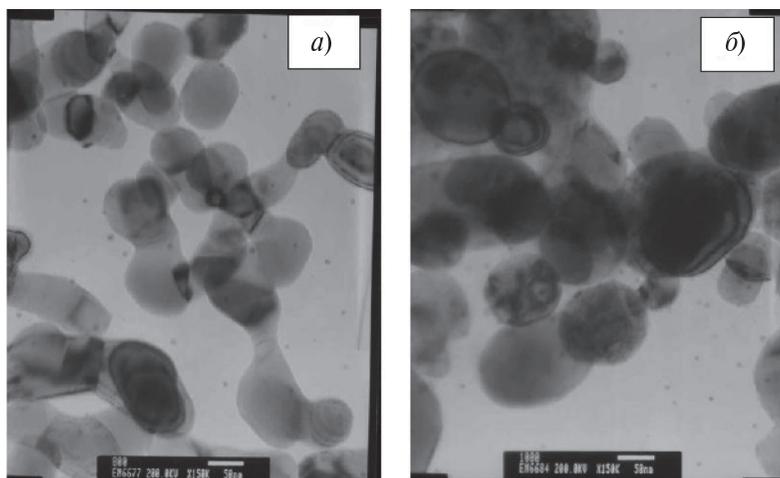


Рис. 3.13. Микрофотографии наночастиц на основе железа:
 (а) Частицы среднего размера 70 нм, полученные при температуре реактора 800°С. Фазовый состав частиц — твердый раствор на основе ОЦК железа. (б) Частицы среднего размера 100 нм, полученные при температуре реактора 1000°С. Фазовый состав частиц — твердый раствор на основе ОЦК и ГЦК железа.

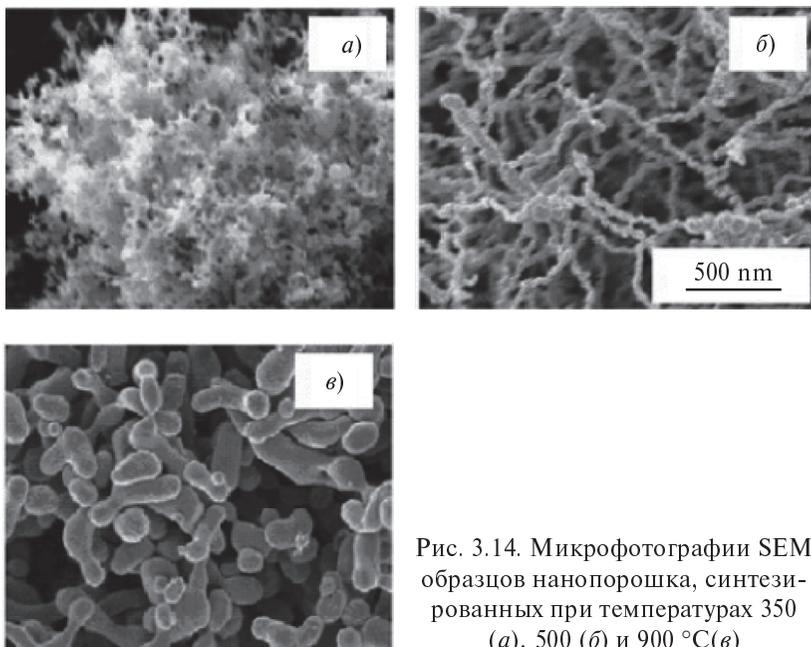


Рис. 3.14. Микрофотографии SEM образцов нанопорошка, синтезированных при температурах 350 (а), 500 (б) и 900 °С(в)

В исследованных случаях при увеличении температуры/времени реакции происходит также распад волокон на отдельные частицы, которые со временем приобретают сферическую форму. Размер этих новых частиц определяется размерами исходной структуры волокон и лежит в интервале 40–200 нм. Начало образования новых частиц наблюдается при температурах 800 °С и выше. Отметим, что изменение температуры в интервале от 800 до 1100 °С на размер этих частиц практически не влияет.

Обобщенная схема формирования частиц в зависимости от температуры синтеза при постоянных других параметрах представлена на рис. 3.14.

Сравнение структуры частиц, полученных в вакууме и при атмосферном давлении в среде инертного газа.

Изучение закономерностей формирования частиц при варьировании экспериментальных параметров позволило определить

температурно-временную область, в которой происходит образование неагломерированных частиц на основе альфа-железа с формой, близкой к сферической. В дальнейшем проводилось изучение свойств именно таких частиц. Фазовый состав, изученный методом мессбауэровской спектроскопии, в пределах погрешности эксперимента соответствует составу частиц, полученных в вакууме.

Изучение распределения частиц по размерам представлено на рис. 3.15 и в табл.3.1. Из сравнения ширины распределения частиц видно, что частицы, полученные в вертикальном реакторе при атмосферном давлении, имеют более узкое распределение по размерам, по сравнению с частицами, полученными в вакууме с горизонтальным типом реактора. Это особенно ярко проявляется при размерах частиц более 15 нм.

Это связано с высокими скоростями прохождения газового потока через реактор, что препятствует прогреву газового потока, поэтому минимальная температура начала образования частиц выше. Нагрев трубчатого реактора обеспечивается посредством печи. Таким образом, температура стенок максимальна и достаточно высока, из-за этого вблизи стенок активно идет процесс коагуляции, в том числе и мелких частиц, выделившихся в центре потока, т.к. он турбулентный.

Таблица 3.1

Характеристики образцов, полученных при разных условиях синтеза

№ образца	Атмосфера	Функция	Средний размер, нм	Ширина распределения, нм
1	Ar+He	Логнормальная	21±3	13.6
2	То же	То же	16±4	14
3	—»—	—»—	15±3	11.2
4	—»—	Нормальная	8.1±0.2	3.3
5	Вакуум	Логнормальная	25±5	21
6	То же	То же	18±7	16.2
7	—»—	Нормальная	11.8±0.2	4.7

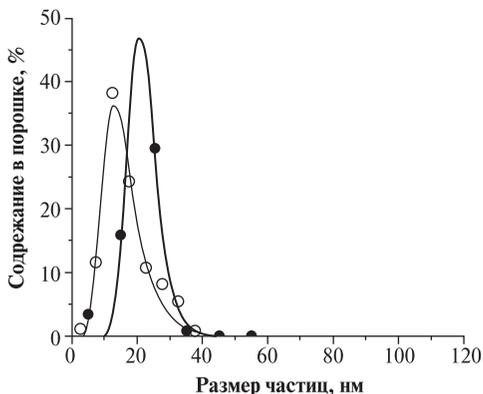


Рис. 3.15. Распределение по размерам наночастиц, полученных в вакууме (красная) и при атмосферном давлении (черная линия).

Таким образом, одним из важнейших преимуществ данного процесса является то, что он позволяет проводить синтез как в условиях вакуума, так и без него. Нами особое внимание уделялось разработке режимов получения нанопорошка с ультрамалым размером частиц заданного химического и фазового состава в условиях атмосферного давления, что упрощает техническое оснащение процесса и увеличивает производительность. При этом структура и фазовый состав частиц остаются практически неизменными при значительном сужении распределения размеров частиц.

3.1.2. Легированные металлические наночастицы (Fe-Co, Ni-Cu)

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), получившийся в результате синтеза, контролировался методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Испарение металлосодержащих веществ производилось раздельно при различных температурах и скоростях несущего газа аргона. Таким образом, контролируя скорость испарения одно-

го 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 [65]. Средний размер частиц варьировался в зависимости от параметров процесса от 6 до 30 нм. Рис.3.16 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. Толщина оксидной оболочки в основном не превышает 2–4 нм, так же, как и для чистого железа. При увеличении содержания кобальта более 30 массовых % наблюдаются дефекты типа двойников, которые полностью отсутствуют в структуре частиц на основе чистого железа, как показано на рис. 3.17. Сплавы «железо-кобальт» при высоких температурах имеют ГЦК-кристаллическую решетку [72]. При уменьшении температуры происходит фазовое превращение ГЦК→ОЦК (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: ОЦК Fe–Co (α -фаза),

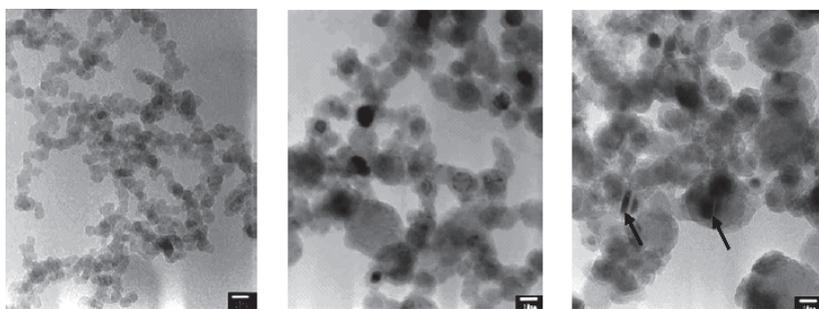


Рис. 3.16. Микрофотографии наночастиц сплавов «железо-кобальт». Стрелкой показаны дефекты, характерные для наночастиц с высоким содержанием кобальта (шкала соответствует 10 нм).

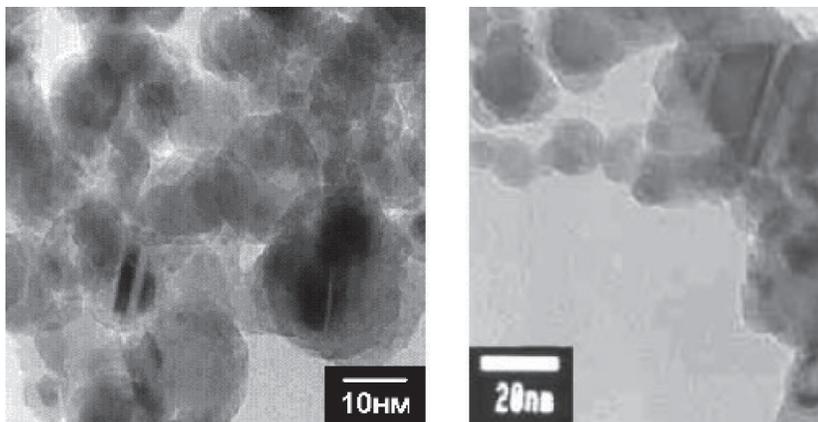


Рис. 3.17. Дефекты типа двойников на микрофотографиях наночастиц системы Fe–Co.

ГЦК Fe–Co (γ -фаза), высокотемпературная ОЦК модификация (δ -фаза), и B2 упорядочение α' -фаза. ОЦК фаза стабильна при содержании кобальта до 78 ат. %.

При получении легированных наночастиц методом газофазного синтеза максимальное содержание кобальта в частице не превышало 54 ат. %, т.к. скорость испарения карбонила кобальта намного ниже, чем у карбонила железа, и температура в реакторе разложения не превышала 700°C. В соответствии с диаграммой состояния полученные частицы состоят в основном из ОЦК твердого раствора кобальта в железе, что подтверждают данные рентгенофазового анализа. Так же из рис. 3.18 видно, 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 ГЦК (рис. 3.19). При этом не наблюдается следов упорядоченной фазы Fe–Co или гексагональной фазы на основе кобальта.

Следы B2-упорядочения на рентгенограммах так же отсутствуют, что можно объяснить малой относительной интенсивностью сверхструктурных линий, однако результаты мессбауэровской спектроскопии подтверждают полное отсутствие упорядоченной фазы.

Размер наночастиц, а также содержание кобальта, контролировались параметрами процесса синтеза: расход несущего газа,

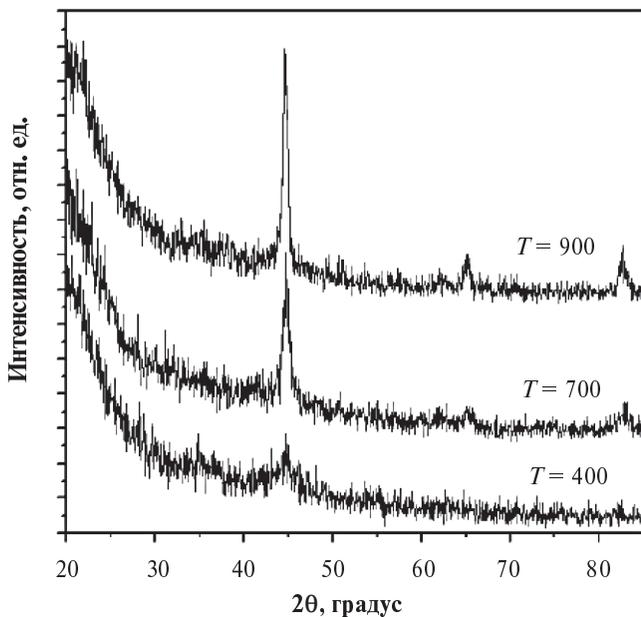


Рис. 3.18. Дифрактограммы наночастиц Fe–Co, полученных при различных температурах.

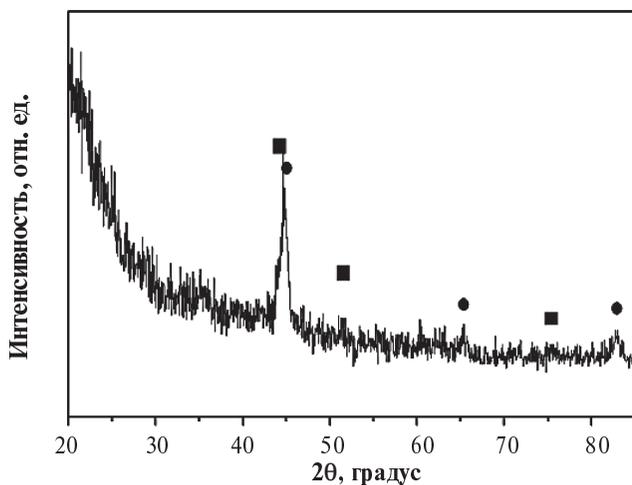


Рис. 3.19. Фазовый состав наночастиц с содержанием кобальта 40 %. Квадратные точки — ГЦК фаза, круглые точки — ОЦК фаза.

температура испарения, резидентное время в реакторе и температура разложения паров карбониллов. В табл. 3.2 представлены экспериментальные данные среднего размера частиц и содержания кобальта в зависимости от скорости несущего газа. Средний размер частиц, определенный из площади поверхности БЕТ-методом (в предположении, что частицы имеют сферическую форму и их плотность равна 6 г/см^3) в диапазоне размеров 5–11 нм. Исследование размеров частиц для этих же образцов методом ПЭМ микроскопии показало результат в диапазоне 6–14 нм.

Таблица 3.2

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

Расход газа Ag, $\text{см}^3/\text{мин}$	Площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	Средний размер, нм		Содержание Co, Мас. %
		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 аналогии 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.

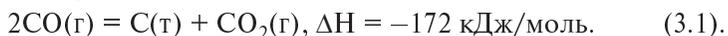
3.1.3. Карбидные частицы, полученные путем реакции с атмосферой несущего газа

Наночастицы в системе железо-углерод были синтезированы в проточном реакторе путем пиролиза пентакарбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в атмосфере монооксида углерода (CO), который использовался в качестве несущего газа и источника углерода.

Монооксид углерода перед использованием подвергался очистке от паров воды и углекислого газа пропусканием через кон-

центрированную серную кислоту и раствор КОН соответственно. Эксперименты проводились при атмосферном давлении.

Атомарный углерод образуется в результате реакции диспропорционирования монооксида:



Энтальпии всех химических реакций приведены для 600 °С и были получены на основе базы данных термодинамических величин, представленных в коммерческой компьютерной программе F*A*C*T [73].

Кинетика диспропорционирования монооксида углерода была изучена на установке, детально описанной в [74]. В качестве катализатора были использованы наночастицы железа, синтезированные по схожей методике в атмосфере аргона, имеющие средний размер 40 нм.

Образование свободного углерода происходит по реакции (3.1), которая не происходит в газовой фазе. Для протекания этой реакции необходимо присутствие каталитической поверхности. На рис. 3.20 полученные экспериментально кинетические кривые

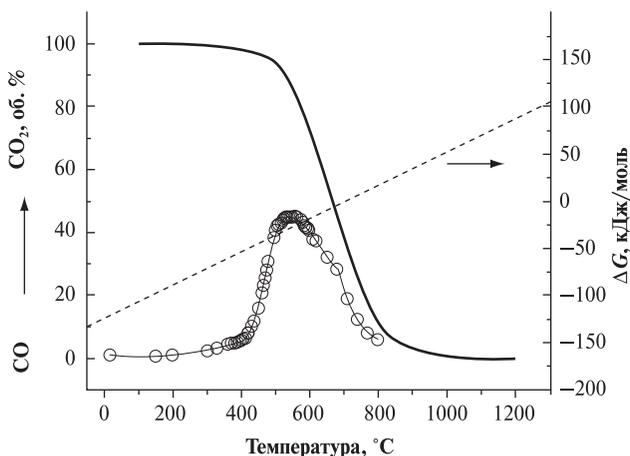


Рис. 3.20. Термодинамические и кинетические данные для реакции диспропорционирования монооксида углерода. ΔG — энергия Гиббса, $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ — объемное содержание диоксида углерода в газовой фазе. Сплошная кривая — равновесный состав газовой фазы, точки — экспериментальные кинетические данные по составу газовой фазы. Пунктир — величина энергии Гиббса в зависимости от температуры.

для реакции диспропорционирования монооксида углерода сравниваются с термодинамическими данными: температурной зависимостью свободной энергии ΔG и равновесным содержанием СО в газовой фазе. При атмосферном давлении реакция (3.1) протекает при температурах меньших, чем 900 °С. При более высоких температурах равновесие сдвигается влево. При температурах ниже 300 °С эта реакция также практически не протекает из-за кинетических причин. Приемлемая скорость диспропорционирования достигается при температурах 400–800 °С.

Получение наночастиц системы железо-углерод

При проведении эксперимента варьируемыми параметрами являлись расход несущего газа и температура реактора. Микрофотографии и результаты рентгенофазового анализа полученных частиц представлены на рис. 3.21 и 3.22 соответственно. При самых низких температурах опыта получены неагломерированные частицы на основе α -железа (т.е., модификация железа, имеющая ОЦК кристаллическую решетку) в виде капсул размером 15–30 нм (рис. 3.21, в), заключенного в оболочку из аморфного углерода [75, 76]. При увеличении температуры опыта размеры частиц увеличиваются, и в структуре появляется существенное количество цементита Fe_3C . При температурах 700–900 °С частицы состоят целиком из цементита.

При увеличении расхода несущего газа происходит уменьшение размеров частиц, и уменьшение доли цементита в структуре, что связано с уменьшением времени пребывания частиц при повышенных температурах в печи.

При температурах выше 900 °С рентгеновский фазовый анализ показывает появление при определенных условиях опыта метастабильного твердого раствора на основе ГЦК модификации железа (γ -железа). Размеры частиц существенно увеличиваются. Экспериментальные результаты показывают присутствие обеих кристаллических фаз при $t = 1100$ °С. Это можно объяснить, тем, что процесс образования наиболее устойчивой фазы лимитирован кинетически, а время нахождения потока в реакторе ограничено.

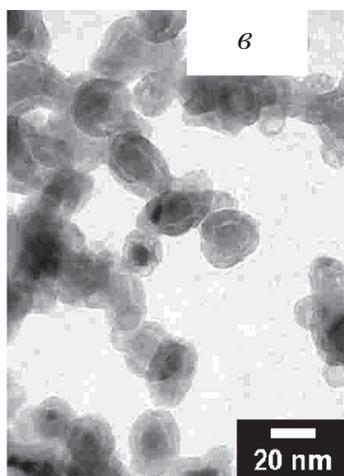
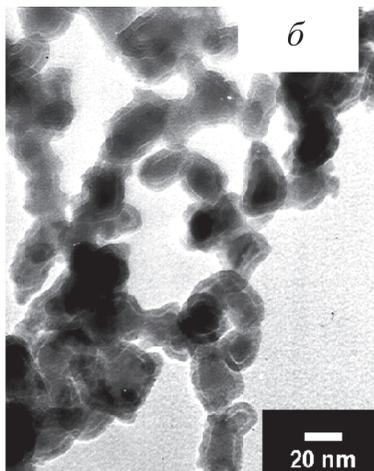
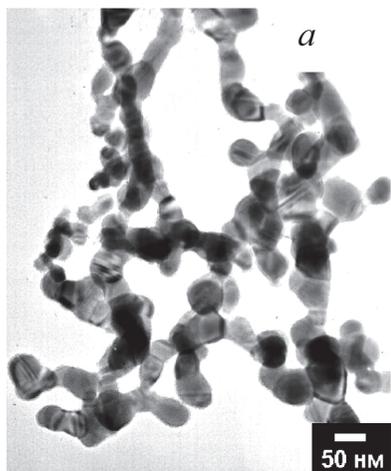


Рис. 3.21. Микрофотографии полученных частиц, полученных при температуре 600°C: *a* — расход газа $Q = 400 \text{ см}^3/\text{мин}$, Fe₃C; *б* — $Q = 1600 \text{ см}^3/\text{мин}$; α -Fe + Fe₃C; *в* — $Q = 4000 \text{ см}^3/\text{мин}$, α -Fe.

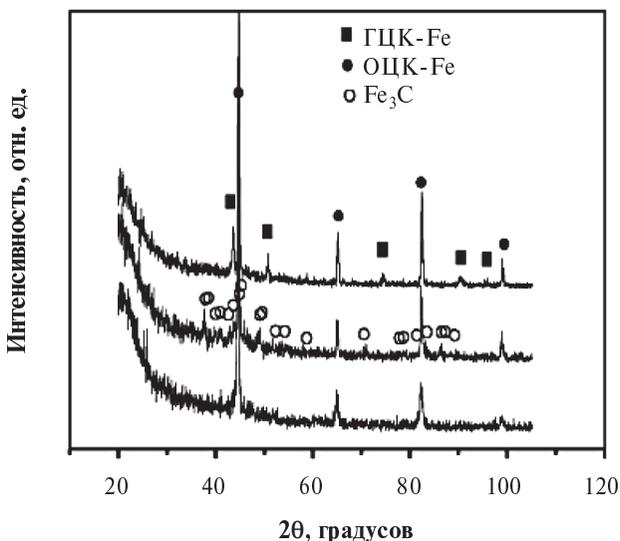


Рис. 3.22. Характерные дифрактограммы наночастиц разного фазового состава.

В таблице 3.3 показано влияние экспериментальных параметров на размер и фазовый состав полученных частиц. Видно, что при одинаковой концентрации паров железа в газовой смеси состав полученного порошка в основном зависит от температуры реактора и расхода монооксида углерода.

Существенным отличием наночастиц железа, полученных при использовании монооксида углерода в качестве несущего газа, является отсутствие связи между материалом сердечника и оболочкой (рис. 3.23, *а, б*). Это так же проявляется в уменьшении параметра кристаллической решетки при уменьшении размера частиц, что легко объяснить поверхностным натяжением, ведущим к появлению сжимающих напряжений в материале сердечника.

На рис. 3.24 представлено сравнение значений параметра кристаллической решетки в зависимости от размера частиц, полученных в атмосфере инертного газа с последующей пассивацией (Ar или He), с параметром кристаллической решетки частиц, полученных в атмосфере CO. Видно, что в отличие от оксидной оболочки, которая растет эпитаксиально сердечнику, графитовая не

Фазовый состав полученных наночастиц в зависимости от температуры реактора, состава и расхода несущего газа

Температура, °С	Расход СО, л/мин	Фазовый состав	Размер частиц, нм
400	0.4	ОЦК Fe+Fe ₃ C (следы)	20–50
	0.8	ОЦК Fe	15–35
500	0.4	Fe ₃ C	20–100
	0.8	ОЦК Fe+Fe ₃ C	20–70
	1.6	ОЦК Fe	15–50
600	<1.6	Fe ₃ C	15–100
	2.8	ОЦК Fe+Fe ₃ C	15–55
	4	ОЦК Fe	14–30
700	0.4–2.4	Fe ₃ C	50–170
900	0.4–0.8	Fe ₃ C	
1000	0.8	Fe ₃ C	
1100	0.4–0.8	ОЦК + ГЦК Fe + Fe ₃ C	40–350
	2.4	Fe ₃ C	30–150

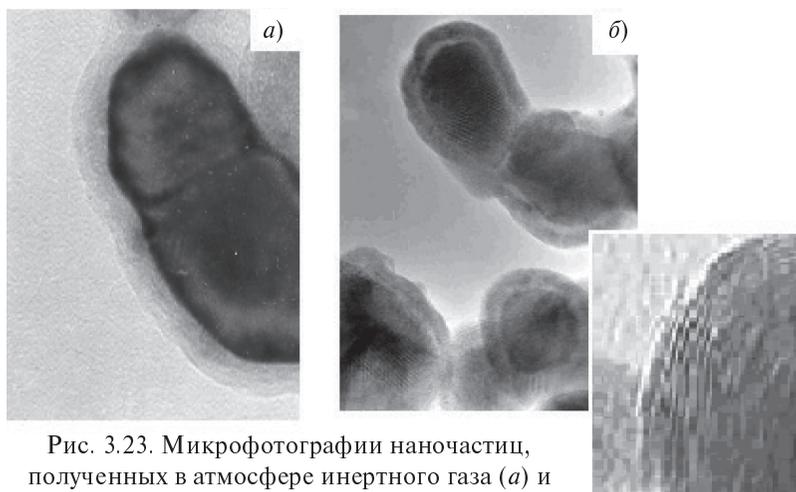


Рис. 3.23. Микрофотографии наночастиц, полученных в атмосфере инертного газа (а) и монооксида углерода (б). На вставке показано строение оболочки из графита, расстояние между слоями составляет 3.5523 Å.

связана с сердечником и формируется в результате осаждения углерода на частицу. Параметр решетки при этом уменьшается, что может быть связано с появлением сжимающих напряжений в приповерхностной области частицы, а в случае более мелких размеров — и по всему объему. На вставке (рис. 3.23) показано, что оболочка наночастиц полученных в атмосфере CO имеет слоистую структуру с межплоскостным расстоянием 3.5523 \AA , что соответствует межплоскостному состоянию кристаллического графита.

В результате такого рода анализа понятно, что для совершенствования процесса аэрозольного синтеза наночастиц необходимо решение, как минимум, нескольких отдельных взаимозависимых проблем. Это I — инженерные проблемы, связанные с организацией непрерывной подачи прекурсоров и их смешиванием непосредственно перед процессом испарения, а также удаления из рабочей камеры продуктов реакции, II — газодинамические проблемы организации течения газов в реакторе, III — массо- и теплоперенос, IV — выбор исходных химических ком-

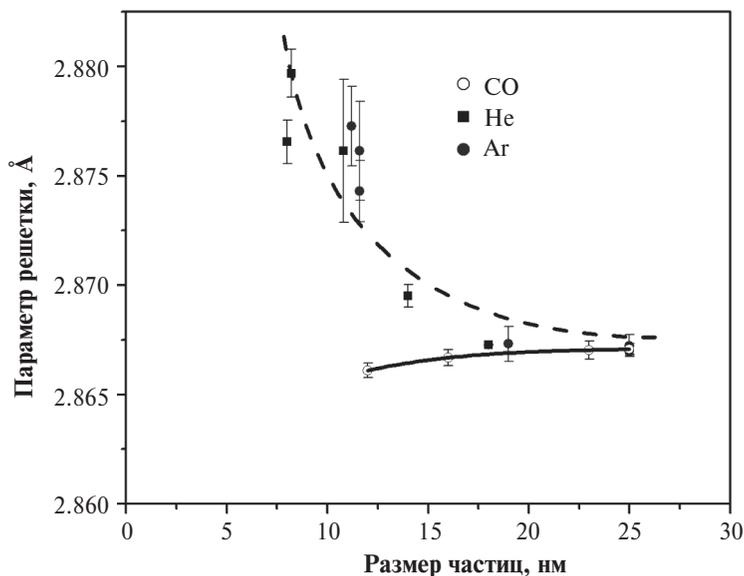


Рис. 3.24. Зависимость параметра решетки железа от размера и состава оболочки.

понентов, кинетика и механизм взаимодействия между ними, V — материаловедческие проблемы изучения структуры полученных наночастиц, их свойств и фазовых превращений в ходе их дальнейшей обработки. Поэтому необходимы усилия специалистов разного профиля — химиков, физиков, инженеров, материаловедов — для их совместного участия в дальнейшем развитии этой технологии.

3.2. Метод термического разложения солей

Этим методом могут быть получены агломерированные металлические порошки, имеющие внутренний размер зерен менее 100 нм [77]. В целом метод состоит из нескольких стадий: 1 — приготовление раствора водорастворимых солей, содержащих требуемые металлические компоненты — обычно нитратов, карбонатов и т.д.; 2 — спрейная сушка водного раствора горячим воздухом, в результате которой образуется исходный порошок; 3 — окислительный отжиг с целью разложения солей, удаления летучих компонентов и получения соответствующих оксидов — оксидный порошок может являться конечным продуктом, например, при получении ферритов или ВТСП керамики; 4 — восстановление или другая обработка оксидного порошка с целью получения металлического или композиционного порошка требуемого фазового и химического состава.

К достоинствам метода можно отнести относительную простоту, отсутствие механического воздействия на материал, и, вследствие этого, высокую чистоту металла сплава, гомогенное распределение легирующих компонентов.

Рассмотрим возможности применения метода на примере получения порошков дисперсно-упрочненных сплавов $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ и твердого сплава системы WC-Co .

3.2.1. Получение дисперсно-упрочненных сплавов $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$

В данной работе приведены основные результаты получения этим методом порошковых дисперсно-упрочненных сплавов си-

стемы Cu–Al₂O₃ материалов, имеющих высокую твердость и прочность при повышенных температурах, электропроводность и эрозионную стойкость. Этот комплекс свойств обуславливает применение этих материалов в качестве электродов контактной сварки, скользящих электрических контактов и других.

Процесс приготовления порошка включал следующие стадии:

1. Приготовление 50 % водного раствора солей, содержащих соли Cu(NO₃)₂·3H₂O и Al(NO₃)₃·9H₂O.

2. Спрейная сушка водного раствора горячим воздухом.

3. Окислительный отжиг с целью разложения солей и получения соответствующих оксидов.

4. Восстановление оксидного порошка водородом.

При приготовлении исходного раствора соотношение концентраций соответствующих солей в водном растворе рассчитывалось в соответствии с требуемым содержанием металлических компонентов получаемого сплава. Составы исследованных сплавов приведены в табл. 3.4.

Таблица 3.4

Составы сплавов Cu–Al₂O₃

Номер образца	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
Состав, вес. % Al ₂ O ₃	0.204	0.416	0.563	0.716	0.848	1.120	1.680

Спрейная сушка проводилась путем распыления водного раствора на вращающийся диск при расходе раствора 80 г/мин и скорости вращения диска до 11000 об/мин.

На рис. 3.25,а представлена наиболее типичная микрофотография частиц исходного порошка, полученного после спрейной сушки раствора. Частицы, диаметром 20–80 мкм, имеют округлую форму. Зачастую внутри полученных частиц наблюдаются пустоты, образование которых может быть объяснено внутренней усадкой капель в процессе сушки. После спрейной сушки частицы рентгеноаморфны.

Температура термической обработки исходных частиц определялась по данным термогравиметрического анализа. На кривых ТГА наблюдается 2 участка уменьшения массы образца: при температуре 100–120 °С происходит выделение избыточной влаги, и при

температуре 230–250 °С происходит разложение солей и образование оксида меди. При температурах, превышающих 250 °С, не происходит никаких превращений, связанных с изменением веса материала. Также по данным рентгеновского анализа при нагреве выше этой температуры порошок целиком состоит из оксида меди.

Такое исследование позволило определить температуру термической обработки с целью гарантированного получения оксидного порошка — 400 °С в течение 3-х часов. Затем проводилось его восстановление при температуре 200 °С в течение 2-х часов. Частицы после восстановления имеют дендритную структуру. Стадии получения порошка показаны на рис. 3.25, б.

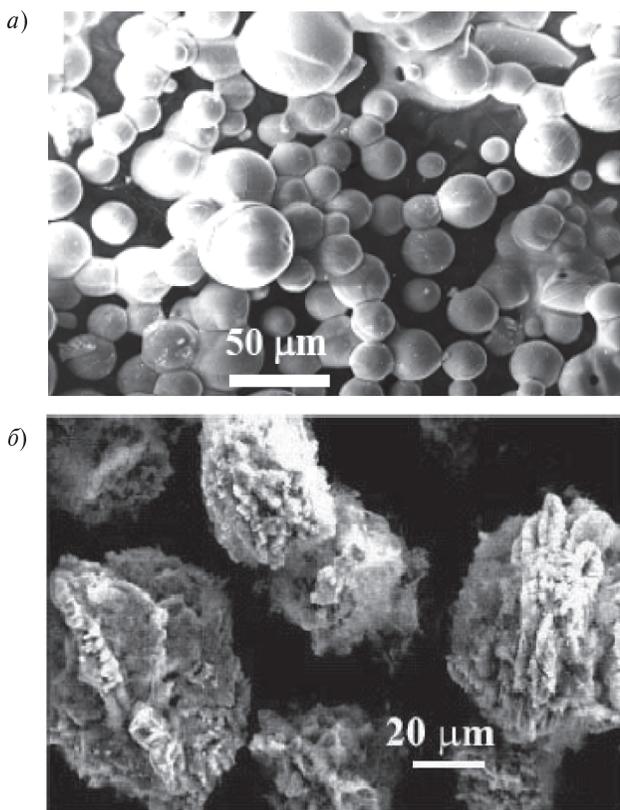


Рис. 3.25. Микрофотографии частиц порошка, полученного после спрейной сушки раствора (а) и после низкотемпературного восстановления (б)

Для того чтобы определить размер и фазовый состав частиц оксида алюминия восстановленный порошок был растворен в 20 % растворе азотной кислоты. Фотографии полученного осадка и результаты рентгеновского фазового анализа представлены на рис. 3.26. Размер частиц окиси алюминия по данным РЭМ составлял 20–25 нм.

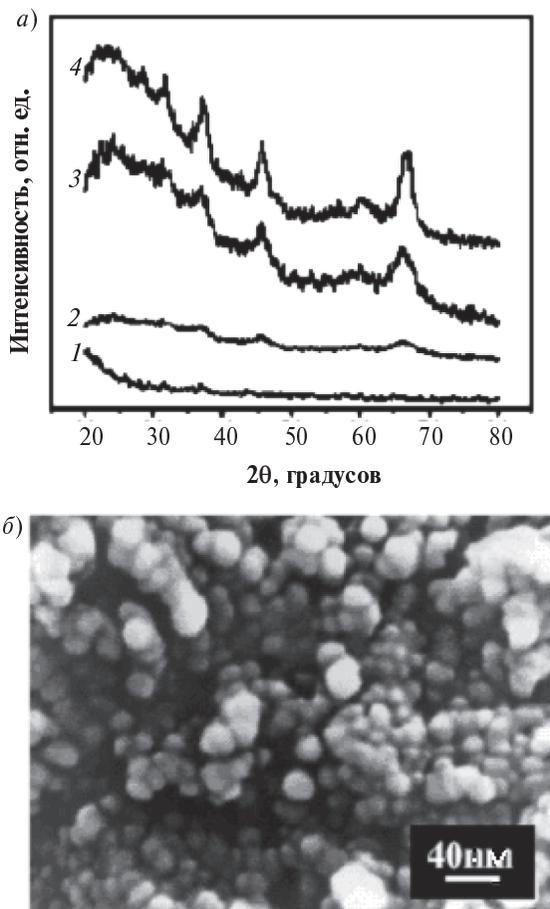


Рис. 3.26. Дифрактограммы (а) и характерная микрофотография (б) упрочняющих частиц оксида алюминия, полученные после двойной термической обработки порошка при 400 °С, 3 час + 700 °С, 0,5 часа (1), 400 °С, 3 час + 750 °С, 0,5 часа (2), 400 °С, 3 час + 850 °С, 0,5 часа (3) и б), 400 °С, 3 час + 900 °С, 0,5 часа (4).

По результатам рентгеновского анализа после термообработки порошка при 400 °С в течение 3 часов осадок оксида алюминия имеет аморфную структуру (рис. 3.26, кривая 1). Структура оксида алюминия была сформирована путем второй термической обработки исходного порошка. Из рис. 3.26 видно, что γ -модификация оксида алюминия начинает формироваться только при повторной термической обработке оксидного порошка при 750 °С. В результате такого рода экспериментов окончательно была установлена двухступенчатая термическая обработка оксидного порошка: (1) 400 °С, в течение 3 часов для удаления избыточной влаги и для полного разложения солей и (2) обработка при 850 °С в течение 30 мин для формирования необходимой структуры частиц окиси алюминия.

Метод термического восстановления солей позволяет получить композиционные порошковые материалы $\text{Cu}+\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, состоящие из агломерированных частиц размером 20–80 мкм с внутренним размером частиц оксида алюминия 20–30 нм. Метод получения обуславливает высокую чистоту медной матрицы с равномерным распределением упрочняющих частиц оксида алюминия.

3.2.2. Нанопорошковый сплав WC–10Co

В настоящее время твердые сплавы системы карбид вольфрама — кобальт широко используются в качестве инструментальных материалов. Обычный метод их получения — прессование и спекание предварительно приготовленных порошков. Свойства полученных изделий существенным образом зависят от метода получения исходных порошков. В связи с широким практическим использованием твердых сплавов целый ряд методов был предложен для синтеза порошков данной системы (например, [77, 78]). Одним из наиболее многообещающих методов является термическое восстановление солей, содержащих вольфрам и кобальт с последующим проведением реакции вольфрама с углеродом [79].

Однако во время спекания изделий из нанопорошков размер зерна карбида вольфрама может увеличиваться более чем в 10 раз, также возможен их аномальный рост. Для предотвраще-

ния этого к смеси исходных порошков добавляются карбиды переходных металлов (V, Ti, Ta, Cr и др.) в качестве ингибиторов роста зерен [80, 81]. Нами было проведено исследование влияние добавок ингибиторов на структуру твердого сплава и его прочность при испытании на изгиб, а также размера зерна карбида вольфрама.

Порошок карбида вольфрама с добавками ингибиторов был получен путем термического разложения солей. В качестве ингибитора роста зерна были использованы добавки карбидов тантала и ванадия в соотношении 50–50 вес. %.

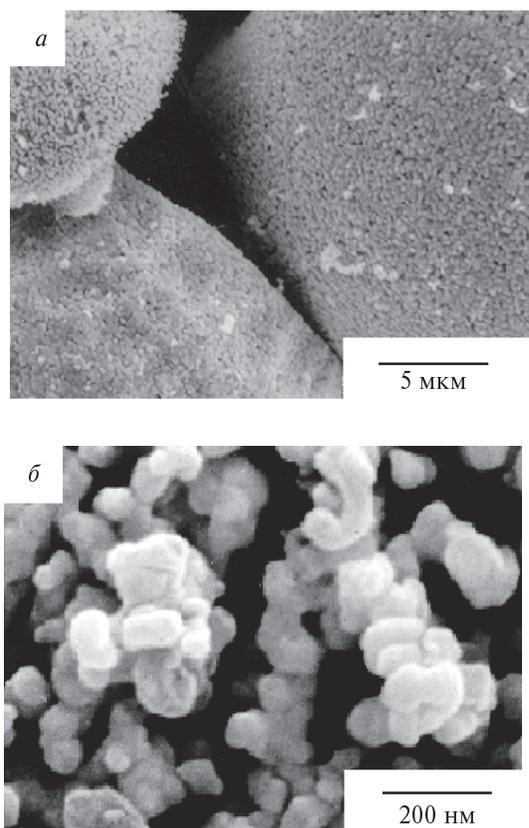


Рис. 3.27. Микрофотографии частиц порошка твердого сплава WC–10 %Co

Процесс приготовления порошка включал следующие стадии:

1. Приготовление 50%-ного водного раствора солей, содержащего соответствующие металлические компоненты: метавольфрамат аммония $((\text{NH}_4)_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40})4\text{H}_2\text{O})$ и нитрат кобальта $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O})$, а также в зависимости от требуемого состава хлориды тантала и ванадия.
2. Спрейная сушка водного раствора горячим воздухом.
3. Окислительный отжиг с целью разложения солей и получения соответствующих оксидов.
4. Восстановление оксидного порошка водородом.
5. Термическая обработка оксидного порошка в атмосфере монооксида углерода с получением композиционного порошка карбидов и кобальта.

Далее порошок подвергался размолу в шаровой мельнице с последующей термической обработкой материала в смеси газов $\text{CO}-\text{CO}_2$ для удаления избыточного углерода. После каждого этапа получения порошка проводился контроль его фазового состава рентгеновским методом и структуры. Микрофотографии частиц порошка твердого сплава после восстановления и после размола в шаровой мельнице представлены на рис. 3.27.

В результате процесса термического разложения солей был получен агломерированный порошок размером 30–60 мкм с внутренним размером частиц не более 150 нм (рис. 3.27, *a*).

3.3. Получение наноразмерных порошков путем диспергирования

В настоящее время диспергирование является одним из широко распространенных способов получения высокодисперсных порошков, суспензий, эмульсий, аэрозолей [82]. Для разрушения твердых тел до необходимых размеров используют разные способы механического воздействия в зависимости от требований, предъявляемых к продукту измельчения (гранулометрический состав, форма частиц, реакционная способность), а также свойств измельчаемого тела. При этом вещество подвергается переменным механическим нагрузкам, что наблюдается при измельчении твердых тел в различного рода мельницах, при трении, в растворах под действием ультразвука [83].

При диспергировании с атомно-молекулярной точки зрения можно выделить три основных этапа деформации. Первый — разупорядочение решетки, появление новых структурных дефектов (вакансий, междоузельных атомов, дислокаций). В пределе, сильное разупорядочение может привести к аморфизации вещества без разрушения кристалла. Второй этап — подвижность структуры, обусловленная ослаблением внутренних напряжений, приводящим к размножению и движению дислокаций, возникновению и росту трещин и т.п. Наконец, третий этап — это структурная релаксация, связанная с перемещением или гибелью дефектов, стремлением системы вернуться в равновесное состояние. Эти процессы, как правило, экзотермичны [84].

На рис. 3.28 представлены характерные дифрактограммы сплава на основе железа при увеличении времени помола в вибромельнице (при помоле использовались шары из твердого сплава). При увеличении времени помола до 25 часов наблюдается значительное уширение рентгеновских линий, особенно на малых углах (рефлекс от плоскостей (110) альфа-железа).

В общем случае размер частиц порошка оценивается по уравнению Шерера: $D = \frac{0.94 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \Theta}$, где λ — длина волны излучения, β —

ширина дифракционного максимума, измеренная на половине высоты (в радианах), Θ — угол дифракции. Однако величина D может трактоваться как оценочная для размера частиц порошка только для наноразмерных материалов, а в общем случае D характеризует величину областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновских лучей в материале образца. При использовании этого метода погрешность составляет более 40 % и измеренный таким образом размер частиц обычно существенно занижен. Это связано как с вкладом в общее уширение пика инструментального уширения и дублетности $K\alpha$ -серии, так и с вкладом микронапряжений напряжений II рода.

Однако на основе рентгеновских данных можно оценить вклад размерного фактора в общее уширение линий на дифрактограмме, после разделения физических и инструментальных факторов. Инструментальный фактор был учтен путем вычета из общего уширения соответствующих линий эталонного образца, в качестве которого был использован микронный порошок же-

леза, отожженный в вакууме. Разделение физических факторов проводилось по методике, описанной в [85].

Величина диаметра областей когерентного рассеяния была рассчитана по формуле

$$D = 0.94\lambda / m \cos\Theta,$$

где m — уширение, вызванное дисперсностью, а λ — длина волны $K_{\alpha 1}$ излучения. Результаты расчета показаны на рис. 3.28, б.

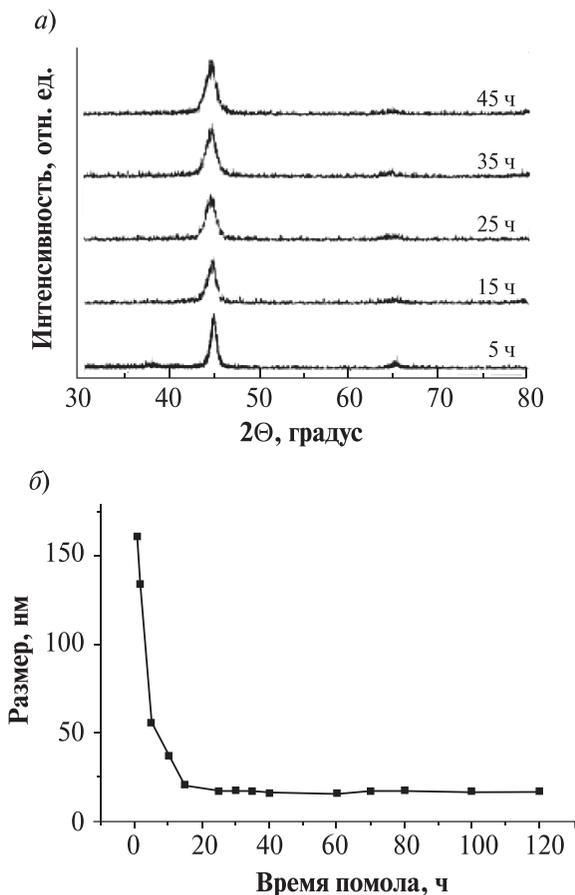


Рис. 3.28. Дифрактограммы сплава на основе железа при увеличении времени помола (а) и расчет соответствующих размеров частиц по уравнению Шерера (б)

Однако сравнение микрофотографий относительно пластичных металлических порошков до и после помола (рис. 3.29) показывает, что в целом существенного уменьшения размера частиц не происходит, появляется лишь фракция наночастиц с размерами от 100 нм до 1 мкм. В целом частицы приобретают форму пластинок толщиной 1–2 мкм, т. е. уширение рентгеновских линий в данном случае вызвано увеличением областей когерентного рассеяния (ОКР) вследствие фрагментации частиц.

Для хрупких материалов возможно получение частиц размером менее 100 нм. На рис. 3.30 представлена микрофотография частиц $\text{LaB}_6 - \text{ZrO}_2$, полученных путем размолва микронного порошка гексаборида лантана в шаровой мельнице с использованием мелющих тел из диоксида циркония [86].

В итоге можно заключить, что при механическом воздействии на относительно пластичные металлические порошки уширение рентгеновских линий происходит в основном за счет

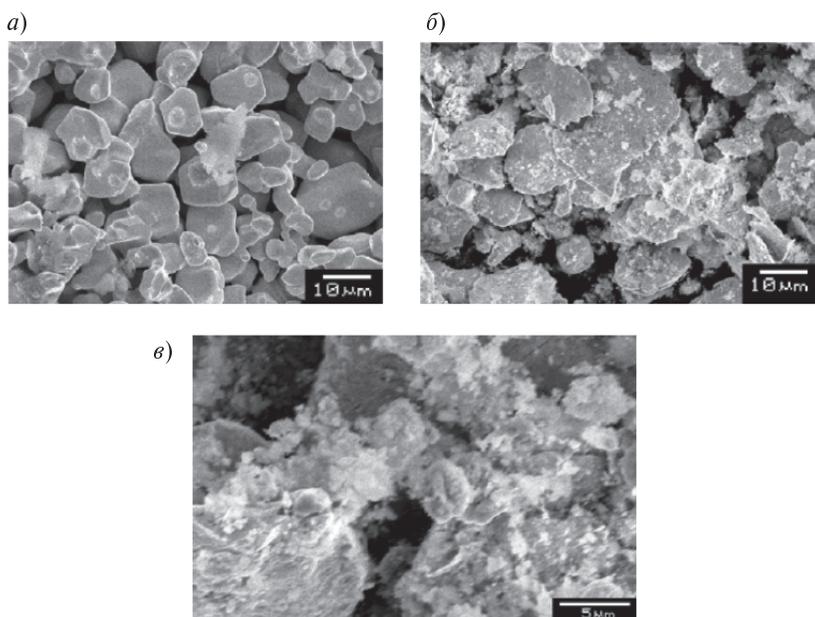


Рис. 3.29. Микрофотографии металлического порошка до (а) и после помола в вибромельнице в течение 40 ч (б) и (в).

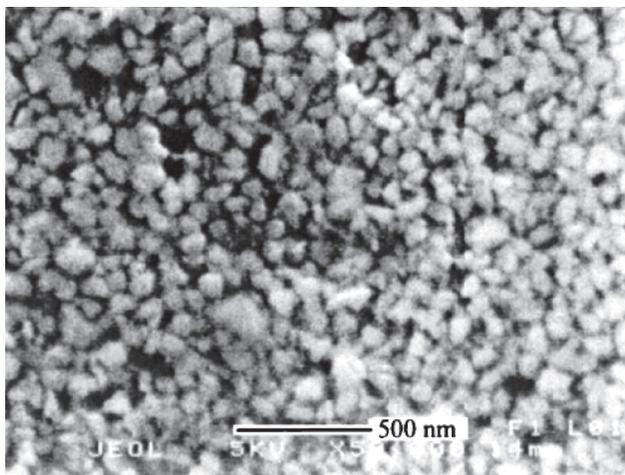


Рис. 3.30. Микрофотография порошка $\text{LaB}_6 - \text{ZrO}_2$, полученного путем диспергирования в шаровой мельнице.

уменьшения областей когерентного рассеяния при фрагментации относительно крупных частиц порошка. Вероятно, существует порог механического разрушения твердых тел, препятствующий в ряде случаев получению ультрадисперсного материала [68]. Это может быть связано как с существенным ростом прочностных характеристик материалов при уменьшении размеров зерна по уравнению Холла–Петча, так и с высоким уровнем поверхностной энергии частиц размером менее 20 нм, ведущих к их агломерации даже при сравнительно слабых внешних воздействиях.

Глава 4

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОПОРШКОВ, ОСОБЕННОСТИ ИХ КОМПАКТИРОВАНИЯ

4.1. Магнитные свойства наночастиц на основе железа

На базе анализа структуры, фазового состава и распределения размеров в этой главе обсуждены результаты обобщения экспериментальных данных по изучению характеристик магнитного гистерезиса наночастиц железа в оксидной оболочке среднего размера от 6 до 75 нм, синтезированных методом химической конденсации пара [87]. В настоящее время исследования, посвященные методам получения ферромагнитных наноматериалов, а также изучению их структуры и свойств, привлекают все большее внимание. Наиболее изученными и применяемыми в электронике и медицине являются наночастицы оксидов железа—магнетита (Fe_3O_4) и маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), однако металлические наночастицы на основе железа являются несомненно более перспективным материалом для использования их в качестве магнитных носителей информации, магнитных жидкостей, систем доставки лекарств и др. [88–90].

Наночастицы были получены методом химической конденсации пара по обычной методике, подробно описанной в предыдущем разделе. Ввиду пирофорности свежеполученных частиц их поверхность подвергалась пассивации (медленному окислению) в атмосфере инертного газа, содержащего до 10^{-4} об. % кислорода.

По данным электронной микроскопии (рис. 4.1), полученные частицы имели сферическую форму и состояли из металлического сердечника и оксидной оболочки, полученной в результате контролируемого окисления при пассивации, и состоящей

из магнетита (Fe_3O_4), эпитаксиально-связанным с кристаллической решеткой сердечника [91].

На рис. 4.1 и 4.2 представлены характерные петли гистерезиса и зависимости изменения намагниченности и коэрцитивной силы частиц от их размеров. На рис. 4.2 в качестве значений размеров частиц по оси абсцисс приведены максимумы распределения частиц по их массам. Если для малых частиц положение максимумов распределения масс и размеров практически совпадают, то при увеличении размеров, когда распределение становится логнормальным, наблюдаются существенные различия — распределение масс частиц смещено в сторону больших размеров.

Максимальное значение намагниченности до $215 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ имеют частицы среднего размера 75 нм . Эта величина практически достигает теоретического значения намагниченности компактного чистого ОЦК железа ($\sim 225 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$). При уменьшении размеров частиц индукция насыщения уменьшается, однако ее уменьшение находится в хорошем соответствии со значениями

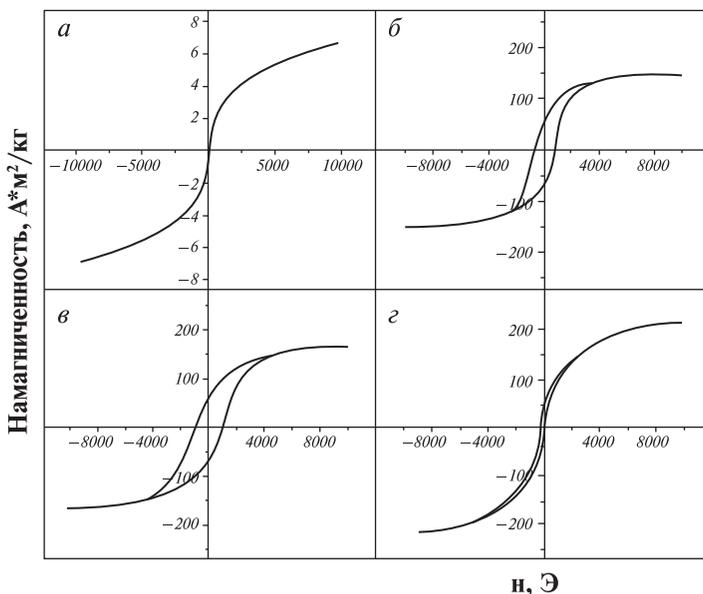


Рис. 4.1. Петли гистерезиса наночастиц размером:
 (а) 7 нм; (б) 13 нм; (в) 24 нм; (з) 75 нм.

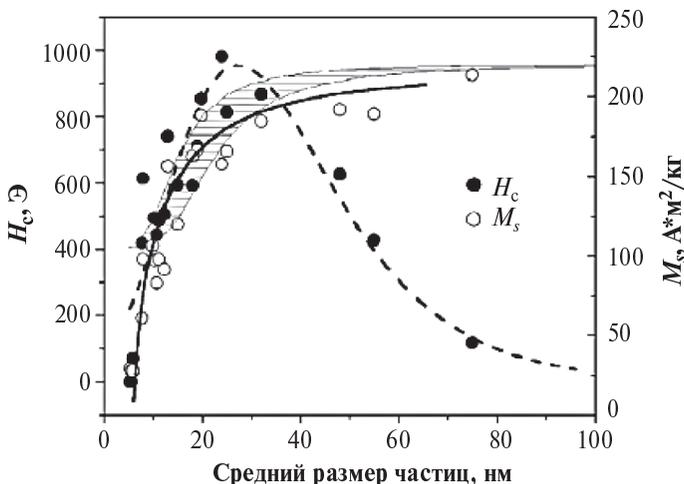


Рис. 4.2. Зависимость коэрцитивной силы (H_c) и намагниченности насыщения (M_s) от среднего размера частиц. Заштрихованная область показывает рассчитанные значения намагниченности насыщения для железных частиц в оксидной оболочке толщиной 2–3 нм.

индукции, рассчитанной в предположении о том, что удельная намагниченность насыщения порошка аддитивно складывается из свойств железа и магнетита ($\sim 90 \text{ A}\cdot\text{M}^2/\text{кг}$). На рис. 4.2 рассчитанные значения намагниченности представлены в виде заштрихованной области, учитывающей некоторую неопределенность в толщине оксидных оболочек наночастиц, которая может колебаться в интервале 2–3 нм.

Существенные различия между рассчитанными и экспериментальными значениями наблюдаются, когда максимум распределения размеров достигает 10–12 нм и менее. В этой области размеров в общую намагниченность материала начинает вносить вклад заметно увеличивающаяся доля суперпарамагнитных частиц, размером менее 6–7 нм, измеренная намагниченность которых не превышает $10 \text{ A}\cdot\text{M}^2/\text{кг}$. Однако отметим, что в использованном экспериментальном диапазоне измерительных полей намагниченность насыщения для суперпарамагнитных частиц не достигается.

Полученная размерная зависимость коэрцитивной силы подтверждает теоретическую зависимость — при уменьшении размера частиц она достигает максимального значения, а затем уменьшается до нуля [92]. Считается, что максимум коэрцитивной силы соответствует максимальной доле однодоменных частиц. Экспериментально определенная наибольшая величина коэрцитивной силы (до 1000 Э) наблюдается при среднем размере частиц 20–25 нм (при этом средний диаметр металлического сердечника не менее, чем 14–19 нм).

Размер домена в магнитных материалах пропорционален фактору: $A^{1/2}/M_s$, где A и M_s — константа обменной энергии и теоретическая максимальная намагниченность соответственно [88]. В отличие от ферритов или редкоземельных материалов обменная энергия металлического железа мала, что ведет к размеру домена, не превышающему 10 нм [93]. Однако максимальное значение коэрцитивной силы, полученное экспериментально, соответствует размеру частиц, существенно превышающему 10 нм, т. е., вероятно, максимум коэрцитивной силы определяется взаимодействием между металлом сердечника и оксидной фазой, либо взаимодействием между частицами. Отметим также, что значение коэрцитивной силы, полученное при исследовании однодоменных сферических частиц магнетита [92] существенно (в 3–4) раза меньше. Дальнейшее уменьшение размеров ведет к быстрому падению коэрцитивной силы практически до нуля из-за увеличения доли суперпарамагнитных частиц. При среднем размере частиц менее 7 нм порошок становится полностью суперпарамагнитным, что подтверждается также результатами Мессбауэровской спектроскопии.

Мессбауэровские спектры были получены в геометрии на пропускание для идентификации фаз, содержащих железо. В качестве источника использовался изотоп Co^{57} в родиевой матрице [94]. Съемка спектров производилась при 298 К. Так как исследования проводились при комнатной температуре, это следует учитывать при количественном анализе полученных данных (поправку на фактор F , характеризующий смещение температуры Дебая для ультрамалых частиц в область более низких температур, а также разницу температур Дебая для различных фаз). Для анализа фазового состава проводилось сравнения экспериментально определенных значений изомерного сдвига (IS) и квад-

рупольного расщепления относительно эталона (химически чистое α -железо) с табличными данными и данными работ [95, 96]. Характерные спектры для исследованных частиц приведены на рис. 4.3.

Спектры частиц среднего размера 6 нм характеризуются двумя дублетными линиями. Дублет с параметрами $IS' = 0.18$ мм/с и $QS = 0.96$ мм/с соответствует состоянию атомов железа Fe^{3+} , в количестве 86.3 %. Второй дублет характеризует присутствие атомов железа в состоянии Fe^{2+} . Такие дублетные линии характерны как для любой магнитонеупорядоченной фазы железа [95], так и для ультрадисперсного магнетита, обладающего суперпарамагнитными свойствами [96]. Параметры дублетов позволяют сделать вывод о том, что часть атомов Fe^{3+} формирует фазу γ - $FeOОН$ на поверхности частиц, а оставшаяся часть атомов железа образует фазу нестехиометричного магнетита в суперпарамагнитном состоянии [96], расположенного ближе к центру частиц. В частицах полностью отсутствует доля железа в состоянии Fe^0 .

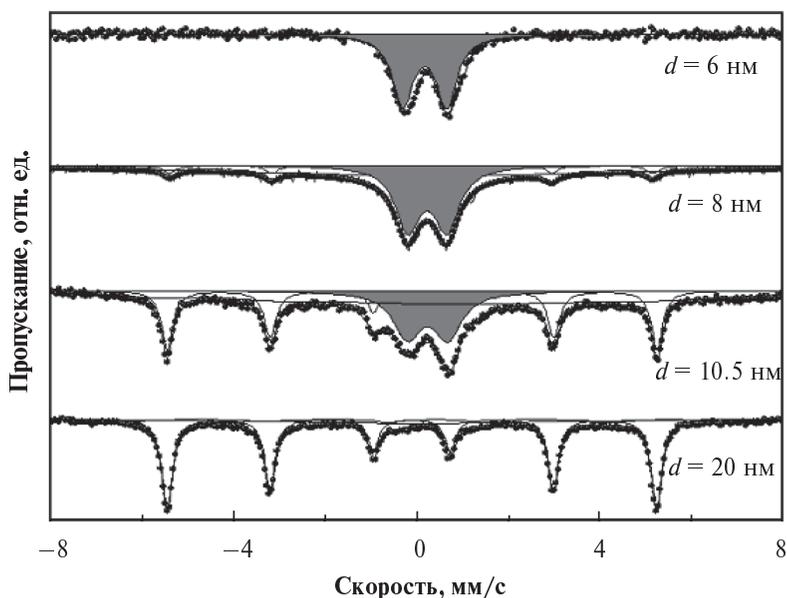


Рис. 4.3. Мессбауэровские спектры железа в ультрамалых частицах, с различными диаметрами частиц ($d = 6 \div 20$ нм).

В Мессбауэровском спектре ультрамалых частиц Fe с размером 8 нм наблюдается магнитная составляющая: секстет с магнитным расщеплением $H_{\text{eff}} = 33 T$, что свидетельствует о появлении доли (6 %) ферромагнитного α -Fe в частице. Очевидно, эта доля атомов формирует сердечник в силу того, что образовавшаяся пленка оксидов и гидроксидов затрудняет доступ кислорода в глубь частицы. Так же наличие в частицах сердечника и оболочки подтверждают данные электронной микроскопии.

Параметры дублета свидетельствуют о присутствии в оболочке частиц γ -FeOОН, при этом его доля уменьшилась до 38 %. Сигнал от атомов железа, находящихся в магнитонеупорядоченном состоянии, может быть описан сильно уширенным синглетом. Последнее связано, вероятно, с тем, что при окислении ультрамалых частиц оксидная пленка представляла собой рыхлую, дефектную фазу, в которую в последствии свободно проникли азот, углекислый газ и др. газы из воздуха, а также монооксид углерода, образовавшийся при пиролизе пентакарбонила железа.

При увеличении размера частиц до 12 нм доля секстета резко увеличивается и содержание атомов Fe^0 достигает 27 %. Появление в спектре второго секстета с магнитным полем 47.0 T подтверждает формирование в оболочке магнитной фазы нестехиометрического магнетита (Fe_3O_4). Отсутствие синглета указывает на то, что окисленная оболочка имеет уже более упорядоченную по-сравнению с мелкими (менее 8 нм) частицами уплотненную структуру, в которую затруднен доступ реагентов из атмосферного воздуха.

Дальнейшее увеличение размеров частиц не приводит к существенным изменениям фазового состава, однако при этом увеличивается доля секстета α -Fe и относительное количество магнетита в оболочке. При размере частиц 20 нм немагнитные состояния железа практически полностью исчезают. Содержание атомарного Fe достигает $\sim 67 \pm 2$ %. Два других секстета соответствуют ионам Fe^{3+} и Fe^{2+} формирующим подрешетки магнетита, соотношение их площадей 2:1 свидетельствует о стехиометричности фазы.

Обобщение результатов исследования фазового состава наночастиц представлено на рис. 4.4 в виде зависимости процентного соотношения количества атомов железа находящихся в различных состояниях от среднего размера частиц. Из совмест-

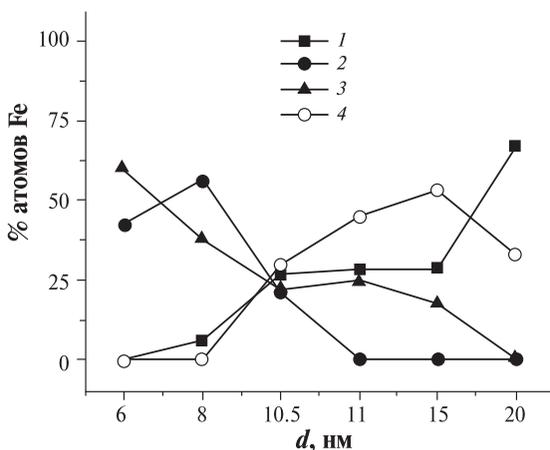


Рис. 4.4. Изменение фазового состава в зависимости от размеров наночастиц на основе железа: (1) секстет Fe^0 ; (2) магнитнонеупорядоченные фазы; (3) γ - $FeO(OH)$; (4) секстет Fe_3O_4 .

ного анализа полученных данных и распределения частиц по размерам можно утверждать, что частицы размером менее 6 нм практически полностью окислены и, в пределах погрешности эксперимента не содержат металлической фазы. Оболочка из кристаллического магнетита формируется только при увеличении их размеров более 10 нм.

Если в первом приближении рассматриваемые частицы считать сферическими, то на базе полученных данных можно рассчитать отношение долей масс металлического железа и оксида и оценить толщину оболочки, образовавшейся при пассивации частиц. Толщина оксидной оболочки монотонно увеличивается с уменьшением размера частиц от 1.6 до 3 нм. Уменьшение толщины оболочки может быть объяснено лучшим теплоотводом в объем металла для больших частиц.

По полученным данным был произведен расчет удельной намагниченности насыщения в зависимости от среднего размера наночастиц. Принимая во внимание, что намагниченность материала определяют на единицу массы образца, распределение частиц по размерам было уточнено с учетом массы частиц.

Учитывая долю атомов, находящуюся в ферромагнитном и суперпарамагнитном состоянии (для более мелких частиц), можно рассчитать весовой процент и массовую долю основных соединений железа в частицах.

Данные Мессбауэровских спектров позволили выделить две ферромагнитные составляющие: α -Fe, как сердечник, и магнетит Fe_3O_4 , в основном формирующий оболочку; γ -FeOОН является немагнитной составляющей в оболочке, полагаем, что оставшаяся доля атомов железа участвует в формировании суперпарамагнитных частиц и аморфной фазы магнетита в оболочке. Для расчета использовались следующие значения максимальной удельной намагниченности отдельных компонентов в поле 10 кОе: для железа $M_s = 225$ emu/g, для магнетита $M_s = 90$ emu/g, для суперпарамагнитной составляющей $M_s(\text{Fe}) = 8$ emu/g. Для частиц, в спектре которых наблюдался синглет, были рассчитаны два значения намагниченности, которые могут рассматриваться как крайние. В одном случае считалось, что синглетную линию полностью формируют суперпарамагнитные частицы, а в другом — магнетит в аморфном состоянии. Как видно из рис. 4.5, результаты расчета хорошо согласуются с экспериментальными данными, т. е. анализ магнитных свойств на базе данных Мессбауэровской спектроскопии позволяет довольно точно оценить значения удельной намагниченности для ультрамалых частиц.

Данные по магнитным свойствам наночастиц железа, легированных кобальтом представлены в работе [97]. На рис. 4.6 представлены характерные петли гистерезиса и зависимости изменения намагниченности насыщения частиц при увеличении содержания кобальта. Кривые (1) и (2) на рис. 4.7 соответствуют средним размерам частиц в интервале 11–13 и 23–25 нм. Намагниченность частиц увеличивается при увеличении размера, что связано с уменьшением доли оксидов и вклада суперпарамагнитной составляющей. Максимум намагниченности до $232 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ наблюдается при 43 вес. % кобальта. Отметим, что максимальное значение намагниченности насыщения превышает соответствующее значение для частиц на основе железа такого же размера более чем в 1.3 раза, а также превышает теоретическое значение для чистого железа.

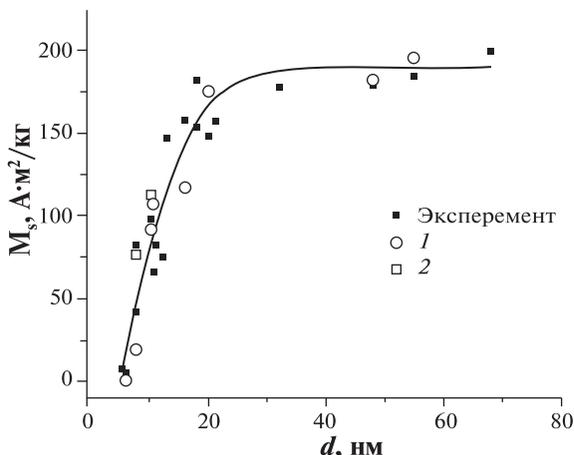


Рис. 4.5. График зависимости максимальной намагниченности наночастиц на основе Fe в оксидной оболочке (M_s) от размера (d), в поле 10 кА/м. На графике представлены экспериментальные точки и полученные в результате расчета (1 — с учетом, что синглет формируют суперпарамагнитные частицы; 2 — аморфный магнетит).

Несмотря на то, что для массивных образцов легирование железа кобальтом более 30 вес. % существенно уменьшает коэрцитивную силу сплавов (от 2Э для чистого железа до 0.68 Э для сплава состава 50 % Fe + 50 % Co), значение коэрцитивной силы наночастиц железо—кобальт существенно выше, чем максимальной коэрцитивной силы, наблюдаемой для частиц на основе чистого железа и достигает 1140 Э (для сплава с 32 % кобальта).

Для однодоменных частиц с одинаковой кристаллической решеткой и формой частиц это может быть связано с анизотропией, созданной деформациями кристаллической решетки сплава при легировании, а также с показанными на рис. 3.17 дефектами типа двойников, наблюдаемых в частицах сплава железо—кобальт. Полностью суперпарамагнитных частиц в системе железо—кобальт получить не удалось.

Из вышесказанного следует, что исследование характеристик петли магнитного гистерезиса наночастиц на основе железа среднего размера 5–75 нм в оболочке из магнетита толщи-

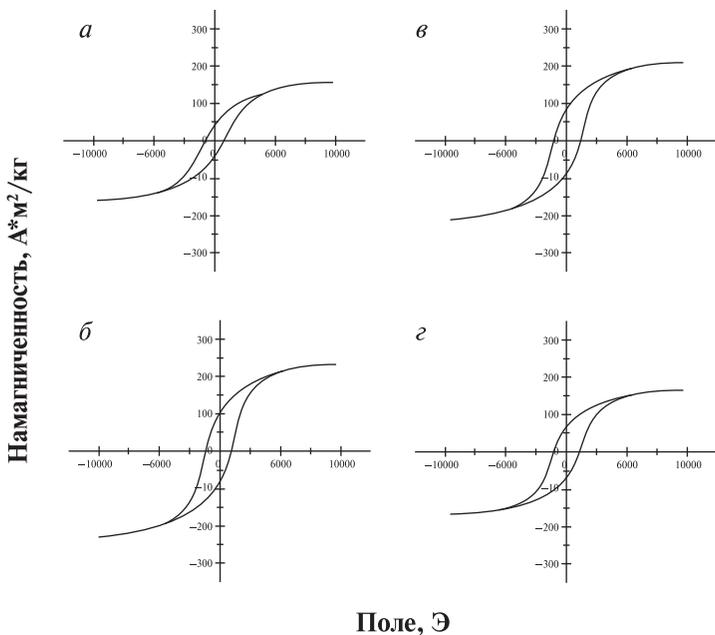


Рис. 4.6. Характерные петли магнитного гистерезиса наночастиц среднего размера 23–25 нм на основе железа (а) и сплавов железо–кобальт при содержании кобальта 31 (б), 43 (в) и 52 (г) вес. %.

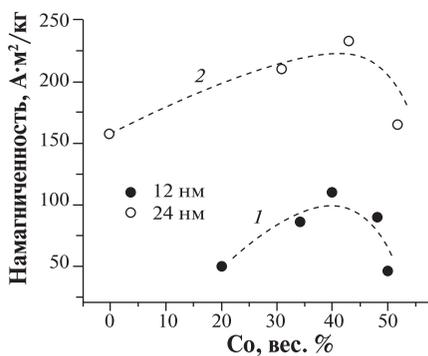


Рис. 4.7. Зависимость намагниченности насыщения наночастиц на основе железа от содержания кобальта. Частицы среднего размера 24 нм (открытые точки), кривая 2, и 12 нм, кривая 1.

ной 2–3 нм показало, что намагниченность насыщения монотонно увеличивается с увеличением размера частиц и, практически, достигает максимальной намагниченности для чистого железа в компактном состоянии. Коэрцитивная сила имеет максимум до 1000 Э при размере частиц 20–25 нм. Это значительно превышает размер однодоменных частиц железа. Таким образом, вероятно, высококоэрцитивное состояние определяется в большей степени взаимодействием между металлическим сердечником и оксидной оболочкой. Полностью парамагнитные частицы получены при среднем размере частиц менее 7 нм. При этом максимальный размер частиц по распределению их масс не превышает 10 нм, т. е. для суперпарамагнитных частиц размер железного сердечника должен быть менее 6 нм. Полученные частицы могут быть использованы для создания постоянных магнитов, магнитных жидкостей, а также в качестве магнитных носителей информации.

Результаты исследований показали, что Мессбауэровская спектроскопия является одним из наиболее эффективных методов для определения фазового состава ультрамалых частиц на основе железа. Частицы размером более 19 нм состоят из железного сердечника в оболочке из стехиометричного магнетита. Уменьшение диаметра частиц ведет к понижению стехиометричности продуктов окисления Fe в оксидной оболочке и к увеличению ее толщины. При уменьшении размера частиц до 6 нм и менее наблюдается практически полное окисление частиц и преобладание фазы γ -FeOОН, однако в глубине частиц подтверждается существование доли магнетита. Полученные данные позволяют проводить расчет удельной намагниченности ультрамалых частиц и могут быть использованы при обсуждении магнитных свойств изученных наночастиц с учетом их фазового состава.

Намагниченность насыщения сплавов железо–кобальт достигает максимума при содержании кобальта около 40 вес. %, а затем резко падает. Максимальное значение коэрцитивной силы (до 1150 Э) имеют частицы среднего размера 23–27 нм, содержащие более 30 вес. % кобальта. Полученные частицы могут быть использованы для создания постоянных магнитов и в качестве магнитных носителей информации.

4.2. Особенности компактирования наноструктурированных материалов методами порошковой металлургии

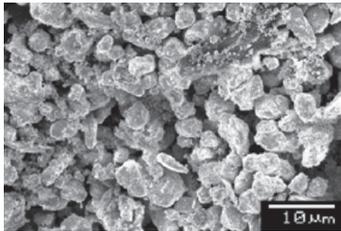
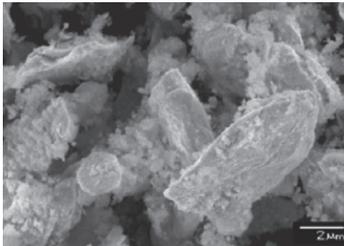
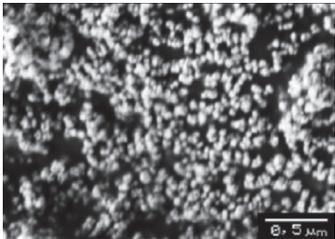
В настоящее время растет интерес не только к получению нанопорошковых материалов, но и компактных наноструктурных материалов в связи с потенциальной возможностью получения уникальных свойств при использовании обычных материалов в наноструктурном состоянии. Избыточная энергия наноразмерных материалов должна вести к существенному уменьшению температур спекания и к активации процесса, что дает потенциальную возможность получения порошковых материалов с наноразмерным зерном и, следовательно, возможность существенного улучшения уровня механических свойств. Разработка методов получения объемных 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 [98].

4.2.1. Компактирование неагломерированных нанопорошков

Для предварительных экспериментов были выбраны нанопорошки на основе железа и вольфрама среднего размера от 25 до 250 нм и проведено сравнение основных закономерностей при компактировании этих материалов с коммерческими микронными порошками, а также с микронным порошком после вибропомола в течение 40 часов. Электронные микрофотографии используемых порошков вольфрама приведены в табл. 4.1.

Следует отметить низкую насыпную плотность изученных нанопорошков, при уменьшении среднего размера частиц порошка ниже 100 нм ее значение изменяется в интервале 0,5–1 % от плотности компактного материала. После помола в вибромельнице частицы вольфрама имеют пластинчатую форму (толщина пластин 1–2 мкм), а также наблюдается достаточно существенная фракция мелких частиц размером 200–500 нм. Примеры основных кривых прессования для нанопорошков на основе железа и вольфрама приведены на рис. 4.8.

Микрофотографии исследованных порошков вольфрама

Порошок	Размер частиц	Насыпная плотность, г/см ³	Микрофотография (РЕМ)
W	3–7 мкм	5–5,2	
Вольфрам после помола в вибромельнице в течение 40 час	0.2–10 мкм	3.3–3.5	
Нано-размерный порошок W	10–20 нм	0.011–0.015	

Отметим, что при увеличении доли мелких частиц в порошке плотность прессовки существенно снижается, а при использовании наноразмерных порошков плотность прессовки обычно не превышает 40–45 % от теоретической и слабо изменяется при увеличении давления прессования. Например, в работе [99] для порошков железа размером 50 и 26 нм плотность прессовки при давлении 2.5 ГПа равна 0.71 и 67 % соответственно.

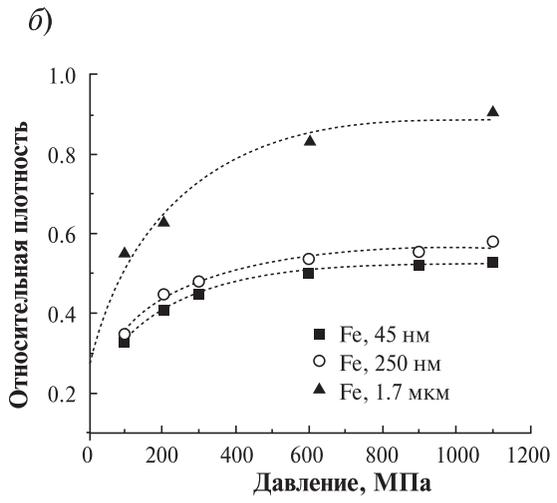
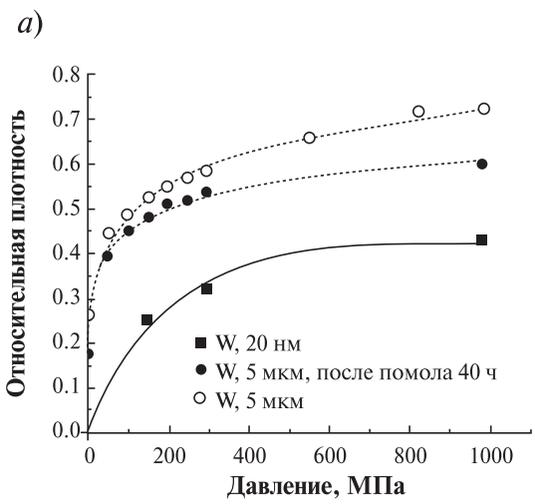


Рис. 4.8. Зависимости относительной плотности прессовок от давления для порошков вольфрама (а) и железа (б).

Могут быть несколько возможных причин низкой плотности прессовок из нанопорошков. Во-первых, при уменьшении размера частиц существенно увеличивается предел текучести материала, т. е. наноразмерные частицы практически не деформируются при обычных давлениях прессования, что подтверждается экспериментально (рис. 4.9). Например, расчет предела текучести (σ_T) по уравнению Петча-Холла ($\sigma_T = \sigma_0 + K/\sqrt{d}$, где σ_0 и K — константы, d — размер частицы [99]) для железных наночастиц размером 16 и 50 нм дает значения 3274 и 2379 МПа соответственно. Если частицы недеформируемые, то при условии случайной упаковки монодисперсных частиц известно, что их плотность не может быть более 65 %. Однако, так как порошок обычно не является монодисперсным, это не может являться единственной причиной столь низких значений плотности прессовок. Другим объяснением может быть большая доля границ, состоящих из оксидов и имеющих более низкую плотность по сравнению с плотностью основного металла, а также содержащих растворенные и адсорбированные газы в поверхностном слое металла.

Эксперименты по спеканию нанопорошковых заготовок показали, что существенная усадка наблюдается при температурах на несколько сотен градусов ниже, чем для микронных порош-

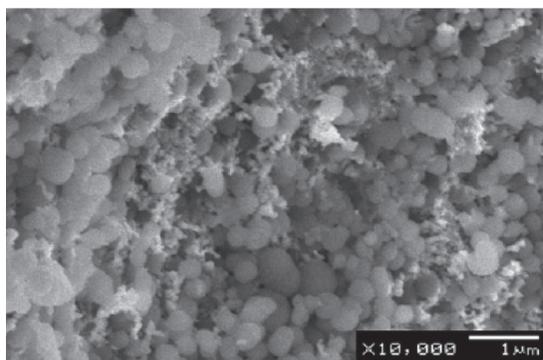


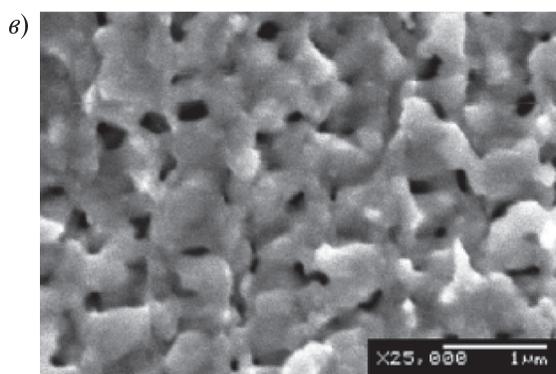
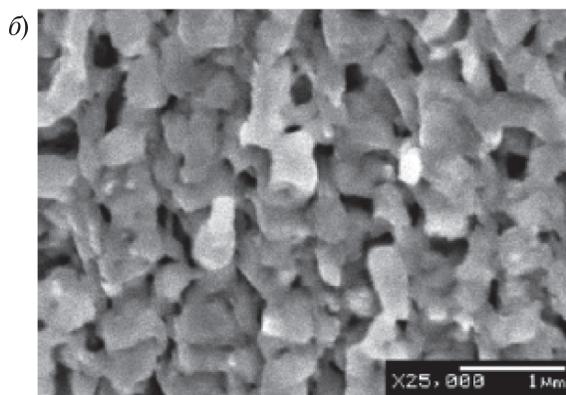
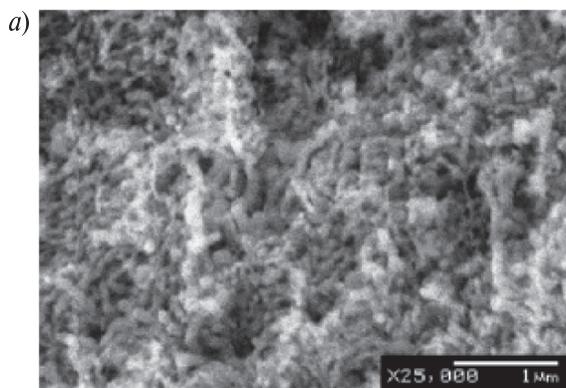
Рис. 4.9. Микрофотография (РЭМ) излома прессовки железного порошка, полученной при давлении 600 МПа.

ков. Например, для порошков на основе железа, имеющих средний размер менее 50 нм по результатам дилатометрических экспериментов процессы спекания при непрерывном происходят в интервале температур 350–500 °С, а для вольфрама — 900–1600 °С. Высокой плотности прессовок после обычного спекания получить не удалось. На рис. 4.10 представлены микрофотографии изломов исходной прессовки, рис. 4.10, *а* и этой же прессовки после спекания в атмосфере водорода при температурах 500 и 600 °С в течение 15 мин, рис. 4.10, *б* и *в*. Во всех проведенных нами экспериментах по простому спеканию нанопорошковых заготовок плотность прессовок после спекания не превышает 70 %.

Это может быть связано с тем, что в структуре прессовки из-за ее низкой исходной плотности сохраняется большое количество пор. Очевидно, что, прессуя обычные порошки, имеющие размер частиц более микрона, можно получить плотность исходной заготовки 0.6 от плотности изделия, и при спекании оно (изделие) получается хорошего качества. При прессовании же нанопорошков плотность заготовки составляет всего 0.25–0.5 от окончательной, и, спекая заготовку, изделие нужной плотности (теоретически — 1) получить просто нельзя, что также отмечено в ряде работ, например, [98], т.к. поры исходной заготовки будут являться стоками вакансий при спекании.

Отметим также существенный рост зерна даже при низкотемпературном спекании. При температуре спекания 500 °С размер зерна увеличился более чем в 10 раз, до 300–400 нм, и, предположительно, может происходить по механизму, описанному в разделе 1: объединение частиц в точках контакта с образованием волокон с последующим их распадом на более крупные частицы. После этого структура остается стабильной, по крайней мере до 700 °С. Вероятно, можно добиться увеличения плотности спеченных заготовок путем дальнейшего увеличения температуры, однако это вызовет дальнейший рост зерна.

Возможным методом получения беспористых заготовок с относительно мелкой структурой является горячее прессование. На рис. 4.10, *г* показана структура сплава железа, полученная путем горячего изостатического прессования при 600 °С и давления $P = 25$ МПа в течении 30 мин. Материал имеет плотность более 99 % и размер зерна менее 500 нм.



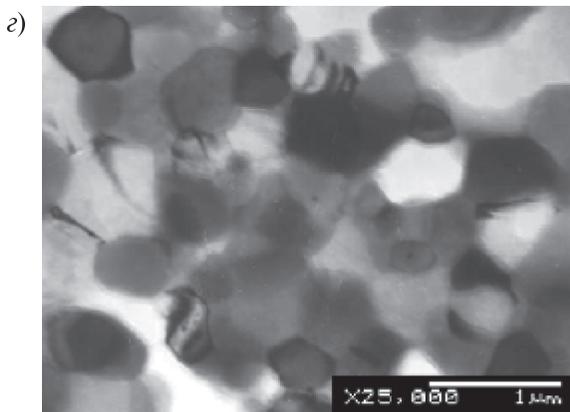


Рис. 4.10. Микрофотография изломов прессованной заготовки из нанопорошка после прессования (а), спекания при температуре 400 °С (б) и 500 °С (в) в течение 15 мин и микроструктура заготовки после горячего прессования при 600 °С при давлении 25 МПа в течение 30 мин (з).

4.2.2. Применение добавок наноразмерных частиц для активации процесса спекания вольфрама

Вольфрам и сплавы на его основе являются важнейшими материалами высокотемпературной техники. Его тугоплавкость ($T_{пл} = 3400$ °С) стимулировала развитие порошковой технологии как промышленного получения в дисперсном состоянии, так и методов консолидации до высокоплотного состояния. В этом плане следует отметить активирующее массоперенос (уплотнение) влияние малых добавок металлов Me^{VIII} (железо, кобальт, никель) [100, 101], известное как эффект Агте–Вацека [102]. Этот эффект получил различное трактование — влияние реализующейся униполярной диффузии, а также внедрение Ni в дислокационные трубки с облегчением «срыва» дислокаций при спекании под действием капиллярных сил [103]. При спекании вольфрама неполное удаление этих активирующих добавок, вводимых, как правило, не более 0.5 % может сопровождаться рядом негативных последствий, например,

ростом зерна вольфрама, снижением высокотемпературных механических характеристик спеченного материала [100, 104]. Другим методом увеличения плотности спеченных заготовок является механическая активация порошков вольфрама [105–107]. Несмотря на это в настоящее время не удается достичь высокой плотности вольфрамовых заготовок, полученных путем простого спекания при температурах ниже 2000 °С. Поэтому целью проводимых исследований было изучение возможностей получения образцов материалов на основе вольфрама с высокой плотностью, а также изучение влияния методов активации спекания, включая изучение возможности использования добавок наночастиц вольфрама в качестве активаторов процесса спекания [108].

Фотографии порошков вольфрама, использованных для экспериментов представлены в табл. 4.1 (с. 102). Из вышеуказанных порошков прессовали цилиндры, диаметр и высота которых составляет 8 мм, при давлениях от 50 до 1000 МПа.

Механоактивацию и дополнительное диспергирование компонентов проводили в вибрмельнице в течение 40 часов. Мелющие тела изготовлены из вольфрама, помол производился в среде изопропилового спирта в «карманах» из износостойкой резины при соотношении материал: шары = 1:10. Спекание проводили в вакууме в dilatометрической установке по следующему режиму: нагревание до 1850 °С со скоростью 400 °С/ч, выдержка при 1850 °С в течение 15 мин, охлаждение до 900 °С со скоростью 400 °С/ч, затем неконтролируемое охлаждение в вакууме до температур, не превышающих 200 °С.

Полученные dilatометрические данные о линейной усадке спекаемых брикетов (рис. 4.11, *а*, *б*) демонстрируют существенное различие в протекании процессов вторичной консолидации в зависимости от дисперсности вольфрама и применяемых методов активации процессов массопереноса.

При спекании исходных промышленных порошков в исследуемом температурном интервале (от 1550 до 1850 °С) усадочные явления даже в присутствии 0.5 % никелевого активатора не превышают 4 %. Механоактивация, сопровождающаяся появлением пластинчатых частиц толщиной >0.5 мкм (рис. 4.11, *а*) и заметной фракции частиц 200–500 нм, существенно активирует усадочные процессы (рис. 4.11, *б*), т.к. при этом существенно вырастает плотность дислокаций и возможно возникновение дис-

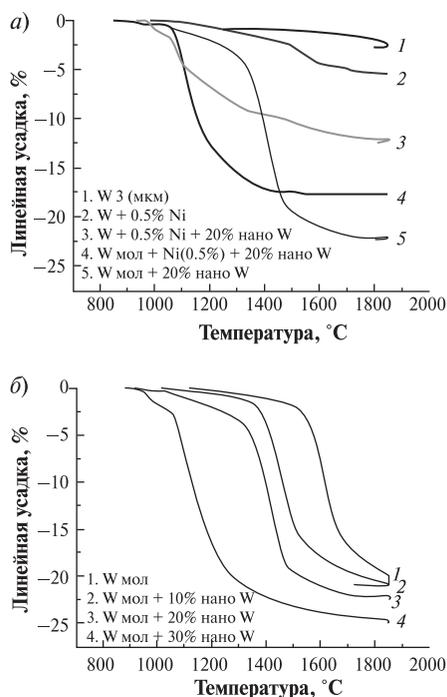


Рис. 4.11 Линейная усадка при активированном спекании микронного (2–3 мкм) порошка вольфрама (дилатометрические кривые) с различными добавками (а) и добавками наноразмерного вольфрама (б).

локационных структур, разрушающихся при температурах выше $T > 0.4 T_{пл}$. Поэтому механоактивированные порошки проявляют максимальную скорость уплотнения в температурном интервале 1550–1700 °C, и при достижении максимальной в наших экспериментах температуры 1850 °C усадка продолжается.

Присутствие в прессовке нарастающего количества наноразмерного порошка вольфрама приводит как к росту общей усадки (рис. 4.11, б), так и к заметному снижению температуры максимальной скорости спекания. Так, введение 30 % наночастиц вольфрама снижает этот интервал температур до 1100–1200 °C, т. е. более чем на 450 °C, с замедлением, практически до остановки

дальнейшей усадки выше 1850 °С. Если в такие порошки вводить 0.5 % Ni ($W_{\text{мол}} + 20\%$ наноразмерного W + 0.5 Ni (кривая 4 на рис. 4.11, б), то это, по сравнению с аналогичным составом, не содержащим никель (кривая 5 рис. 4.11, а, кривая 3 рис. 4.11, б) сопровождается также снижением температурного интервала ускоренной усадки на ≈ 200 °С. Однако брикет, не содержащий Ni, продолжает уплотняться до 1850 °С, в то время как брикет с добавками никеля после 1400 °С усадку практически прекратил. Это может быть следствием того, что испаряющийся никель выше 1400 °С препятствует спеканию.

Результаты сравнения исходной плотности прессованных заготовок, плотности после спекания и температуры, соответствующей максимальной скорости усадки, представлены на рис. 4.12. В то время как исходная плотность и температура максимальной скорости усадки непрерывно уменьшаются при увеличении добавок наночастиц, плотность после спекания имеет максимум, соответствующий 20–30 % наноразмерного порошка. Максимальная плотность до 96.5 % от теоретической достигается в брикетах с добавкой 20 % нанопорошка вольфрама. Трудность достижения $\rho \rightarrow 1.0$, вероятно, связана с тем, что с повышением содержания наночастиц W снижается исходная плотность прессовки и повышается вероятность возникновения стоков вакансий в виде закрытой пористости. Так, в прессовке, содержащей 30 % наночастиц вольфрама, $\rho \leq 0.95$. В подтверждение этой мысли отметим, что плотность брикетов, спрессованных из наночастиц вольфрама, после спекания в аналогичных условиях не превышает $\rho \approx 0,8$ от теоретической. Уже после 1100 °С размер частиц достигает 0.4–0.6 мкм и до 1850 °С увеличивается незначительно.

Изучение микроструктуры (рис. 4.13) показало, что при спекании пластинчатых частиц зерно вырастает до 10 мкм. Можно отметить практически полное отсутствие в структуре равноосных зерен, т. е. рекристаллизационные процессы и рост зерен еще не завершены. Вероятно, присутствие наночастиц в брикете стимулирует в первую очередь уплотнение под действием более мощных капиллярных за счет межчастичного скольжения с последующим ростом исходных частиц вольфрама с $d = 1.0\text{--}5$ мкм за счет «присоединения» наночастиц, распределенных в объеме.

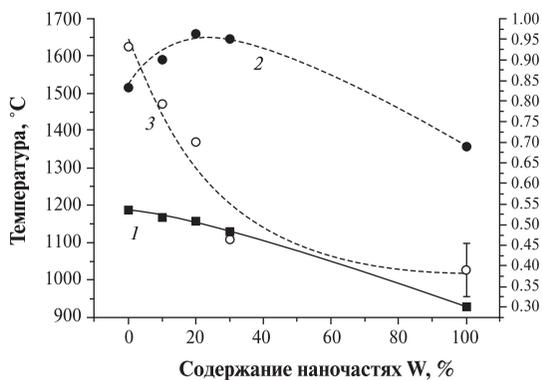


Рис. 4.12. Зависимость плотности исходной заготовки (1), плотности после спекания (2) и температуры максимальной скорости спекания (3) от содержания наночастиц вольфрама в смеси.

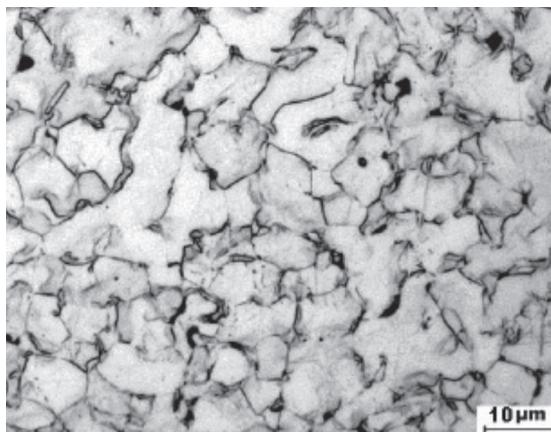


Рис. 4.13. Микрофотография структуры образца вольфрама после спекания активированного 20 % наночастиц вольфрама.

Важно отметить, что при активации спекания путем добавок наноразмерных частиц достижение пониженных температур спекания достигается без существенного изменения химического состава материала. Химический анализ спеченных заготовок показал, что общее содержание примесей не превышает 0.4 масс. %, что хорошо соответствует содержанию примесей в исходном порошковом материале.

4.2.3. Компактирование сплавов $\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3$

Медь, упрочненная оксидом алюминия, широко используется для различных применений, требующих сочетания высокой электропроводности и механических свойств при повышенных температурах [109]. Нами были изучены основные закономерности компактирования порошковых композиционных сплавов $\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3$ при содержании окиси алюминия до 2.1 об. %. Для получения сплавов использовались композиционные порошки, полученные методом термического разложения солей. Порошок имеет средний размер в интервале от 10 до 60 мкм и дендритную форму (рис. 4.14). Особенностью данного материала является наличие в структуре порошка равномерно распределенной дисперсной окиси алюминия в виде круглых частиц среднего размера до 30 нм.

В целом при увеличении содержания окиси алюминия наблюдалось некоторое уменьшение размера агломератов, ведущее к увеличению насыпной плотности порошка. Например, насыпная плотность порошка с содержанием 0.56 и 1.12 вес. % Al_2O_3 составляла 1.4 и 1.8 г/см³ соответственно. На рис. 4.15. показана зависимости плотности порошковых заготовок от давления прессования для сплава, содержащего 0.56 вес. % Al_2O_3 , и результат описания этой зависимости по уравнению

$$\ln\left(\frac{1}{1-d_g}\right) = K \cdot P + A, \quad (4.1)$$

где d_g — относительная плотность прессовки, P — давление прессования, K и A — константы. Значения констант уравнения приведены в таблице 4.2.

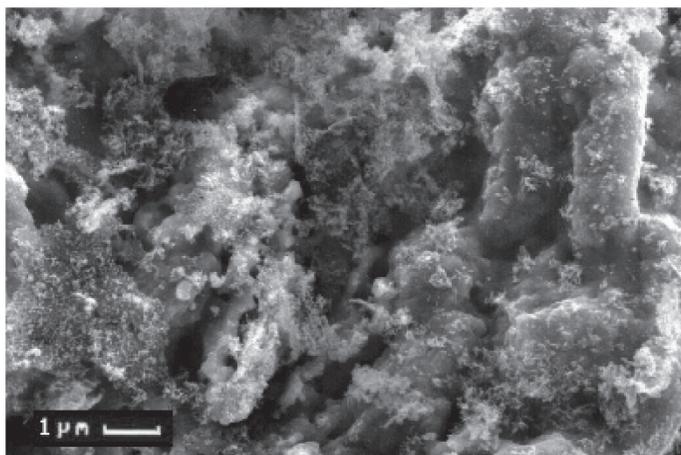
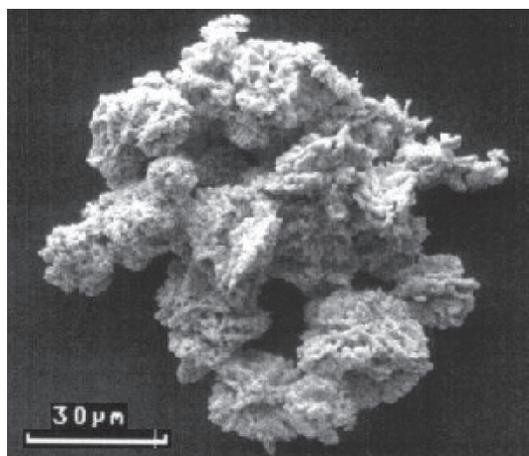


Рис. 4.14. Форма и поверхность частиц порошка $\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3$ после низкотемпературного восстановления.

Уравнение (4.1) дает возможность установить стадии процесса компактирования [110]. На первой стадии уплотнение происходит за счет скольжения и перестроек частиц порошка, а затем за счет упругой деформации частиц в точках контакта. Описание второй стадии по уравнению (4.1) дает возможность оценить предел текучести материала порошка. При содержании окиси алю-

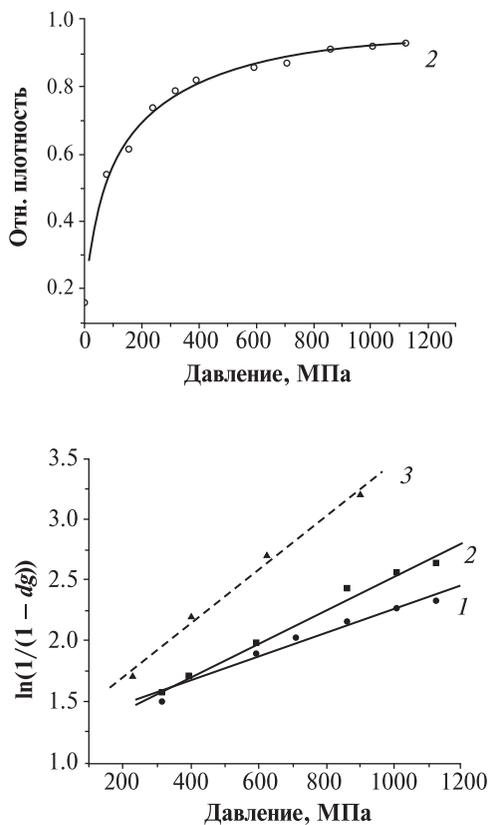


Рис. 4.15. Относительная плотность прессовок $\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от давления прессования: 1 — 1.12 % Al_2O_3 ; 2 — 0.56 % Al_2O_3 ; 3 — 0 % Al_2O_3 .

Таблица 4.2

Параметры уравнения (4.1) и предел текучести образцов $\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3$

Весовая доля, % Al_2O_3	A	K, MPa^{-1}	Предел текучести, $\sigma_T = 1/(3K), \text{MPa}$
1.12	1.27 ± 0.06	$(9.95 \pm 0.08) \cdot 10^{-3}$	335
0.56	1.16 ± 0.07	$(1.37 \pm 0.09) \cdot 10^{-3}$	240
0	1.27 ± 0.09	$(2.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	151

миния 1.12 % предел текучести композиционного материала повышается более чем в 2 раза. При дальнейшем увеличении давления происходит дефрагментация частиц порошка и связанное с наклепом частиц замедление темпа уплотнения материала.

В целом результаты показали, что для данного порошка при давлении выше 300 МПа вторая стадия процесса уплотнения становится преобладающей. Повышение давления до 400 МПа ведет к существенному уплотнению материала вплоть до 80 % от теоретической плотности (d_{th}), а затем процесс замедляется, но материал продолжает медленно уплотняться, т. е., несмотря на присутствие нанодисперсной окиси алюминия композиционный порошок может достигать высокой плотности при прессовании.

Эксперименты по изотермическому спеканию порошка при температуре 850 °С, показали, что плотность материала после спекания (d_s) существенно зависит от исходной пористости, т. е. от давления прессования (рис. 4.16). Плотность спеченного материала увеличивается при увеличении давления прессования выше 400 МПа, при больших давлениях прессования плотность спеченных заготовок практически не зависит от давления. При увеличении давления до 1000 МПа плотность на начальных стадиях процесса спекания даже уменьшается, что в сплавах на ос-

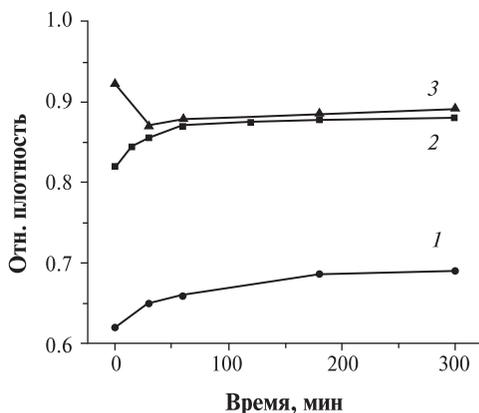


Рис. 4.16. Изменения относительной плотности образцов Cu–0.56 %Al в зависимости от времени спекания после прессования при 156 МПа (1); 380 МПа (2); 1005 МПа (3).

нове меди при высокой плотности прессовки может быть связано с выходом газов из закрытых пор.

На рис. 4.17 представлены зависимости фактора уплотнения

$$DF = (d_s - d_g) / (1 - d_{lh})$$

от времени спекания для сплава с 0.56 % Al_2O_3 . Аналогичная кривая для сплава с 1.12 % окиси алюминия лежит существенно ниже, т. е. уплотнение при спекании происходит медленнее. Для обоих сплавов уплотнение практически прекращается после 2 часов спекания.

Полученные результаты позволяют оценить энергию активации процесса спекания для полученных порошков. Кажущаяся энергия активации при постоянном факторе уплотнения может быть определена из зависимости $\ln(TdDF/dt)$, где T и t — температура и время спекания соответственно, от обратной температуры. На рис. 4.17, б показан пример таких зависимостей для сплава, содержащего 0.56 % Al. При $DF = 0.1$ кажущаяся энергия активации равна 200 ± 20 кДж/моль и увеличивается до 250 кДж/моль при увеличении DF до 0.15. Для сплава с 1.12 % Al_2O_3 энергия активации 320 ± 80 кДж/моль при $DF = 0.1$. Эти значения близки к значению энергии активации самодиффузии в меди ($197-207$ кДж/моль [110]).

Отметим, что несколько заниженные значения энергии активации при спекании могут быть объяснены оксидной пленкой, содержащейся на поверхности медных образцов, т.к. после спекания в атмосфере водорода содержание кислорода в образцах понижалось с 1.5–2 масс. % до 0.03–0.08 масс. %.

Таким образом, путем простого спекания не удалось получить образцы с высокой плотностью, превышающей 0.9 от теоретической. Компактные образцы были получены путем горячей экструзии при обжатиях до 92 %. В результате экструзии были получены образцы в виде стержней диаметром 5 мм с пористостью менее 1.5 % и средним содержанием 0.03–0.08 вес. %. После полного компактирования размер частиц окиси алюминия, измененный методом малоуглового рентгеновского рассеяния, составлял 25–30 нм.

Электрическое сопротивление для компактных образцов с 0.56 и 1.12 % окиси алюминия составляло 0.0183 ± 0.0005 и 0.0184 ± 0.0003 мкОм·м, а предел прочности — 251 и 376 МПа при относительном удлинении 30 и 27 % соответственно. Отметим,

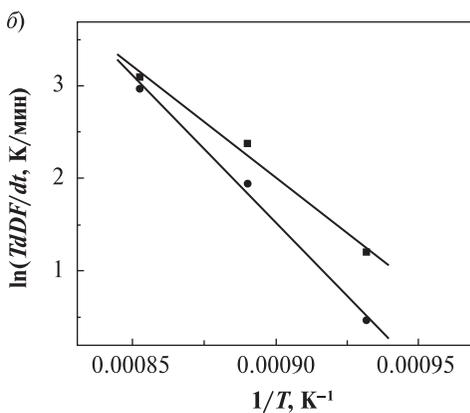
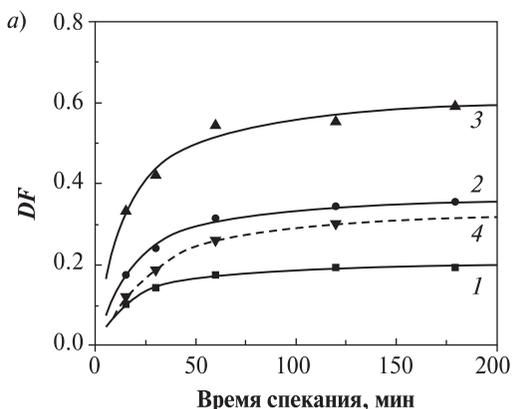


Рис. 4.17. Фактор уплотнения (DF) образцов $\text{Cu}-0.56\% \text{Al}$ в зависимости от времени спекания после прессования при 156 МПа (1); 380 МПа (2); 1005 МПа (3). Для сравнения приведена кривая уплотнения для образца с 1.12 % окиси алюминия при температуре спекания 900 °С (4), спрессованного при 380 МПа.

что предел текучести, измеренный на компактных образцах, имел несколько заниженные значения, чем определенный по уравнению (4.1) (табл. 4.2), именно 204 и 318 МПа, вероятно в связи с некоторым упрочнением частиц порошка вследствие наклепа при компактировании.

При содержании оксида алюминия до 0.2–2,1 вес. % компактные образцы имели электрическую проводимость не менее 85 % стандарта для чистой меди (95 % для сплава с 1.1 % оксида) и повышенные механические характеристики — твердость до 67 HRB (твердость по Роквеллу с шариком) и прочность до 400 МПа. Отметим, что эти значения не уступают по механическим свойствам промышленным аналогам [111], имея более высокий уровень электропроводности.

4.2.4. Особенности процесса спекания и механические свойства сплавов WC–Co

На рис. 4.18 приведено сравнение зависимостей плотности от времени спекания при температуре 1400 °С для сплава WC–10 %Co, полученного из наноразмерного порошка (200–300 нм), в свою очередь полученного методом термического разложения солей с последующим размолотом, и коммерческого микронного порошка среднего размера 1.5 мкм. Для приготовления образцов исходный порошок смешивался с 1 % парафина и компактировался путем одноосного прессования с усилием 300 МПа. Для избежания аномального роста зерна при спекании, характерного для твердых сплавов [112], было изучено влияние добавок ингибитора роста зерна, в качестве которого была использована

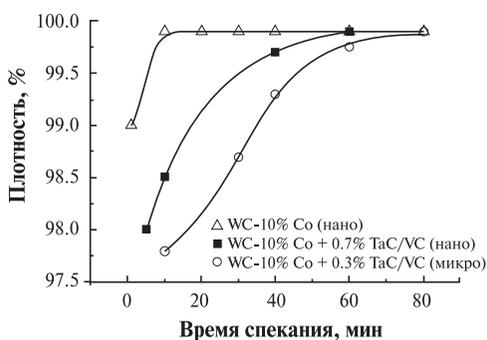


Рис. 4.18. Уплотнение порошкового сплава WC–10 %Co при спекании при 1400 °С.

эквимольная смесь кубических карбидов TaC/VC, которая вводилась непосредственно на стадии приготовления водного раствора в виде хлоридов, что обеспечивало изначально гомогенное распределение ингибитора [113].

Изменение плотности материала от времени спекания показывает зависимость, характерную для нанопорошковых материалов вообще — существенное уменьшение времени полного уплотнения материала при уменьшении размера зерна.

Структура сплавов после спекания в зависимости от количества добавок ингибитора приведена на рис. 4.19. За счет высокой поверхностной энергии исходных наночастиц твердый сплав, приготовленный из нанокристаллического порошка, склонен к существенному росту зерна даже при относительно невысокой температуре жидкофазного спекания. Однако добавка даже небольшого

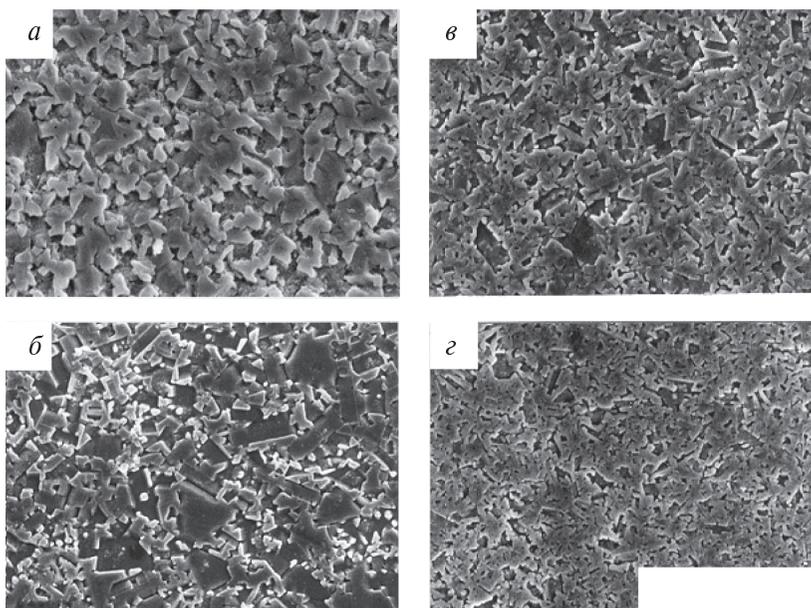


Рис. 4.19. Микроструктура твердого сплава WC–10 %Co после спекания. Размер частиц исходного порошка — 200–300 нм (а) и (б) — без добавок ингибитора; с добавками 0.3 и 0.7 % VC/TaC (в) и (г) соответственно. Спекание проводилось при температуре $T_c = 1350$ °C в течение $t_c = 5$ мин (а); $T_c = 1350$ °C, $t_c = 40$ мин (б); $T_c = 1400$ °C, $t_c = 40$ мин (в) и (г).

количества ингибиторов существенно замедляет рост зерен карбида вольфрама, а увеличение количества добавок TaC/VC до 0.7 % ведет к получению высокодисперсной структуры с размером зерна после спекания 500–700 нм, а дальнейшее увеличение содержания ингибиторов позволяет получить твердый сплав с размером зерна менее 500 нм.

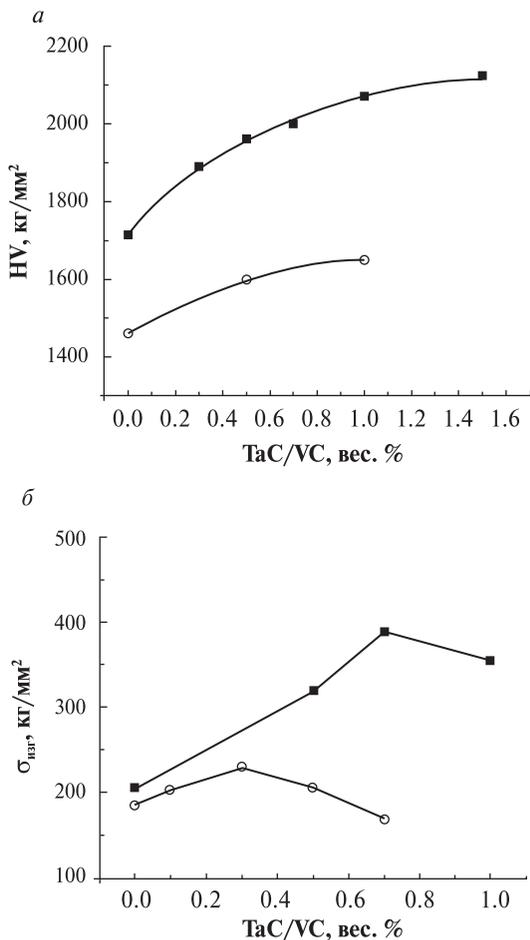


Рис. 4.20. Влияние добавок ингибитора на твердость (а) и прочность (б) твердого сплава WC–10 %Co. Открытые точки показывают значения свойств для коммерческого субмикронного сплава.

Влияние добавок ингибитора на механические свойства твердого сплава, полученного в настоящей работе, приведено на рис. 4.20. Для сравнения на этом рисунке также показаны аналогичные зависимости для коммерческого субмикронного порошка W–10 %Co, имеющего средний размер зерна после спекания порядка 3 мкм. Зависимости показывают, что для нанометрических порошков добавки ингибитора оказывают более сильное влияние на механические свойства твердого сплава, чем для коммерческих микрокристаллических материалов.

Очевидно, что для изученного твердого сплава отсутствует прямая корреляция между твердостью и прочностью. При увеличении количества ингибитора до 1.5 % твердость сплава растет непрерывно, в то время как зависимость $\sigma_{изг}$ от состава добавок имеет максимум. Такое поведение механических свойств связано с тем, что твердость увеличивается благодаря измельчению зерна и уменьшению относительного количества кобальта в структуре, а прочность твердых сплавов определяется не только размером зерна и количеством карбидной фазы, но и пластичностью материала металлической составляющей (связки) и прочностью связи на границе связка — карбид [114].

Максимальная прочность твердого сплава (400 ± 20) кг/мм² достигнута при содержании ингибитора 0.7 %. Это почти в 1.5 больше, чем значение $\sigma_{изг}$ субмикронного сплава, для которого небольшое повышение прочности наблюдается при существенно меньшем содержании TaC/VC. Большее количество ингибитора, необходимое для получения максимальных свойств в нанопорошковых материалах, вероятно, связано с большей площадью поверхности исходных частиц.

Результаты экспериментов по изучению твердости сплавов WC–10 %Co–X в зависимости от размера зерна карбида вольфрама (d , нм) описываются уравнением типа Петча-Холла:

$$HV = 1000 + 19500 \cdot d^{-1/2},$$

где HV — макротвердость в кг/мм² (рис. 4.21). Несмотря на существенный разброс экспериментальных результатов, значение коэффициента корреляции с прямой (более 0.95) свидетельствует о том, что основной причиной увеличения твердости является уменьшение размера зерен карбида вольфрама.

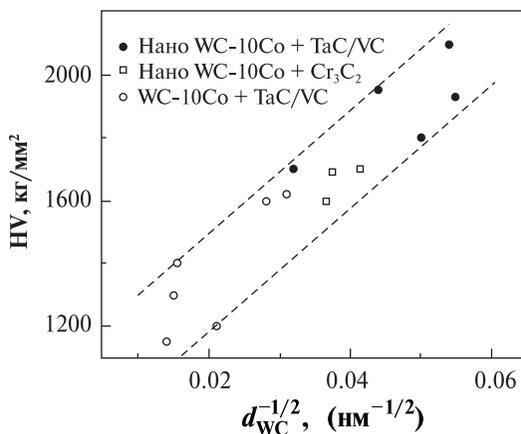


Рис. 4.21. Твердость по Виккерсу сплавов WC-10 %Co-X (HV) в зависимости от размера зерна карбида вольфрама (d). X- TaC/VC или Cr₂C₃.

Таким образом, изучение влияния добавок ингибитора роста зерна на структуру и механические свойства твердого сплава показало, что твердый сплав, полученный из нанометрических порошков, имеет существенно лучшее сочетание механических свойств, чем промышленные твердые сплавы, полученные из порошков с размером частиц менее 1 мкм.

Рост зерна карбида вольфрама в ходе жидкофазного спекания может быть существенно замедлен путем добавок TaC/VC в качестве ингибитора роста зерна. При уменьшении размера частиц исходного порошка увеличивается количество TaC/VC, необходимое для получения максимальных свойств твердого сплава.

Для изученных сплавов отсутствует прямая корреляция между твердостью и прочностью. Основным фактором, влияющим на твердость, является размер зерна карбида вольфрама. Твердость и размер зерна связаны соотношением типа Петча-Холла, в то время как аналогичная зависимость прочности имеет максимум.

Глава 5

НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

5.1. Структура и механические свойства

Получаемый размер зерен и характер формирующейся структуры зависят от применяемого метода ИПД, режимов обработки, фазового состава и исходной микроструктуры материала. Физические основы использования теории больших пластических деформаций для объяснения структурной эволюции при формировании субмикроструктурных и наноструктур были описаны в работах В.В.Рыбина, Р.З.Валиева, С.В.Добаткина и др. [115–119]. Ниже будут приведены примеры типичных субмикроструктурных и наноструктур, полученных методами ИПД и обсуждены способы получения минимального размера зерен в различных материалах и данные об эволюции структурообразования в процессе реализации интенсивных деформаций.

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

5.1.1. Чистые металлы

В чистых металлах 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. 5.1, *а, б* показаны типичные микроструктуры Си, подвергнутой ИПД кручением, наблюдаемые в просвечивающем электронном микроскопе в светлопольном и темнопольном изображениях, вместе с соответствующей дифракционной картиной [119].

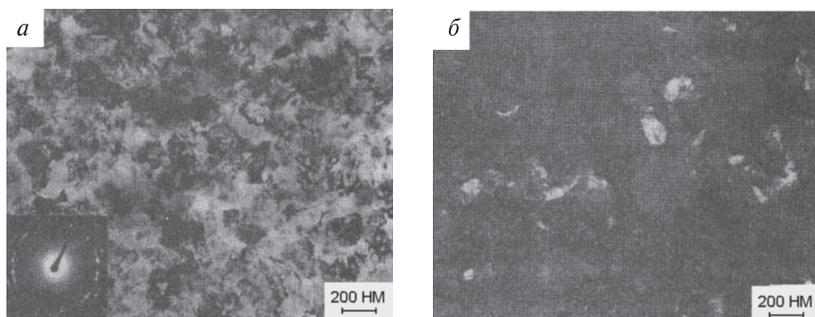


Рис. 5.1. Структуры Cu, подвергнутой ИПД-кручению, наблюдаемые в электронном микроскопе: *a* — светлопольное изображение совместно с дифракционной картиной; *б* — темнопольное изображение [115].

Видно, что интенсивная деформация приводит к формированию в Cu однородной ультрамелкозернистой структуры уже при комнатной температуре. Многочисленные рефлексы на электронограмме, расположенные 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 [120–122].

На изображениях структуры Cu многие границы зерен видны отчетливо, но они, как правило, не являются прямыми, а искривлены и неровны. Вместе с тем также много 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.

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.

РКУ-прессование также может приводить к формированию в Cu , Ni и Al равноосной ультрамелкозернистой структуры [115]. 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. Необходимо также учитывать возможный саморазогрев образцов при РКУ-прессовании, что также оказывает существенное влияние на формирование микроструктуры.

5.1.2. Стали и сплавы

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 [123]. Исследованная сталь У12 находилась в нормализованном состоянии (рис. 5.2,а), имела перлитную структуру, а также содержала избыточный цементит. После ИПД кручением (давление $P = 6$ ГПа, истинная деформация $e = 7$) произошло формирование чрезвычайно дисперсной структуры с размером зерен только 20 нм (рис. 5.2,б) при полном растворении цементита. Полученная наноструктура представляла собой весьма пересыщенный твердый раствор C в $\alpha - \text{Fe}$.

Метастабильные наноструктурные состояния, связанные с образованием пересыщенных растворов после ИПД, весьма ин-

интересны тем, что после нагрева происходит их распад, приводящий к новым необычным свойствам материалов.

В металлокерамических композитах применение метода ИПД также приводит к формированию наноструктур. В частности, одним из способов получения композитов является консолидация металлических и керамических порошков по схеме деформации кручением. Так, в работе [123] подробно исследовали типы наноструктур, полученные консолидацией ИПД микронных порошков Cu и Al и нанопорошков SiO₂ и Al₂O₃. При этом были получены объемные образцы нанокомпозитов, имеющие средний размер зерен 60 нм в Cu образцах и 200 нм в Al образцах и плотность выше 98 %.

Методы ИПД использовали также для формирования УМЗ структур в монолитных образцах металлокерамических композитов, в которых керамические частицы были равномерно распределены в металлической матрице [124]. В композитах Al6061 +10 % Al₂O₃ и Al2009 +15 % SiC интенсивная деформация кручением привела к формированию однородной структуры со средним размером зерен матрицы около 70 нм (рис. 5.3).

Однако керамические частицы не изменили при деформации свою исходную форму и размеры и имели в композите Al6061+10 % Al₂O₃ глобулярную форму и размер от 0.2 до 5 мкм, а в композите Al2009+15 % SiC пластинчатую форму и размер более 10 мкм в длину и до 0.5 мкм в поперечном сечении.

В нашей работе [125] было установлено, что в результате многопроходной пакетной прокатки (МПП) при $t = 600$ °С в ультранизкоуглеродистой 001ЮТ, используемой в автомобилестроении, формируется частично субмикроструктурная, частично субзеренная структура с размером структурных элементов 0.5–1 мкм. При теплой многопроходной пакетной прокатке в листовом прокате ультранизкоуглеродистой стали 001ЮТ (типа IF) формируется субмикроструктурная и субзеренная структура с размером структурных элементов 0.5–1 мкм.

Полученный прокат имеет очень высокие прочностные характеристики, однако удлинение полученных пакетов уменьшилось с 20 до 4–6 %. С увеличением степени деформации при 600 °С предел текучести возрастает и при $\epsilon = 1.4$ становится в ~3.6 раза выше, чем в исходном отожженном состоянии. При этом временное сопротивление разрыву возрастает в ~1.7 раза в ре-

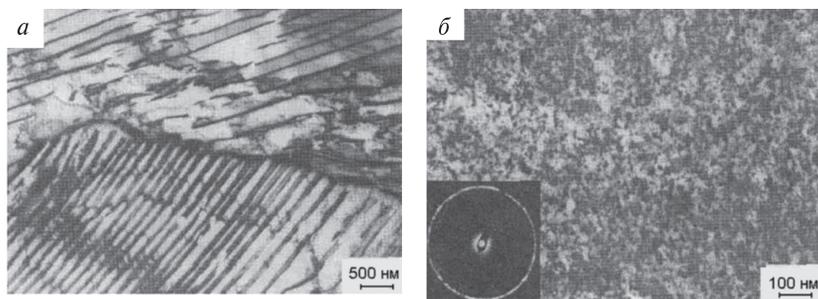


Рис. 5.2. Структура стали У12 в исходно-нормализованном состоянии (а) и после ИПД кручением при комнатной температуре ($P = 6$ ГПа, $e = 7$) (б) [123].

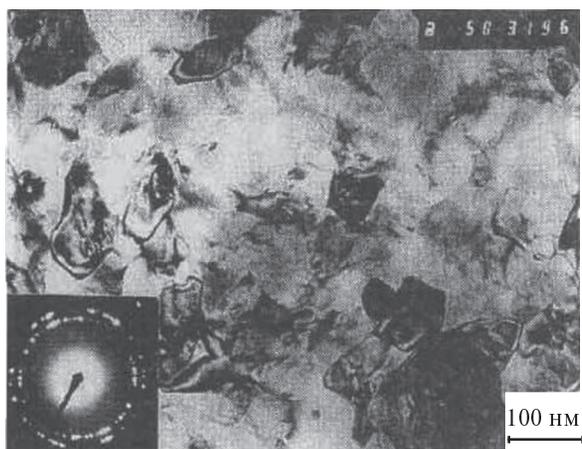


Рис. 5.3. Микроструктура композита Al6061 + 10 %Al₂O₃ после деформации кручением [124].

зультате прокатки 3-слойного пакета и в ~2 раза в 6-слойном пакете по сравнению с исходным недеформированным состоянием. Коэффициент нормальной пластической анизотропии снижается при этом незначительно (на ~19 % — при 1-проходной деформации и ~26 % — при 2-х проходной деформации).

Как следует из результатов работы [126], размер зерна в результате МПП в низкоуглеродистой стали 09Г2С по схеме АПС умень-

шился после прокатки 2-слойного и 4-слойного пакетов с 6 до ~ 5–5.5 мкм, а после 5-слойного ($e = 3.5$) до 2–2.5 мкм. При этом микротвердость наиболее резко — с Hv120 до 230–240 возросла после первого прохода и слабо возрастала вплоть до 4-го прохода, затем резко упала после 5 прохода (до Hv160–165), что можно связать с изменением соотношения процессов дислокационного упрочнения и разупрочнения в процессе структурной эволюции при накоплении деформации в условиях данного эксперимента.

5.2. Основные методы интенсивной пластической деформации

Появились новые процессы обработки давлением, основной целью которых является накопление деформации в заготовках, а не изменение их формы. Эти процессы получили термин «Интенсивная пластическая деформация» (ИПД). Поскольку форма заготовки после ИПД практически совпадает с исходной, то имеется возможность многократной обработки заготовок для накопления в них достаточной деформации. Эти процессы могут быть использованы в тех случаях, когда необходимо осуществить большую пластическую деформацию объемных заготовок без существенного изменения формы: при исследовании явлений, происходящих в материалах при больших деформациях; для получения субмикрорекристаллических (СМК) и нанокристаллических (НК) материалов; для проработки материалов с литой структурой, уплотнения порошковых и пористых тел.

Для получения объемных СМК- и НК-материалов сейчас используют целый ряд процессов накопления деформации (табл. 5.1).

Все представленные в таблице процессы реализуют схему простого сдвига. В.М. Сегалом с соавторами [127] с позиций задач структурообразования были изложены результаты теоретического и экспериментального исследования технологических схем обработки металлов простым сдвигом и процессов пластического формоизменения с наложением дополнительной сдвиговой деформации.

Сдвиг является основным механизмом пластической деформации. Поэтому однородность напряженного и деформированного состояния можно обеспечить, если направления и интенсивность сдвига совпадают по всему деформированному объему.

Таблица 5.1

**Процессы накопления деформации, используемые
для обработки объемных заготовок**

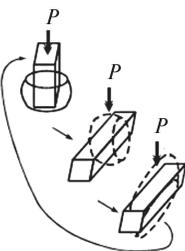
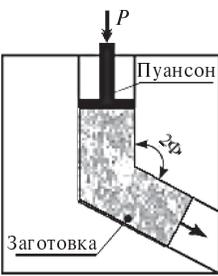
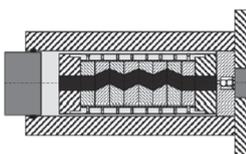
Схема	Название (аббревиатура)		Источник
	русское	английское	
	Кручение под высоким давлением (КВД)	High Pressure Torsion (HPT)	[128]
	Всесторонняя ковка (ВК)	3D forging	[129]
	Равноканальное угловое прессование (РКУ-прессование)	Equal Channel Angular Extrusion (ECAE)	[127, 130]
	Равноканальная многоугловая экструзия (РКМУЭ)	Equal Channel Multiangular Extrusion (ECMAE)	[131]

Таблица 5.1 (Продолжение)

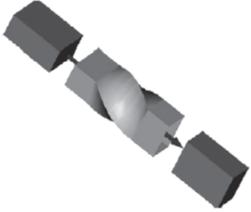
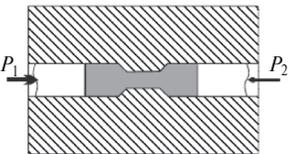
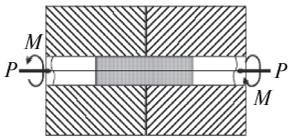
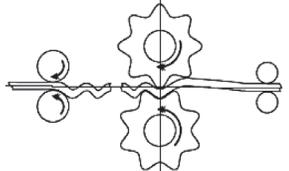
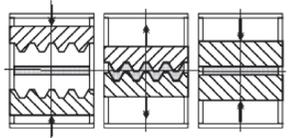
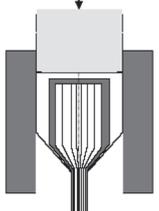
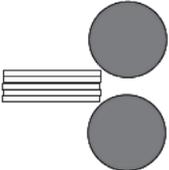
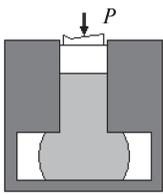
Схема	Название (аббревиатура)		Источник
	русское	английское	
	Винтовая экструзия (ВЭ)	Twist Extrusion (TE)	[132, 133]
	Песочные часы (ПЧ)	Sandglass (SG)	[134]
	Кручение в составном контейнере под давлени- ем (КСКД)	Torsion in a compound container under pressure (ТССР)	[134]
	Повторяюще- ся рифле- ние — выпря- мление (ПРВ)	Repetitive corrugation and straight- ening (RCS)	[135]
	Принудитель- ное рифле- ние прессованием (ПРП)	Constrained Groove Pressing (CGP)	[136]
	Пакетная гидроэкструзи- я (ПГ)	Bale Hydro extrusion (BH)	[137, 138]

Таблица 5.1 (Окончание)

Схема	Название (аббревиатура)		Источник
	русское	английское	
	Пакетная прокатка (ПП)	Accumulative Roll Bonding (ARB)	[130]
	Т-образное прессование	T-shaped pressing	[139]

При плоской деформации напряженное состояние изображается в виде поля линий скольжения, образованного траекториями главных касательных напряжений в плоскости течения деформируемого объема [140, 141]. При этом однородному напряженному состоянию соответствует поле линий скольжения, образованное двумя ортогональными семействами α -, β -параллельных прямых, которое обеспечивается воздействием равномерного гидростатического давления p и уравновешенной системы максимальных касательных напряжений $\tau_{\max} = k$ (k — пластическая постоянная материала) на границах прямоугольных областей конечных размеров (рис. 5.4,а). Соответствующее кинематическое состояние может привести к схемам чистого (рис. 5.4,б) или простого (рис. 5.4,в) сдвига. В случае чистого сдвига деформация сопровождается непрерывным поворотом фиксированных материальных направлений α' , β' (например кристаллографических) относительно направлений макроскопических α -, β -линий скольжения.

При простом сдвиге одно из кристаллографических направлений α' остается параллельным направлению макроскопических α -линий скольжения. Из анализа механики простого сдвига вытекает ряд его характерных особенностей.

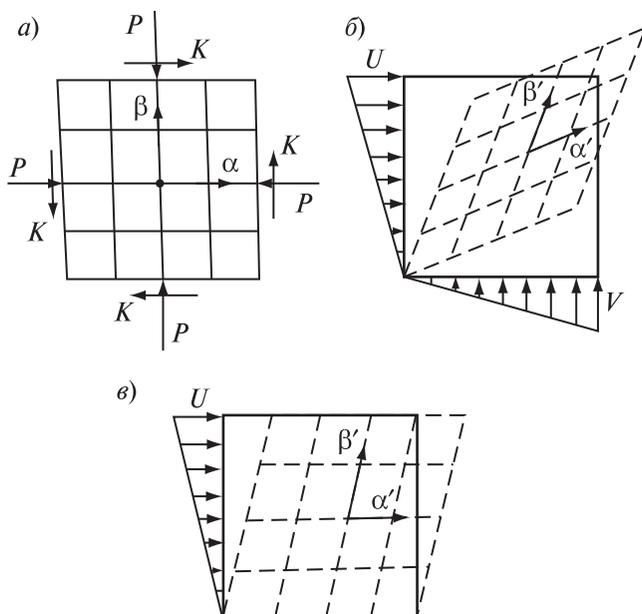


Рис. 5.4. Схема однородного напряженного состояния (а) и соответствующие ему кинематические состояния чистого (б) и простого (в) сдвига.

Схема простого сдвига обеспечивает возможность многократного циклического деформирования путем изменения направления действия касательных напряжений на границах деформируемого объема после очередного цикла обработки. Это позволяет достигать сколь угодно больших значений интенсивности накопленных деформаций, причем на каждом цикле деформирования можно обеспечить заданную величину сдвига.

Важная особенность простого сдвига — неизменность в процессе деформирования сечения, перпендикулярного плоскости течения. Это позволяет пластически деформировать изделия больших поперечных сечений.

Еще одна особенность простого сдвига — направленность пространственного развития деформации, определяемая одной системой линий скольжения. В результате существует возмож-

ность управления процессами структурообразования и получения материалов с требуемой анизотропией свойств.

Таким образом, простой сдвиг можно считать оптимальной схемой пластического структурообразования [127].

Для осуществления больших пластических деформаций можно использовать и традиционные процессы обработки давлением: прокатку, волочение, прессование и др. В табл. 5.2 представлены сравнительные характеристики деформационных методов интенсивной холодной деформации [142].

Таблица 5.2

Виды интенсивной холодной деформации и формируемой при их применении микроструктуры

Факторы	Виды (методы)	Результат воздействия на структуру*
Степень интенсивной деформации	Прокатка, $e \sim 6 \div 8$	МФ
	Волочение, $e \sim 6 \div 8$	МФ
	Гидроэкструзия $e \geq 2$	МФ
	КВД, ≥ 3 оборотов РКУ-прессование, ≥ 4 проходов Шаровой размол	СМК, НК СМК, НК СМК, НК
Скорость деформации, $\dot{\epsilon}$	$\dot{\epsilon} \sim 10^{-2} \div 10^2 \text{ с}^{-1}$ КВД	СМК, НК
	$\dot{\epsilon} \sim 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ Прокатка РКУ-прессование Магнитно-импульсная	МФ СМК, НК МФ
Гидростатическое давление	(1.5 ÷ 2) ГПа (РКУ-прессование)	СМК, НК
	(2 ÷ 6) ГПа (гидроэкструзия)	МФ
	(3 ÷ 7) ГПа (КВД)	СМК, НК

* МФ, СМК, НК — образование малоугловых фрагментов, субмикросталлических или нанокристаллических зерен.

Рассмотрим основные требования к методам интенсивной пластической деформации, которые следует учитывать при создании наноструктур в объемных образцах и заготовках [115]. 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 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 обработки. К настоящему времени большинство результатов получено с использованием двух методов ИПД-кручения под высоким давлением и РКУ-прессования и др.

В последние годы появились сведения об использовании нетрадиционных методов прокатки для получения подобных структур в некоторых сталях и сплавах [143].

5.2.1. Деформация кручением под высоким давлением

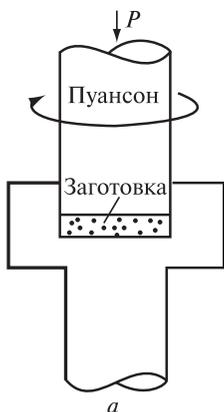


Рис. 5.5. Деформация кручением под высоким давлением [115].

Принципиально важным моментом явились доказательства формирования наноструктур с неравновесными большеугловыми границами зерен при использовании интенсивной деформации кручением [116, 121], что позволило рассматривать этот метод как новый способ получения наноструктурных материалов.

Рассмотрим механические аспекты интенсивной деформации кручением, при которой под высоким давлением (рис. 5.5) полученные образцы имеют форму дисков.

При этом образец помещается между бойками и сжимается под приложенным давлением 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.

Для расчета степени деформации при реализации схемы кручения под высоким давлением применяются различные соотношения. Так, в работе [115] для расчета истинной логарифмической степени деформации использовали формулу

$$\varepsilon = (\vartheta r/l), \quad (5.1)$$

где ϑ — угол вращения в радианах, r — радиус, l — толщина диска соответственно.

Данная формула аналогична соотношению, используемому при расчетах истинной степени деформации образцов, подвергнутых растяжению. Однако, если в случае растяжения эта формула имеет физическое обоснование, то оно отсутствует в случае кручения. В частности, согласно этому соотношению, при кручении под давлением логарифмическая степень деформации по периметру типичных образцов диаметром 20 мм и толщиной 1 мм составляет 6, а по периметру образцов диаметром 10 мм и толщиной 0.2 мм — 7. В то же время в центре этих образцов она равна нулю. Между тем, как показывают результаты многочисленных исследований, в ходе реализации данной схемы ИПД в центральной части образцов после нескольких оборотов структура также измельчается и является обычно однородной по радиусу образцов. Это подтверждается и результатами обнаружения близких значений микротвердости в различных точках как в центре, так и на периферии деформированных образцов.

Большие степени деформации образцов при кручении под высоким давлением достигаются путем сдвиговой деформации в результате изменения угла поворота нижнего бойка. В связи с этим при расчете степени деформации в данном методе часто также используют формулу

$$\gamma = 2\pi R \frac{N}{l}, \quad (5.2)$$

применяемую в случае обычного деформирования кручением для расчета степени сдвиговой деформации на расстоянии R от оси образца в форме диска. Здесь N — число оборотов, а l — толщина образца. Для сопоставления степени сдвиговой деформации при

кручении со степенью деформации при других схемах деформирования первую обычно преобразовывают в так называемую эквивалентную деформацию $\varepsilon_{\text{ЭКВ}}$. Согласно критерию Мизеса,

$$\varepsilon_{\text{ЭКВ}} = \gamma\sqrt{3}. \quad (5.3)$$

Относительно уравнения (5.2) справедливы два замечания [115]:

1) расчеты с помощью данного уравнения приводят к выводу о том, что величина деформации должна изменяться линейно от нуля в центре образца до максимального значения на концах его диаметра, однако на самом деле это, как отмечалось выше, экспериментально часто не наблюдается;

2) в процессе деформации исходная толщина образца под воздействием высокого сжимающего давления уменьшается примерно в 2 раза, поэтому использование, как это обычно делается, в качестве l исходной толщины образца занижает рассчитанные значения величины деформации по сравнению с истинными значениями.

Оба этих замечания свидетельствуют, что величины деформации, рассчитанные с помощью указанных выше уравнений, лишь примерно равны реальным степеням деформации. Более того, формирование наноструктуры при ИПД происходит под действием не только внешних, но и внутренних напряжений [115]. Вместе с тем между величиной последних и истинными деформациями нет жесткой связи. Подтверждением этого является формирование обычно однородной структуры по диаметру образцов, подвергнутых ИПД кручением, хотя в соответствии с выражениями (5.1) и (5.2) в центре образцов не должно происходить существенного измельчения микроструктуры. В связи с этим при исследовании процессов эволюции микроструктуры в ходе ИПД кручением часто более правильно рассматривать число оборотов, а не величину деформации, рассчитанную с помощью аналитических выражений. Это положение становится особенно важным при обработке труднодеформируемых или хрупких материалов, где возможно проскальзывание между бойками и образцом или растрескивание последнего. Для их устранения необходимо повышение приложенного давления, но это создает дополнительные технологические трудности в подборе прочного материала бойков, оптимизации конструкции оснастки.

Полученные ИПД кручением образцы имеют форму обычных дисков размером от 10 до 20 мм и толщиной 0.2–0.5 мм. Существен-

ное измельчение структуры наблюдается уже после деформирования на пол-оборота [115], но для создания однородной наноструктуры требуется, как правило, деформация в несколько оборотов.

Недавние исследования показали также, что ИПД кручением может быть успешно использована не только для измельчения структуры, но и как метод консолидации порошков [115]. При этом обнаружено, что высокие давления, равные нескольким ГПа, при деформации кручением и 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.

В работе [115] в качестве иллюстрации приведен пример компактирования ИПД кручением полученного в шаровой мельнице наноструктурного порошка Ni. Проведенные исследования показали, что плотность полученных образцов близка к 95 % от теоретической плотности массивного крупнокристаллического Ni. При этом в образцах отсутствовала видимая в просвечивающем электронном микроскопе пористость и был очень малый средний размер зерен, равный примерно 17 нм, а, следовательно, границы зерен занимали относительно большой объем. Авторы предполагают, что данные образцы демонстрируют снижение теоретической плотности в связи с тем, что границы зерен в материалах с очень малым размером зерен и сильными искажениями кристаллической решетки обладают пониженной атомной плотностью.

Примечательным является также тот факт, что микротвердость образцов Ni, полученных методом консолидации ИПД, составила 8.60 ± 0.17 ГПа. Данное значение является самым высоким значением микротвердости, упоминавшимся в литературе для нанокристаллического Ni.

5.2.2. Всесторонняя ковка

Еще одним способом формирования наноструктур в массивных образцах является всесторонняя ковка, предложенная Г.А. Салищевым с соавторами [129]. Процесс всестороннейковки обычно сопровождается динамической рекристаллизацией.

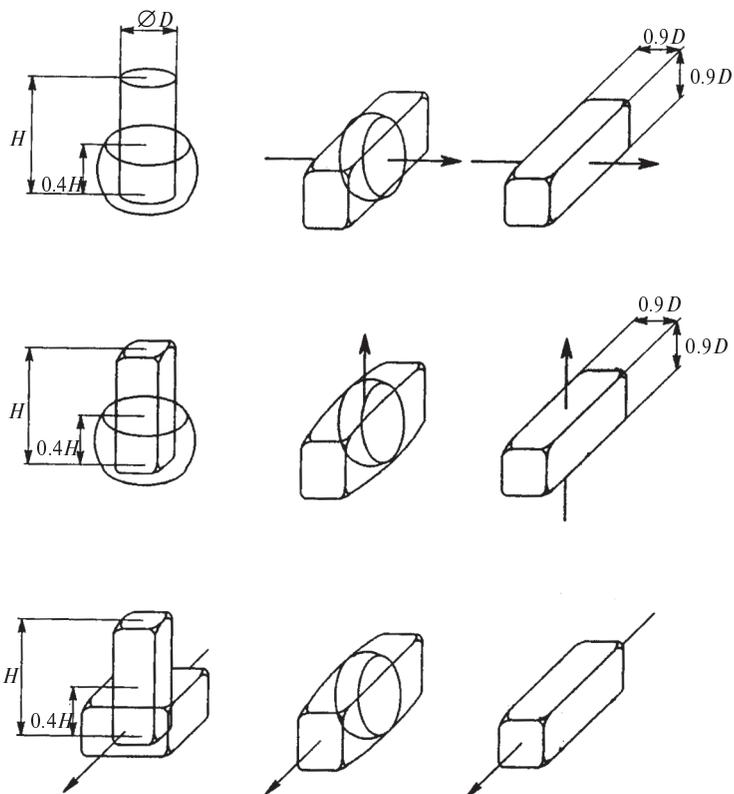


Рис. 5.6. Технологическая схема ИПД ковкой [115].

Схема всестороннейковки (рис. 5.6) основана на использовании многократного повторения операций свободнойковки: осадка—протяжка со сменой оси прилагаемого деформирующего усилия.

Однородность деформации в данной технологической схеме по сравнению с РКУ-прессованием или кручением ниже. Однако данный способ позволяет получать наноструктурное состояние в достаточно хрупких материалах, поскольку обработку начинают с повышенных температур и обеспечиваются небольшие удельные нагрузки на инструмент. 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 [144], в Ti сплавах VT8, VT30, Ti–6 % Al–32 % Mo, в Mg сплаве Mg–6 % Zr, в высокопрочных высоколегированных Ni сплавах и др. [115].

Обычно данный подход реализуется при температурах пластической деформации в интервале $(0.3–0.6)T_{пл}$.

Таким образом, к настоящему времени методы ИПД получили активное развитие как способы, предназначенные для получения наноструктур в массивных образцах из различных металлов и сплавов. Тем не менее, вопрос о получении массивных заготовок большого размера и более однородных по микроструктуре остается весьма актуальным. Актуальны также проблемы разработки новых, технологически более эффективных схем ИПД, совершенствования оснастки и расширения номенклатуры материалов, в которых можно сформировать наноструктурное состояние.

5.2.3. Пакетная прокатка в режимах термомеханической обработки

Вышеописанные методы, основанные на реализации интенсивной пластической деформации, достаточно хорошо изучены к настоящему времени применительно к различным материалам, однако нашли ограниченное применение как финишная операция по ряду причин. Во-первых, для их осуществления требуются мощные прессы с дорогими матрицами. Во-вторых, производительность этих методов сравнительно небольшая и количество производимого материала ограничено. Эти методы представляются несколько неподходящими для практического применения, особенно для конструкционных материалов больших размеров таких, как лист и полоса.

В последние годы рядом авторов был предложен оригинальный метод интенсивного деформационного упрочнения типа многопроходной пакетной прокатки (МПП), разновидностью которого является способ, впервые предложенный японскими учеными Y.Saito и др. [145] и используемый для производства различных материалов, в частности AL, AL+Mg сплавов, IF стали.

На рисунке 5.7 схематически представлен процесс МПП. Исходная полоса с очищенной поверхностью аккуратно укладывается на другую полосу. Затем они деформируются при определенных температурах ниже температуры рекристаллизации, чтобы получить субструктуру и субмикроструктуру, наведенную деформацией в режимах интенсивной деформации, и предотвратить рекристаллизацию. После этого полученную полосу разрезают пополам по длине. Полученные половинки снова накладывают друг на друга и вновь прокатывают. Подобная процедура повторяется снова столько раз, сколько необходимо. Процесс необходимо проводить при высоких температурах, но ниже температуры рекристаллизации.

В работе [126] рассматривали возможность получения ультрамелкозернистой структуры в листе из малоуглеродистой низколегированной стали с помощью аккумулируемой прокатки с соединением (разновидности многопроходной пакетной прокатки). Применение данного метода по данным ряда исследований [143, 144] позволило получить ультрамелкую, вплоть до нанокристаллической, структуру на алюминиевых, медных сплавах, а также на сверхмалоуглеродистой стали типа IF.

В наших работах по исследованию влияния данного метода на структуру и механические свойства низкоуглеродистой и ульт-

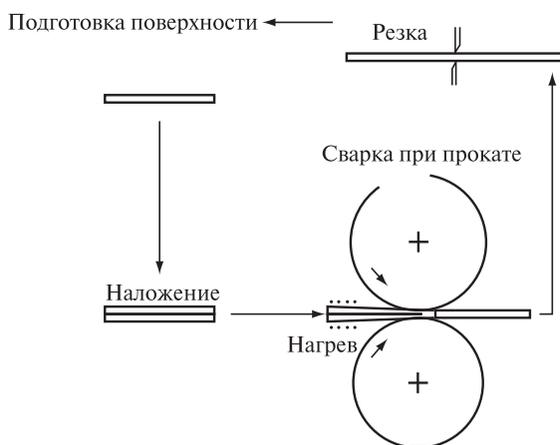


Рис. 5.7. Схематическое изображение МПП.

транизкоуглеродистой малолегированной стали в качестве исходного материала использовали заготовку из стали марок 09Г2С и 001ЮТ промышленной выплавки производства ОАО «Северсталь» [125, 126, 146, 147].

Пакетную прокатку образцов проводили на лабораторном одноклетьевом двухвалковом прокатном стане с диаметром валков 210 мм при скорости прокатки 0.3 м/с.

В первом случае прокатку осуществляли по следующей схеме: два исходных образца, толщиной 1 мм каждый, складывали в 2-слойный пакет, который нагревали при 600 °С в течение 5 мин и далее прокатывали с обжатием $e \cong 0.7$ ($\epsilon = 50\%$). 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 $e \cong 3.5$, состоящая из 32 слоев, сваренных между собой. 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 четвертого 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 трех происходит постепенное измельчение зерна до ~ 2.5 мкм, после четвертого прохода наблюдается небольшое увеличение размеров зерна до 3–3.5 мкм, а в заключительном, пятом проходе имеет место дальнейшее измельчение зерна до 2–2.5 мкм. Следует отметить, что уже в результате прокатки за один 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.

В работах [125, 146] рассматривали два метода многоэтапной пакетной прокатки (МПП), позволяющих получить лист с субмикроструктурной структурой в ультранизкоуглеродистой стали 001ЮТ (типа IF). Суть методов заключается в теплой прокатке при 500 и 600 °С на первой стадии пакета, состоящего из трех листов в первом случае и из двух — во втором случае. Полученная полоса как и в предыдущем случае, разрезается пополам по длине, половинки полос укладываются друг на друга и полученный многослойный пакет вновь прокатывают с обжатием 50 %. В результате такой прокатки полос с исходной толщиной 0.8 мм в первом случае и 3 мм — во втором из стали 01ЮТ с различным соотношением содержания углерода и микролегирующих добавок Ti и Nb произошло измельчение структуры полученной полосы толщиной 1.2 мм в первом случае и 3 мм — во втором от 25–30 мкм (в исходном состоянии) до 500 нм — 3 мкм, при этом резко возросла прочность исследуемой стали (предел текучести вырос в 2–4 раза по сравнению с исходным, недеформированным состоянием (рис. 5.8).

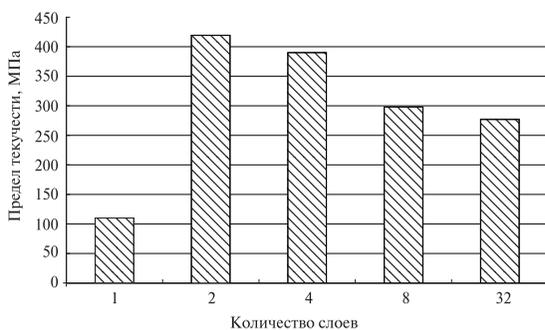


Рис. 5.8. Зависимость предела текучести стали 001ЮТ от количества слоев в пакете [147].

Одной из наиболее важных технологических характеристик низкоуглеродистой стали является ее способность к глубокой вытяжке, для оценки которой используют так называемый коэффициент нормальной пластической анизотропии (КНПА) или коэффициент Ланкфорда. Последним было показано, что лист, имеющий более высокий предел прочности в направлении, перпендикулярном плоскости листа, чем в его плоскости, лучше поддается вытяжке, чем изотропный материал.

Установлено, что в результате МПП с увеличением количества проходов в пакете КНПА растет. При этом следует отметить, что в среднем КНПА несколько уменьшается (на 20–25 %) по сравнению с отожженным после холодной прокатки состоянием (существующая технология), однако остается в допустимых пределах, но существенно (в 1.5–1.7 раза) возрастает по сравнению с горячекатаным состоянием.

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. Следует заметить, что все эксперименты до настоящего времени были выполнены в лабораторных условиях, что позволило создать научные основы изготовления ультрамелкозернистого листа данным способом.

Следующим этапом разработки данного процесса следует считать создание технологических основ применительно к промышленному оборудованию.

5.2.4. Технологические процессы изготовления сверхтонких (5–30 мкм) вакуумноплотных фольг и пленок.

Тонкие (толщиной 5 мкм и менее) вакуумноплотные фольги и пленки из различных материалов (бериллия, рения, кобальта, их сплавов и др.) обладают рядом специфических физических и химических характеристик, которые нашли применение в специальных областях промышленности, в частности, в приборостроении, химической, атомной, аэрокосмической и других областях. Создание новых приборов и установок, а также технологий, используемых в современной промышленности, ведет к постоянно-

му повышению требований к этому виду изделий и их эксплуатационным характеристикам, расширению видов материалов (в том числе редкоземельных), применяемых в этих изделиях.

Практически вся научная и техническая информация, связанная с технологией получения такого рода изделий является закрытой и относится к коммерческой тайне.

В то же время по информации из зарубежных источников известно, что стоимость такого рода продукции в несколько раз (иногда в десятки раз) выше стоимости аналогичных изделий, получаемых у нас в стране, в том числе в СПбГПУ.

На рис. 5.9 представлена бериллиевая фольга толщиной 30 мкм.

Области применения бериллиевой фольги:

- рентгеновская аппаратура,
- датчики и счетчики различных видов излучений, в том числе мягкого рентгеновского.
- фольговые узлы мощных CO_2 -лазеров с электронно-лучевой накачкой.



Рис. 5.9. Бериллиевая фольга толщиной 30 мкм, полученная методами ИПД.

Основной проблемой при изготовлении данного вида продукции является создание субмикродисперсной (нанокристаллитной) структуры в материале, обладающем повышенной пластичностью при комнатной или повышенных температурах, позволяющем изготавливать столь тонкие изделия. Следует отметить, что большинство материалов, используемых при производстве такого рода изделий, обладают пониженной пластичностью и относятся к труднодеформируемым, особенно это относится к редкоземельным материалам.

При изготовлении бериллиевой фольги применяется следующий технологический процесс (рис. 5.10).

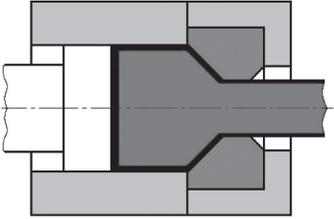
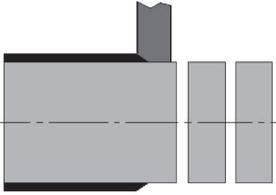
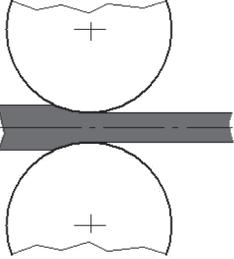
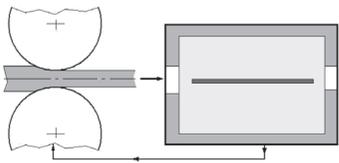
Очередность	Операции технологического процесса	
1.		Горячее прессование порошка бериллия в капсулах.
2.		Механическая обработка экструдированных заготовок и их резка.
3.		Горячая прокатка заготовок на вакуумном стане или прокатка на обычных станах заготовок в капсулах, с периодическим подогревом полосы после каждого прохода.
4.		Холодная прокатка заготовок с ограниченными относительными обжатиями с периодическим отжигом в вакууме.

Рис. 5.10 Схема технологического процесса получения бериллиевой фольги.

На рис. 5.11 представлен вид стана для прокатки в вакууме.

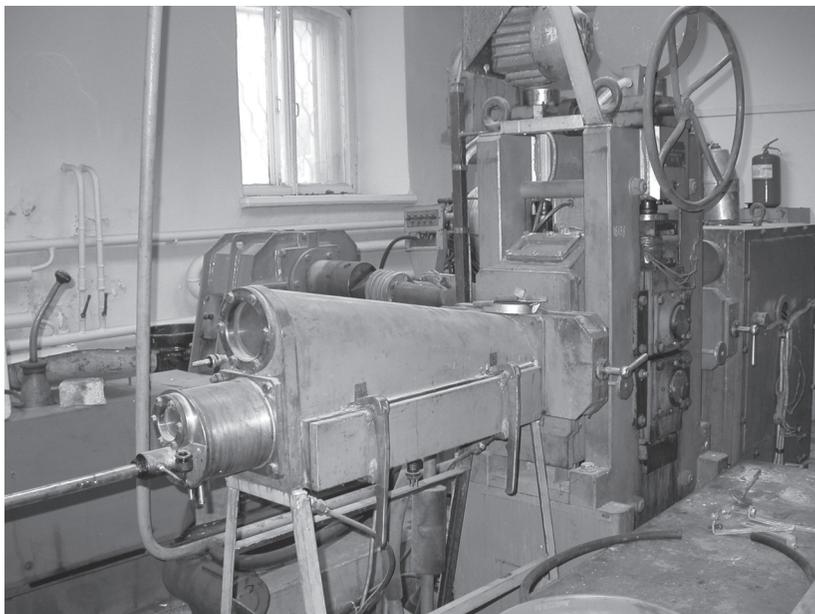


Рис. 5.11 Лабораторный стан для прокатки в вакууме

Технологические условия реализации процесса:

- Горячая прокатка заготовок при температуре 850–900 °С.
- Холодная прокатка с малыми относительными обжатиями во время каждого прохода на специальных разработанных станах с повышенной жесткостью клетей.
- Отжиг заготовок в вакууме при температуре ~ 800 °С.

Следует особо отметить, что основной проблемой при прокатке бериллиевых фольг, как и других редкоземельных материалов, является их весьма малая технологическая пластичность. Справа представлен пример типичного разрушения бериллиевой заготовки при холодной прокатке (рис. 5.12). Скол в заготовке происходит под углом 45 градусов.

Причиной этого является главным образом наличие оксидов и интерметаллидов в структуре металла, которые являются концентраторами напряжений при пластической деформации (5.13).

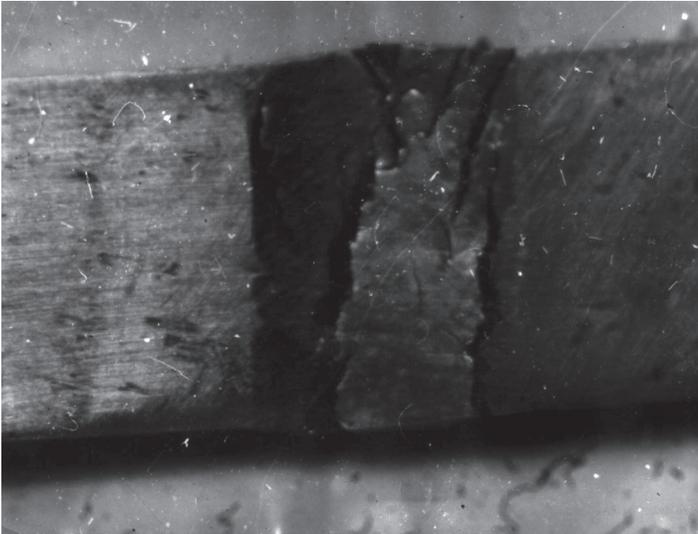


Рис. 5.12 Пример типичного разрушения бериллиевой заготовки при холодной прокатке.

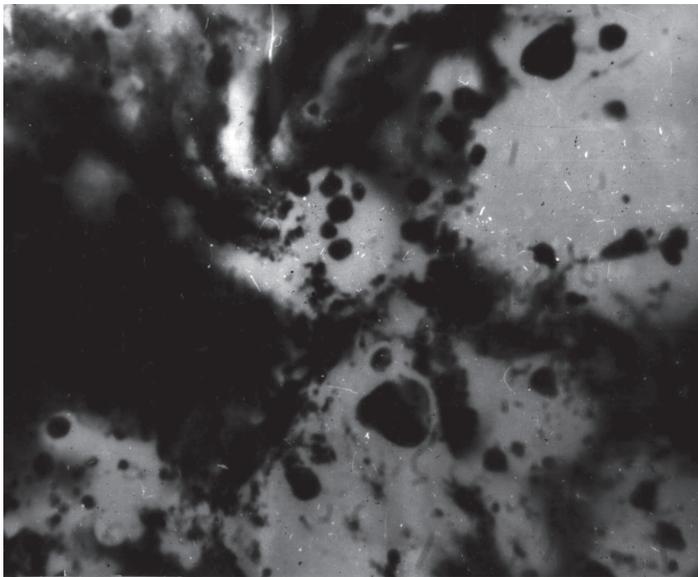


Рис. 5.13 Дефекты структуры бериллиевой заготовки (оксиды и интерметаллиды) (x40 000)

5.2.5. РКУ-прессование как метод получения объемных СМК и НК материалов

В настоящее время из всех способов, представленных в табл. 5.1, широкое распространение получили только два: кручение под высоким давлением (наковальни Бриджмена) и РКУ-прессование. Существенным недостатком первого способа является то, что образцы, полученные ИПД кручением, имеют форму дисков с максимальным размером 10–20 мм и толщиной 0.2–0.5 мм. Этот факт сужает область применения метода и ограничивается только научными исследованиями в области больших сдвиговых деформаций.

Принципиально иные возможности демонстрирует второй способ. Получив широкую известность, РКУ-прессование вызвал значительный интерес в кругах специалистов. Однако основная активность все еще сосредоточена в области исследований. В то же время технологическое развитие процесса способствует его коммерциализации и внедрению в промышленность.

Как способ обработки материалов процесс РКУ-прессования был предложен В.М. Сегалом в 1972 г. [127]. Схема процесса представлена на рис. 5.14.

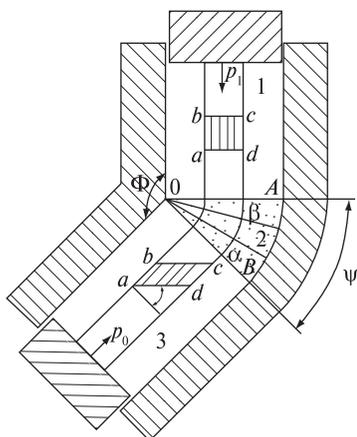


Рис. 5.14. Схема процесса РКУ-прессования.

Идея процесса РКУ-прессования состоит в следующем. Образец прессуется через матрицу, содержащую два пересекающихся канала, имеющих одинаковое поперечное сечение. В результате деформируемый образец сохраняет свои геометрические размеры практически неизменными, и существует возможность многократного повторения операции.

В начале 1990-х годов Р.З. Валиевым с соавторами данный способ был развит и впервые применен как метод ИПД для получения структур с субмикроструктурным и нанометрическим размером зерен [115]. В описанных экспери-

ментах 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 $\psi = 0^\circ$, а внутренний угол φ произволен (рис. 5.15), согласно [127], приращение степени деформации $\Delta\varepsilon_i$ при сдвиге в ходе каждого прохода через каналы может быть расчитано с использованием выражения

$$\frac{P}{Y} = \Delta\varepsilon_i = \frac{2}{\sqrt{3}} \operatorname{ctg}(\varphi/2). \quad (5.4)$$

Здесь P — приложенное давление, Y — напряжение течения деформируемого материала.

Поскольку при РКУ-прессовании заготовка продавливается через пересекающиеся каналы несколько раз, то общая степень деформации

$$\varepsilon_{sum} = N\Delta\varepsilon_i, \quad (5.5)$$

где N — число проходов.

Более общее соотношение, позволяющее рассчитывать степень деформации образца при РКУ-прессовании за N проходов, имеет следующий вид

$$\varepsilon_{sum} = \frac{2\operatorname{ctg}(\varphi/2 + \psi/2) + \psi \operatorname{cosec}(\varphi/2 + \psi/2)}{\sqrt{3}}. \quad (5.6)$$

Из последнего соотношения следует, что при наиболее часто используемых углах $\varphi = 90^\circ$ и $\psi = 20^\circ$ каждый проход соответствует добавочной степени деформации, примерно равной 1.

Для оценки величины гидростатического давления при РКУ-прессовании авторами этой схемы деформирования [127] была предложена формула. Среднее гидростатическое давление, определенное по этой формуле, составляет ~ 1500 – 2000 МПа. По мнению авторов [142], порядок этой величины в очаге деформации можно оценить исходя из того, что материал после многопроход-

ного РКУ-прессования значительно упрочняется, но при этом не разрушается и при последующих проходах. Гидростатическое давление, обеспечивающее торможение развития несплошностей, составляет $P_c \sim \sigma_T \sim 10^{-3} K$ (где σ_T — предел текучести, K — модуль всестороннего сжатия), а давление, подавляющее всякое зарождение несплошностей, составляет $P_0 \sim 10\sigma_T \sim 10^{-2} K$. Поэтому порядок давления в очаге деформации можно определить как $\sigma_T \leq p \leq 10\sigma_T$. Так, например, для меди, упрочняемой при РКУ-прессовании до $\sigma_T \approx 500$ МПа, гидростатическое давление в очаге деформации должно быть в пределах 0.5÷5 ГПа.

В процессе РКУ-прессования между каждым последующим проходом существует возможность поворота заготовки вокруг ее продольной оси; тем самым создается возможность осуществления различных маршрутов деформирования. Для изучения эволюции микроструктуры в процессе РКУ-прессования используются 4 маршрута (рис. 5.16). Маршрут A : заготовку не поворачивают в процессе деформирования; маршрут B_C : заготовку поворачивают между проходами по часовой стрелке на 90° ; маршрут B_A : заготовку поворачивают между проходами сначала на 90° по часовой стрелке, затем против часовой; маршрут C : заготовку поворачивают между проходами на 180° .

Каждый из маршрутов определяет различные траектории в истории нагружения и соответствующие плоскости и направления сдвига на каждом переходе. Осуществление простого сдвига и выбор системы ориентировок являются необходимыми условиями для эффективного решения разнообразных задач структурообразования. Было выявлено [127] влияние направления сдвига в зоне пересечения каналов на изменение главных осей деформаций в образце. Круглые (квадратные) ячейки, нанесенные на исходную заготовку, после однократного прессования преобразуются в эллипсы (параллелограммы), большие оси которых располагаются под углом 22.5° к продольной оси выходной части канала. В зависимости от маршрута дальнейшее изменение ячейки происходит по-разному. В случае деформации по маршруту A с каждым проходом большая ось эллиптической ячейки все более вытягивается, а малая, поперечная, сужается. Это является причиной образования вытянутой металлографической текстуры, направленной под углом относительно оси заготовки. Прессование по маршруту C после каждого нечетного прохода вызывает транс-

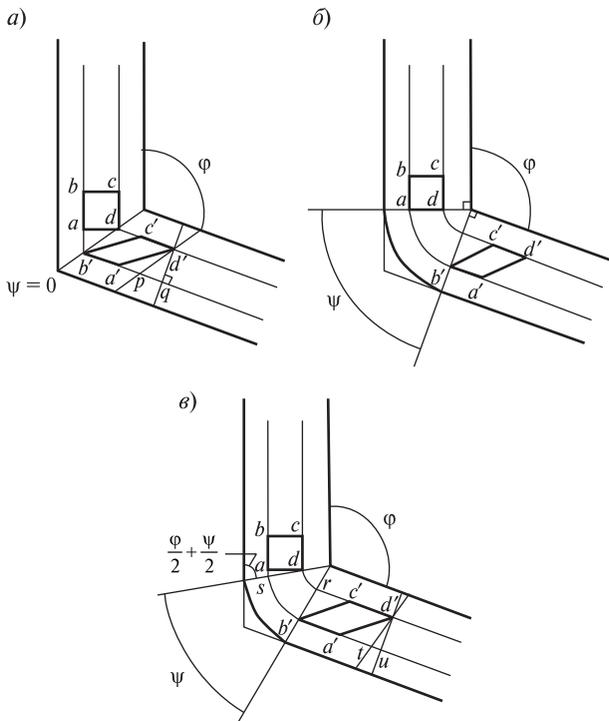


Рис. 5.15. Принципы РКУ-прессования: а) $\psi = 0^\circ$; б) $\psi = \pi - \varphi$; в) ψ лежит между $\psi = 0^\circ$ и $\psi = \pi - \varphi$ [127].

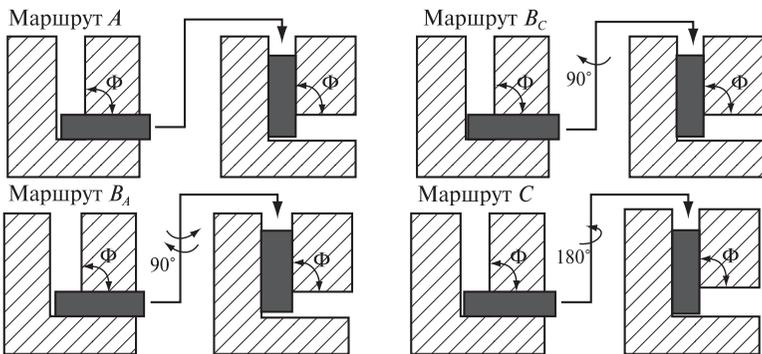


Рис. 5.16. Схемы маршрутов РКУ-прессования.

формацию окружности в эллипс, а после каждого четного эллипса обратно переходит в окружность, поскольку плоскость сдвига остается прежней, а направление сдвига меняется на противоположное. Это также приводит к формированию субзерен с преимущественно вытянутой формой. Прессование по маршрутам B_A и B_C изменяет форму ячеек более сложным образом вследствие поворота плоскости сдвига на 120° относительно двух осей.

В работе [148] также исследовалось влияние маршрутов деформирования и угла Φ на структурообразование в процессе РКУ-прессования (рис. 5.17). Показано, что взаимосвязь между текстурой деформации и плоскостью сдвига является ключевым фактором на пути к измельчению зерен.

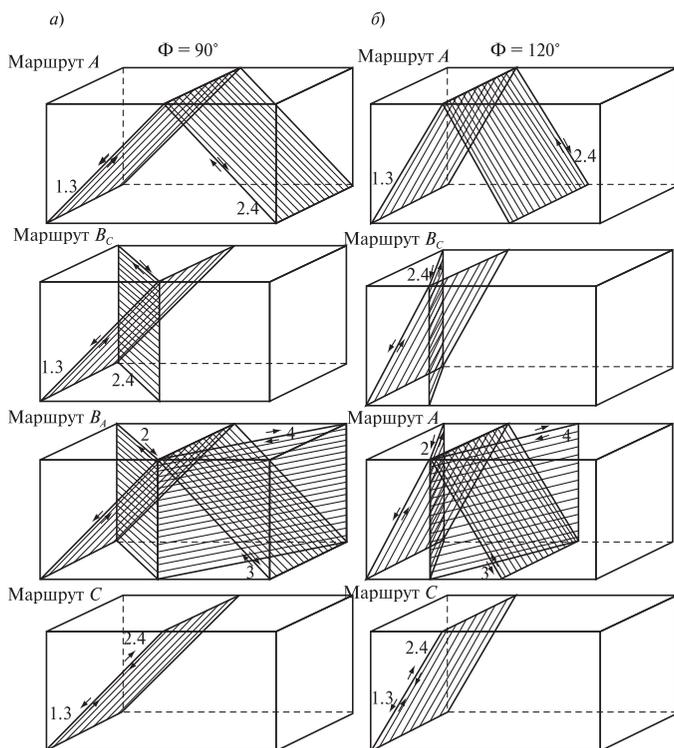


Рис. 5.17. Направление плоскостей сдвига для всех маршрутов РКУ-прессования при различных значениях угла Φ .

Использование всех маршрутов приводит к быстрому росту пределов текучести и прочности обрабатываемого материала, которые уже после нескольких проходов достигают насыщения [149]. В работе [150] показано, что первые три цикла деформирования образцов Cu и Ni РКУ-прессованием приводят к росту усилия деформации. Далее наступает установившаяся стадия упрочнения, и усилие практически не изменяется.

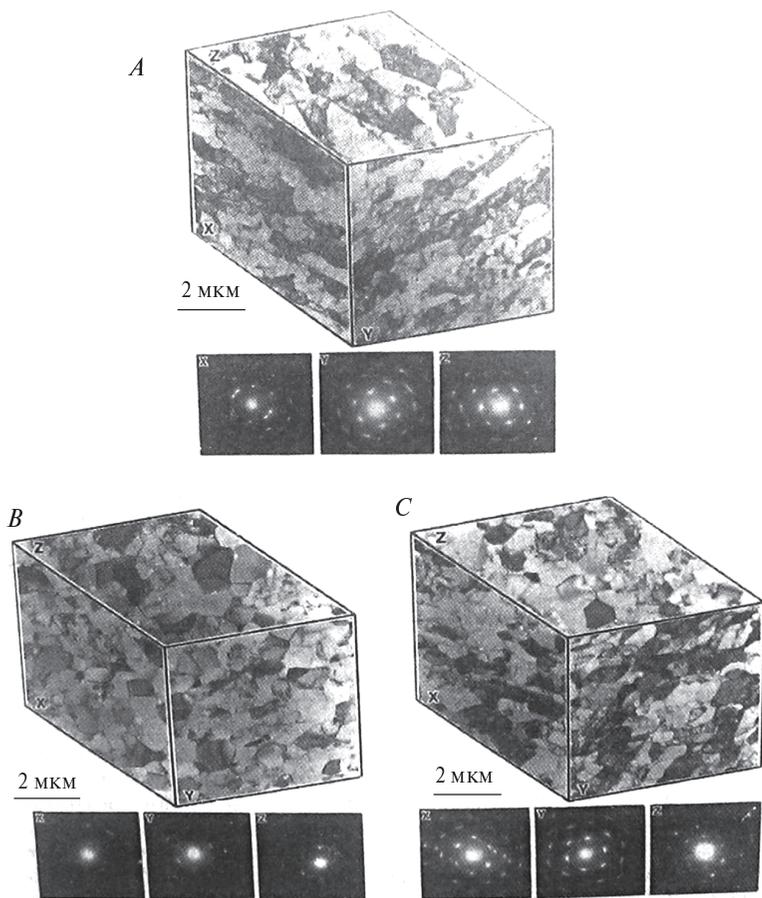


Рис. 5.18. Микроструктура и дифракционные картины чистого алюминия, полученные после четырех проходов РКУ-прессования по маршрутам *A*, *B*, *C*.

Авторами [151] были получены данные по влиянию ориентировки образцов при многопроходном РКУ-прессовании на формируемые при этом структуры.

В контейнере с ортогонально пересекающимися каналами квадратного сечения производили РКУ-прессование алюминиевых образцов за 4 прохода. При этом одну группу образцов, обозначенных как *A*, деформировали по маршруту *A*. Образцы другой группы *B* деформировали по маршруту B_C , а образцы третьей группы *C* — по маршруту *C*. После РКУ-прессования в образцах групп *A* и *C* получали полосовые структуры с преимущественно малоугловыми субзерненными фрагментами, а после прессования по маршруту B_C — преимущественно равноосные зерна с большеугловыми границами общего типа. На рис. 5.18 приведены микроструктуры и дифракционные картины чистого алюминия в зависимости от маршрута прессования.

Начиная с этого времени, РКУ-прессование становится объектом исследования у большого числа специалистов в области материаловедения. При этом развитие вычислительной техники позволило наряду с экспериментами проводить численное моделирование процесса методом конечных элементов (МКЭ) [152].

5.3. Сравнительный анализ особенностей деформирования заготовок методами интенсивной пластической деформации

Целью данного анализа являлось сравнение методов ИПД, которые потенциально можно использовать для получения объемных СМК и НС материалов в условиях промышленного производства. Сравнительный анализ был проведен с использованием методов компьютерного моделирования.

К наиболее простым по своей реализации можно отнести следующие методы ИПД (рис. 5.19): равноканальное угловое (РКУ) прессование; *T*-образное прессование (модифицированный метод всестороннего прессования); крестообразное прессование длинномерных заготовок.

Процесс крестообразного прессования (рис. 5.19, в) позволяет увеличить длину обрабатываемых заготовок по сравнению с результатами *T*-образного прессования.

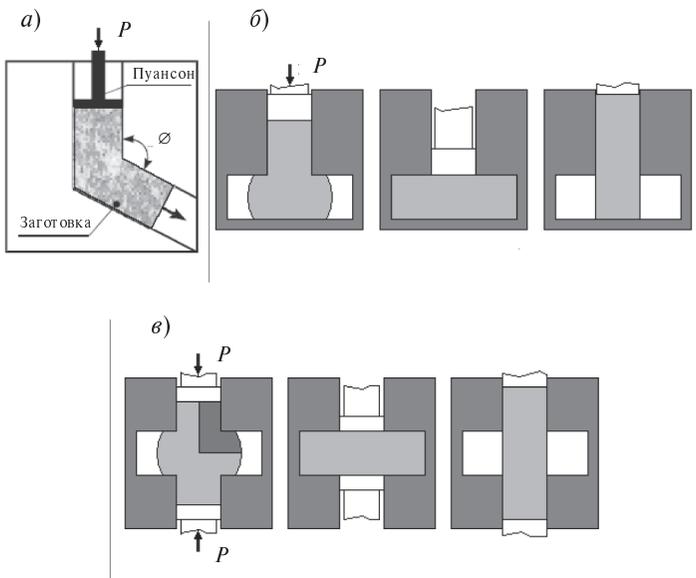


Рис. 5.19. Методы ИПД: *a* — РКУ-прессование; *б* — *T*-образное прессование; *в* — крестообразное прессование.

Поскольку в основу перечисленных процессов положен принцип накопления деформации, то в качестве одного из критериев, которые использовались для сравнения методов, был выбран параметр равномерности величины накопленной деформации в объеме заготовки. Известно, что пластическая деформация в металле сопровождается снижением ресурса пластичности [153–154]. При этом накопление поврежденности в металле зависит от величины накопленной пластической деформации, вида напряженного состояния в различных частях заготовки, а также от направления формообразования заготовки при многократном повторении процесса. По этой причине еще одним немаловажным критерием служит коэффициент жесткости напряженного состояния

$$k = \sigma_0 / \sigma_i,$$

где σ_0 — гидростатическое давление; σ_i — интенсивность напряжений.

Математическое моделирование выбранных процессов проводилось с использованием метода конечных элементов. Были

приняты следующие условия: модель материала — упругопластическое тело, модель деформирования — плоская деформация. Условия трения в местах контакта деформируемого материала с инструментом во всех трех случаях описывались путем задания коэффициента трения $\mu = 0.2$. Предполагается также, что все процессы происходят при комнатной температуре. В качестве модельного материала использовался технический алюминий.

РКУ-прессование

Моделирование процесса РКУ-прессования проводилось с учетом того, что канал имеет один поворот и определенную геометрию:

- угол пересечения входной и выходной частей канала $2\Phi = 105^\circ$;
- внешний радиус сопряжения $R = 10$ мм;
- внутренний радиус сопряжения $r = 5$ мм;
- ширина прямолинейных участков $b = 20$ мм.

На рис. 5.20, *a* представлен характер распределения интенсивности накопленной деформации в продольной плоскости канала после одного прохода.

T-образное прессование

Модификация метода всестороннего прессования заключалась в том, что процесс осуществляется с использованием специальной матрицы, в которой происходит боковое выдавливание материала в двух взаимно противоположных направлениях (рис. 5.19, *б*). На завершающей стадии процесса материал не имеет возможности беспрепятственного течения в стороны и вынужден заполнять свободный объем пресс-формы, благодаря чему сохраняется первоначальная форма заготовки для следующего цикла прессования.

На рис. 5.20, *б* представлены результаты численного решения задачи T-образного прессования заготовки, которая в исходном состоянии имела соотношение высоты к ширине 2:1. После однократного прессования относительная степень деформации заготовки составила $\epsilon = 50$ %.

Крестообразное прессование

Для осуществления этого процесса материал должен беспрепятственно деформироваться в обе стороны с одновременным движением пуансонов сверху и снизу. Для упрощения реализации можно использовать конструкцию инструмента с «плаваю-

шей» матрицей. Численное моделирование процесса крестообразного прессования в силу симметрии заготовки проводилось для 1/4 ее части (рис. 5.19, *в*). На рис. 5.20, *в* представлено распределение интенсивности накопленной деформации в продольном сечении заготовки после однократного прессования.

Анализ полей распределения накопленной деформации в материале позволяет сделать вывод, что наибольшую равномерность по этому критерию обеспечивает РКУ прессование (рис. 5.20, *а*). При использовании остальных процессов зона наиболее интенсивных пластических деформаций располагается в центре заготовки и распространяется к углам. В результате образуются слабо проработанные области под пуансоном и на боковых свободных поверхностях (рис. 5.20, *б, в*). Причем увеличение количества циклов обработки не позволяет полностью избавиться от выявленной неравномерности, что в конечном итоге может существенно повлиять на свойства готового изделия. Во избежание подобной ситуации процесс деформирования необходимо проводить, поворачивая заготовку на 90° вокруг ее продольной оси.

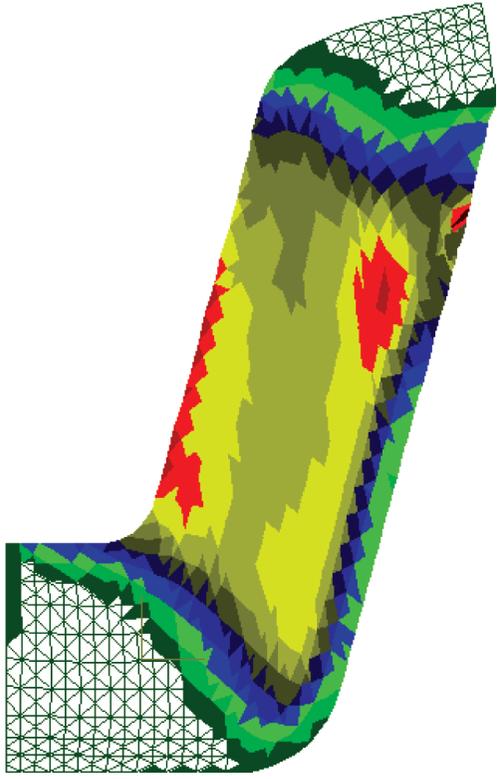
Известно, что при наличии отрицательных значений величины гидростатического давления ($k < 0$) пластичность материала значительно выше по сравнению с соответствующими параметрами, когда значения этой величины положительны ($k > 0$).

Для зарождения и роста микротрещин наиболее опасными являются те области обрабатываемого материала, которые характеризуются положительными значениями коэффициента жесткости напряженного состояния k . На рис. 5.21, представлены распределения показателя жесткости напряженного состояния k для анализируемых процессов.

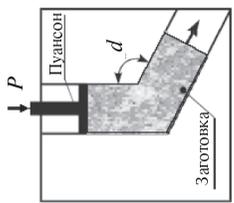
Слой материала, прилегающие к внутренней стенке и находящиеся во входном канале, испытывают сжатие, а в выходном канале — растяжение. В случае обработки малопластичного материала возникающие растягивающие напряжения могут стать причиной образования несплошностей на его поверхности.

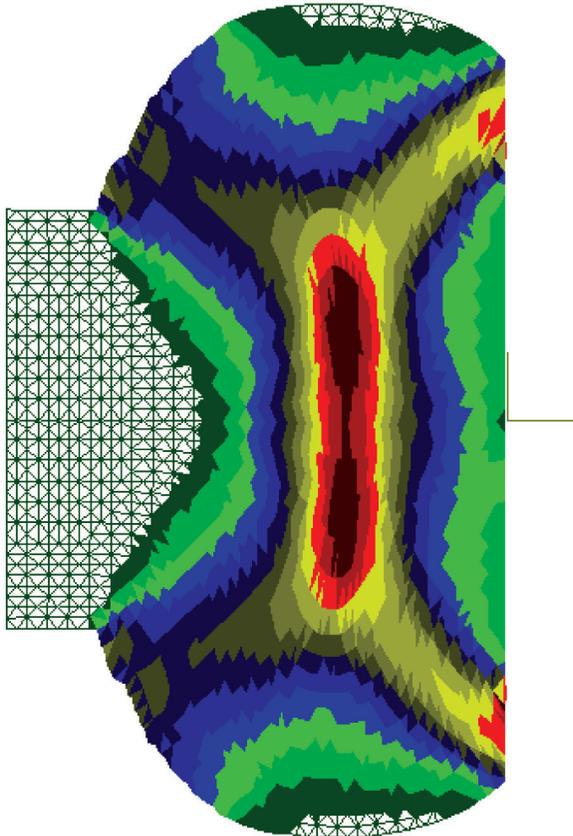
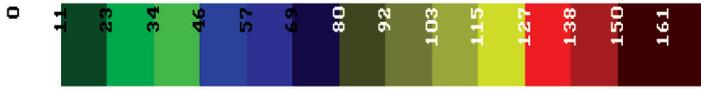
При T -образном прессовании коэффициент k принимает положительные значения на боковых краях заготовки. В конце процесса свободная поверхность заготовки упирается в боковую стенку матрицы. В результате возникает боковой подпор, и коэффициент k приобретает отрицательное значение.

При крестообразном прессовании наблюдается аналогичная картина. Кроме того, в центральной зоне заготовки коэффициент

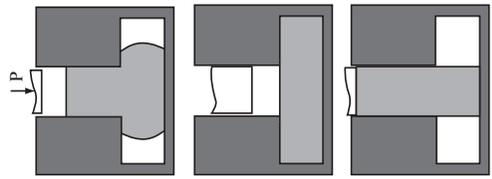


a)





6)



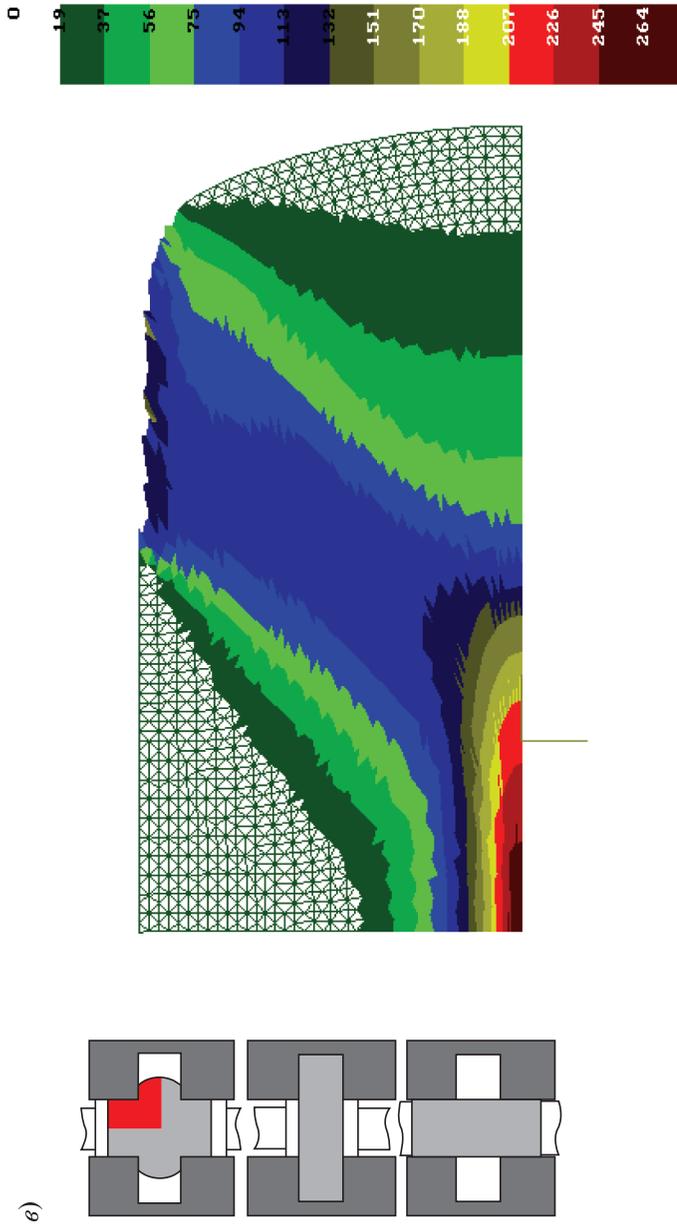
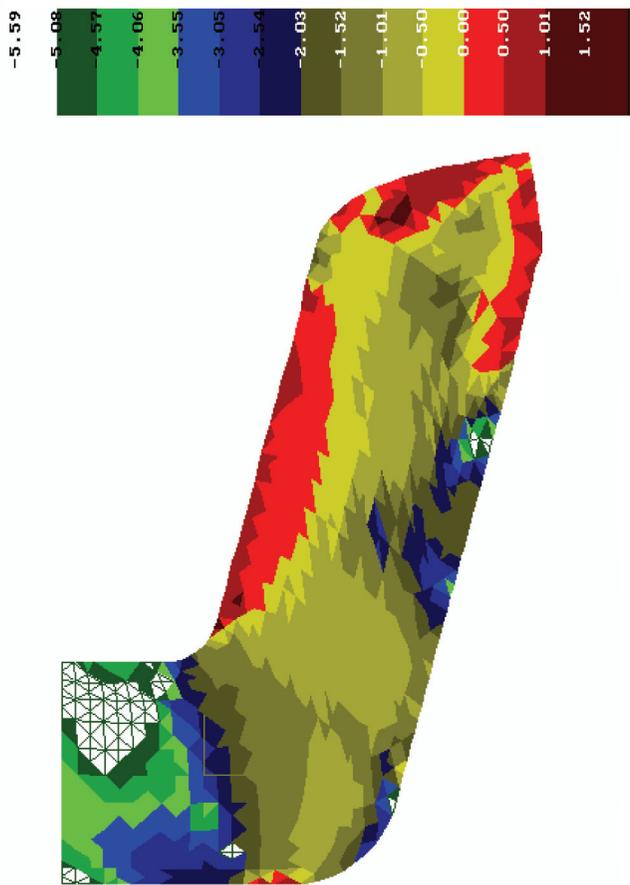
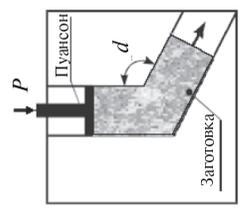
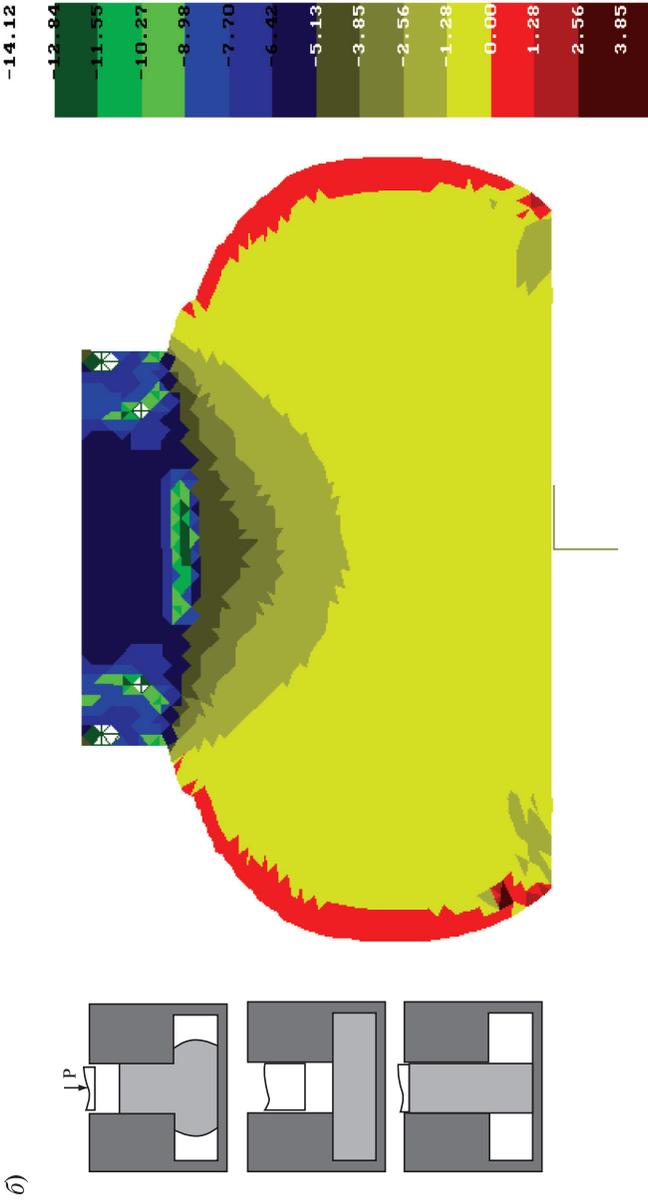


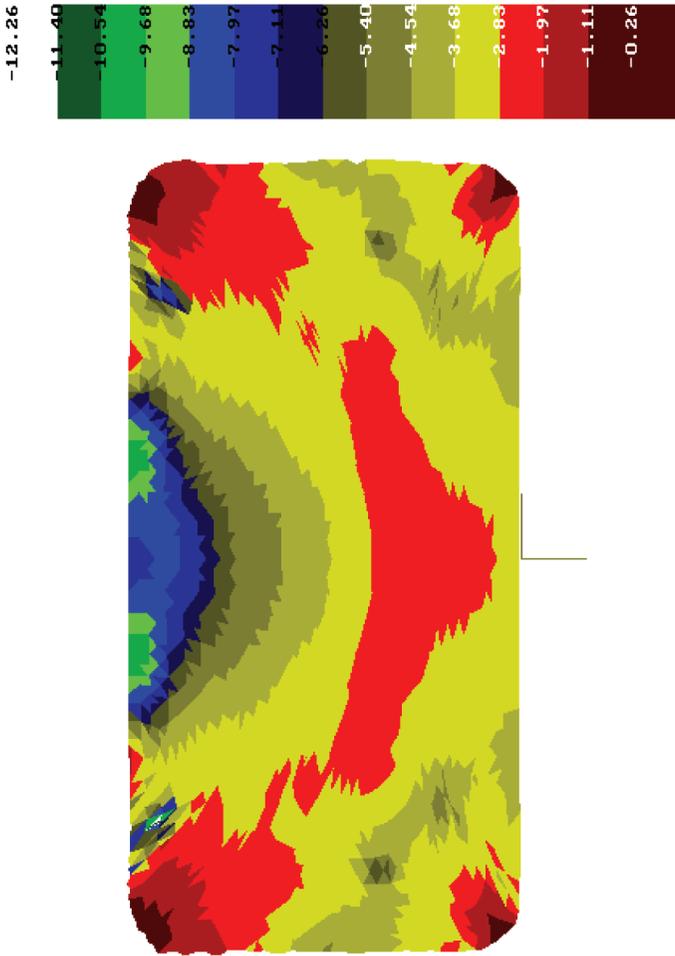
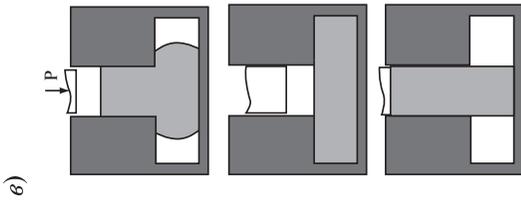
Рис. 5.20. Распределение интенсивности накопленных деформаций в продольном сечении заготовки после однократного деформирования в зависимости от метода ИПД: *a* — РКУ-прессование; *б* — *T*-образное прессование; *в* — крестообразное прессование.



a)







2)

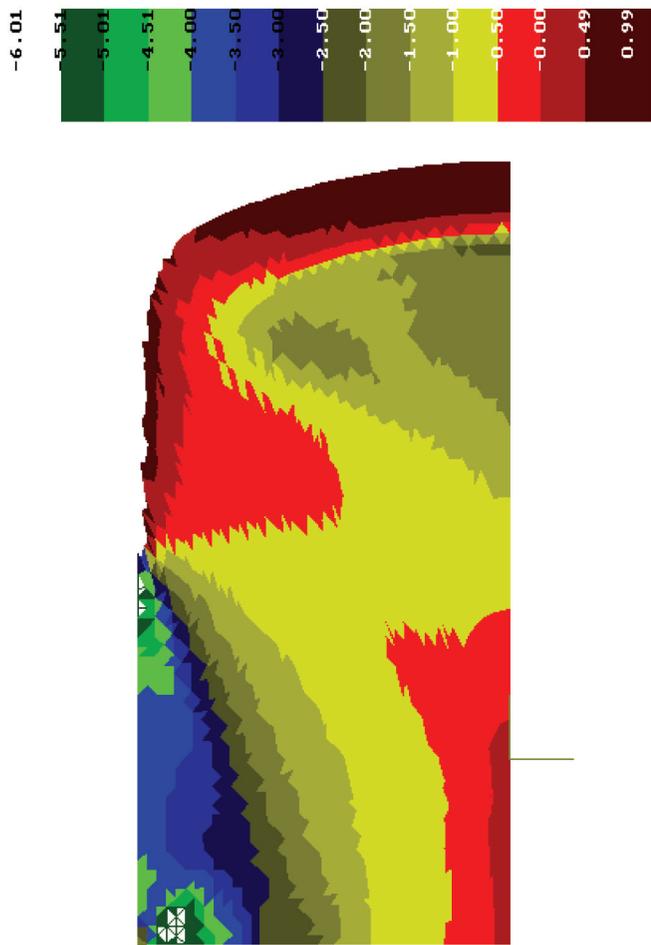
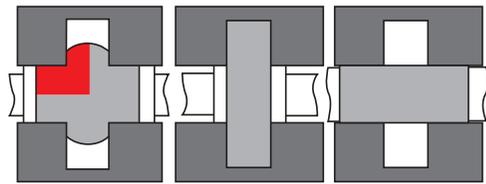


Рис. 5.21. Распределение показателя жесткости напряженного состояния k_v в продольном сечении заготовки после однократного деформирования в зависимости от метода ИПД: *a* — РКУ-прессование; *b* — *T*-образное прессование; *z* — крестообразное прессование без бокового подпора; *z* — крестообразное прессование без бокового подпора.

k также принимает положительное значение, что может служить причиной возникновения трещин и несплошностей в этих зонах.

По результатам численного моделирования рассмотренных процессов ИПД можно сделать следующие выводы:

1. Проведено сравнение методов ИПД, которые потенциально пригодны для использования в целях получения объемных СМК и НС материалов в условиях промышленного производства. Сравнение проводилось с использованием двух критериев: равномерности величины накопленной деформации в объеме заготовки и коэффициента жесткости напряженного состояния.

2. Показано, что наибольшей равномерностью величины накопленной деформации в объеме заготовки характеризуется процесс РКУ прессования. Для других изученных процессов установлена значительная неравномерность распределения деформаций.

3. Построены поля распределения коэффициента жесткости напряженного состояния в продольном сечении заготовки. В обрабатываемом материале выявлены области, в которых велика вероятность образования трещин.

4. По совокупности влияния обоих критериев наиболее эффективным является процесс РКУ-прессования. Проблема уменьшения размеров области возможного образования несплошностей в материале может быть успешно решена за счет наложения дополнительного гидростатического давления, т. е. бокового подпора.

В заключение необходимо отметить, что процесс РКУ-прессования, при условии задания свойств обрабатываемого материала, зависит от двух основных технологических факторов: геометрии канала и контактного трения. Оценка их совместного влияния на НДС металла в канале позволит получить ответы на следующие вопросы: какую форму приобретает заготовка в процессе обработки; какие места в канале наиболее нагружены; какова величина развиваемого усилия прессования; насколько однородно распределение деформаций в объеме заготовки; какой структурой и свойствами обладает обработанный материал. Эта информация позволит сформулировать рекомендации по проектированию формообразующего инструмента и выбору геометрических характеристик канала для реализации технологического процесса РКУ-прессования.

Глава 6

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИКИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ.

6.1. Конечно-элементный анализ механики РКУ-прессования

Как отмечает В.М. Сегал [155], механика процесса деформации играет определяющую роль в формировании структуры и свойств материалов. Влияние процесса деформации наиболее эффективно, если его механика обеспечивает однородность напряженного и деформированного состояний по всему объему изделия. Для процесса РКУ-прессования механику процесса деформирования в основном определяют геометрия канала и контактное трение. Именно от них зависят основные параметры исследуемого процесса: поле скоростей течения, НДС материала, усилие прессования, геометрия изменения деформируемого объема, величина интенсивности накопленных деформаций.

Геометрические характеристики рабочего пространства инструмента определяют форму очага деформации и оказывают заметное влияние на течение деформируемого металла. Из теории прессования известно [155], что в зависимости от формы инструмента характер течения деформируемого металла может быть неравномерным. Эта неравномерность обусловлена возникновением как застойных зон (областей замедленного течения), так и зон более интенсивного течения по сравнению со скоростью движения основного потока металла.

Большинство процессов обработки металла давлением осуществляется в условиях соприкосновения обрабатываемого металла с обрабатывающим инструментом. При этом частицы деформируемого металла скользят по поверхности инструмента, в результате чего возникают силы контактного трения, затрудня-

ющие это скольжение. В зависимости от характера связи контактных поверхностей инструмента и деформируемого металла возможно как полное торможение последнего вследствие прилипания его к стенкам инструмента, так и состояние жидкостного трения из-за применения обильной смазки. Все это оказывает заметное влияние на характер течения металла и на силовые параметры процесса.

Задача течения упругопластического материала решалась методом конечных элементов (МКЭ) с использованием изопараметрических квадратичных элементов треугольной и четырехугольной формы. Сетка конечных элементов формировалась таким образом, чтобы центральные слои содержали крупные элементы, а периферийные — мелкие. Механические характеристики используемого модельного материала: модуль нормальной упругости $E = 70\,000$ МПа, предел текучести $\sigma_T = 200$ МПа, коэффициент Пуассона $\nu = 0.3$. Деформационное упрочнение материала не учитывалось.

6.1.1 Влияние геометрии канала

РКУ-прессование представляет собой способ прессования металлов через криволинейный канал, имеющий одинаковое поперечное сечение на входе и выходе. Геометрия канала показана на рис. 6.1. Основными геометрическими характеристиками являются: угол пересечения входной и выходной частей канала Φ , угол сопряжения прямолинейных участков канала Ψ , определяемый соответствующим внешним радиусом сопряжения R , внутренним радиусом сопряжения r и ширина прямолинейных участков b . Как следует из формулы (1.6), к наиболее значимым характеристикам канала для РКУ-прессования следует отнести угол пересечения Φ и отношение R/b .

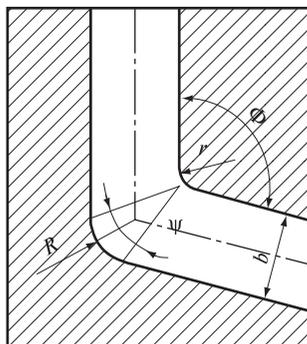


Рис. 6.1. Геометрия канала при РКУ-прессовании.

В представленной работе угол Φ варьировался в диапазоне: $90 \div 120^\circ$ с шагом 15° . Этот выбор обусловлен, с одной стороны, возможностью реализации процесса, с другой стороны, наибольшей его эффективностью. Соотношения внешнего радиуса перехода и ширины канала R/b были выбраны следующие: 1:4; 1:2; 3:4; 1:1. В первом случае подразумевается наличие небольшого радиуса, который необходим при изготовлении инструмента и для обеспечения ламинарного течения металла в канале. В последнем случае имеем радиальный канал.

Внутренний радиус сопряжения не варьировался и выбран минимальным: $r/b = 1:4$.

Условия трения на поверхности контакта материала со стенками канала задавались по Кулону: $\mu = 0,1$.

Процесс прослежен на модельном примере прессования заготовки шириной $b = 20$ и высотой 75 мм.

При достаточно большой высоте исходной заготовки процесс деформирования условно можно разделить на две стадии: неустановившуюся или, точнее, стадию заполнения поворотной части канала, и установившуюся, соответствующую квазистационарному процессу. Разумеется, высота заготовки во входном канале постепенно уменьшается, а в выходном — увеличивается, но с определенной степенью точности поле скоростей можно считать установившимся. Только эта стадия и анализировалась В.М. Сегалом методом линий скольжения. Однако реальный процесс невозможен без стадии заполнения канала, и оценка силовых характеристик процесса на этой стадии необходима для обоснованного расчета и проектирования прессового инструмента.

6.1.1.1 Неустановившаяся стадия процесса

Эта стадия неизбежно существует; на этой стадии невозможно создать противодействие и, следовательно, необходимое гидростатическое напряжение; здесь нет простого сдвига, и эта стадия оказалась наименее изученной.

Далее представлены результаты расчетов для варианта исполнения канала $R/b = 1:2$.

$$\Phi = 90^\circ$$

Исходя из аналитического решения задачи расчета напряженно-деформированного состояния при РКУ-прессовании, можно

заклучить, что при угле пересечения каналов $\Phi = 90^\circ$, обеспечивается максимально высокая степень деформации (истинная деформация составляет $\varepsilon_i = 1.15$), и использование такого канала считается наиболее эффективным.

На рис. 6.2, *a* показаны профиль канала и сетка конечных элементов в исходном состоянии. Заготовка находится в вертикальной части канала. В результате приложения нагрузки к верхнему торцу происходит перемещение материала внутри канала.

Три стадии процесса заполнения поворотной части канала представлены на рис. 6.2, *б, в, г*. Параметр Δh означает перемещение верхнего торца заготовки. На первой стадии (рис. 6.2, *б*) происходит деформирование нижней части заготовки по внешнему радиусу канала. После того как заготовка продавлена до упора в нижнюю поверхность канала (рис. 6.2, *в*) начинается процесс осадки. При этом формирование переднего конца идет из нижней части боковой поверхности заготовки. По окончании процесса осадки начинается движение металла в выходной части канала (рис. 6.2, *г*).

Движение в выходном канале переднего конца заготовки начинается с момента, представленного на рис. 6.2, *в*. На данном этапе должен прекратиться интенсивный рост усилия прессования, а напряжения на отдельных участках инструмента будут достигать максимальных значений. На рис. 6.3. представлено распределение нормальных контактных напряжений вдоль стенок канала и области равных уровней гидростатических напряжений в прямоугольном канале в этот момент.

Как видно из рис. 6.3, напряженное состояние материала заготовки является неравномерным. На внутренней стенке канала перед входом металла в геометрический очаг деформации происходит резкое увеличение гидростатического давления и нормальных контактных напряжений, связанное с упругим изменением объема. Эта область повышенного давления обеспечивает течение металла как в направлении действия внешних сил, так и частично в сторону поворота канала. Поскольку процесс осуществляется без противодействия, при входе в поворот происходит отрыв металла от внутренней стенки канала с образованием зазора.

На противоположной стенке наблюдается обратная картина: при приближении к поворотной части канала напряжения

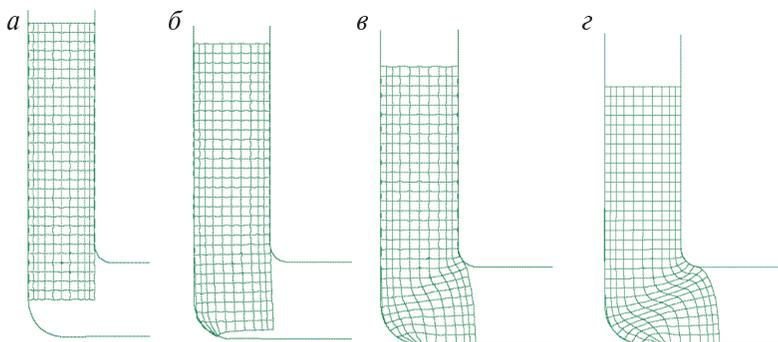


Рис. 6.2. Положение заготовки в канале:
a — $\Delta h = 0$; *б* — $\Delta h = 10$ мм; *в* — $\Delta h = 16$ мм; *г* — $\Delta h = 21$ мм.

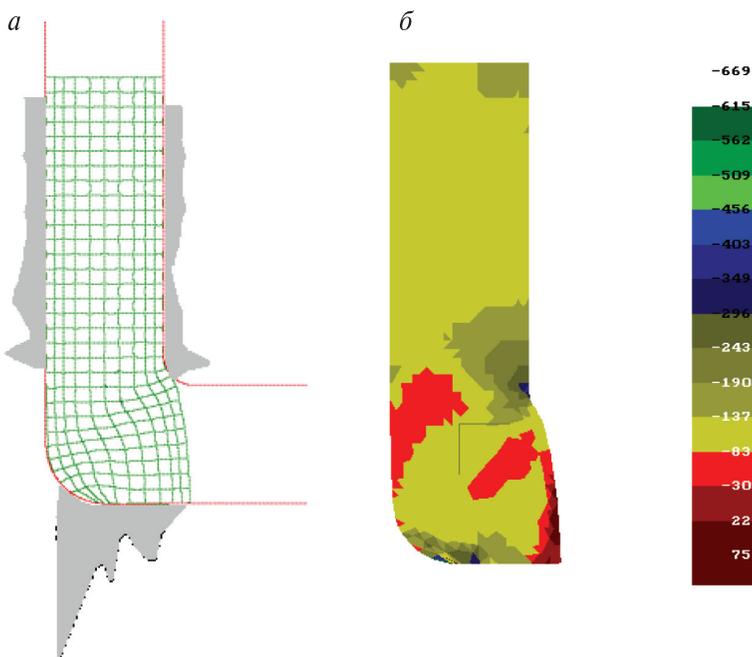


Рис. 6.3. Распределение нормальных контактных напряжений вдоль стенок канала (*a*) и области равных уровней гидростатических напряжений (*б*) в прямоугольном канале.

сначала резко уменьшаются, а потом интенсивно нарастают. Приконтактный слой в данном случае входит в очаг деформации не столько под действием внешней нагрузки, приложенной к этому слою, сколько под влиянием перемещения соседнего слоя, который разворачивается в очаге деформации по меньшему радиусу и на который тоже действует внешняя нагрузка. Своего максимума (1064 МПа) контактные напряжения достигают в точке выхода из геометрического очага деформации, где происходит изменение траектории движения контактной точки (переход с окружности на прямую). В механике это — концентратор напряжений. Здесь контактные напряжения по нижней стенке канала должны уравновесить внешнюю нагрузку.

Модель упругопластического тела предполагает наличие упругой составляющей деформации, неравномерные объемные деформации, отсутствие разрывов напряжений и, следовательно, позволяет в ходе решения задачи найти физический очаг деформации.

Рассмотрим, как изменяются силовые параметры процесса в период заполнения поворотной части канала. Значения усилия прессования при различном положении заготовки в канале представлены в таблице 6.1.

Таблица 6.1

**Усилие прессования на неустановившейся стадии
РКУ-прессования в прямоугольном канале**

	Перемещение пуансона Δh , мм			
	11	16	21	26
Усилие прессования, тс.	5.2	13	13.2	13.2

После завершения формирования переднего конца заготовки (рис. 6.2, в), интенсивное приращение прикладываемого усилия заканчивается и в дальнейшем последнее практически не изменяется. Начинается движение металла в выходной части канала и процесс прессования переходит в установившийся режим.

$$\Phi = 105^\circ$$

Исходное положение заготовки в канале представлено на рис. 6.4, а. Как и в случае с прямоугольным каналом, просле-

дим заполнение поворотной части исследуемого канала. Три характерных стадии процесса представлены на рис. 6.4, б–г. Сначала перемещение заготовки такое же, как и в случае $\Phi = 90^\circ$ — происходит деформирование нижней части заготовки по внешнему радиусу канала.

Поскольку нижняя стенка выходной части канала расположена под углом, процесс осадки должен завершиться раньше, чем в случае прямоугольного канала, и заготовка начинает скользить вдоль наклонной плоскости. При этом торец заготовки разворачивается и формируется передний конец, как показано на рис. 6.4, в. Далее происходит истечение металла в боковой канал (рис. 6.4, г).

Распределение нормальных контактных напряжений вдоль стенок канала представлено на рис. 6.5, а. Внешний вид распределения такой же, как и в случае прямоугольного канала.

Максимальные значения нормальных контактных и гидростатических напряжений отмечаются при завершении процесса осадки (6.4, в) и составляют 948 МПа на внешней стенке канала. Перед входом в очаг деформации металл от внешней стенки начинает отрываться раньше, чем в случае прямоугольного канала, образуя тем самым наибольший зазор. При этом значение контактных напряжений падает до нуля. Со стороны внутреннего радиуса металл перед входом в очаг деформации, напротив, испытывает большие сжимающие напряжения и наблюдается рост нормальных контактных напряжений.

Значения усилия прессования для данного случая представлены в таблице 6.2. Общий уровень прикладываемого усилия снижается, что объясняется увеличением угла Φ . По этой же причине формирование переднего конца заготовки происходит быстрее по сравнению с прямоугольным каналом, и интенсивный рост усилия заканчивается уже при $\Delta h = 13$ мм.

Таблица 6.2

Усилие прессования на неустановившейся стадии РКУ-прессования в канале с углом пересечения $\Phi = 105^\circ$

	Перемещение пуансона Δh , мм			
	8	13	18	23
Усилие прессования, тс	4.4	10.2	10.7	10.8

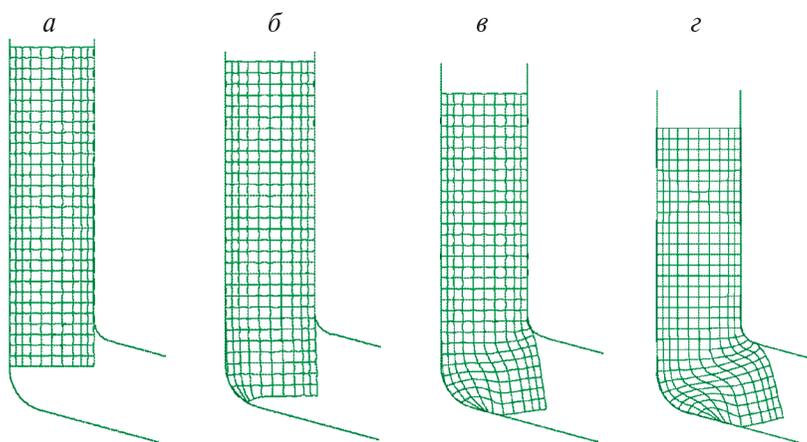


Рис. 6.4. Положение заготовки в канале:
a — $\Delta h = 8$ мм; *б* — $\Delta h = 13$ мм; *в* — $\Delta h = 18$ мм.

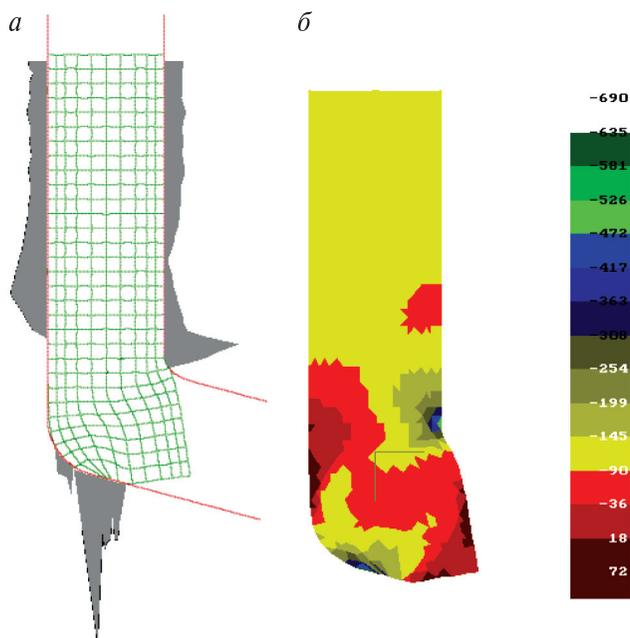


Рис. 6.5. Распределение нормальных контактных напряжений
 вдоль стенок канала (*a*) и области равных уровней
 гидростатических напряжений (*б*) при $\Phi = 105^\circ$.

Некоторое дальнейшее увеличение усилия можно объяснить уменьшением зазора в вертикальной части канала из-за создания подпора в выходной части за счет сил трения.

$$\Phi = 120^\circ$$

Исходное положение заготовки и профиль канала показаны на рис. 6.6, *а*. Как и в двух предыдущих случаях, проследим движение металла на участке поворота канала до момента начала движения переднего конца заготовки в выходной части канала. Наиболее характерные стадии этого процесса представлены на рис. 6.6, *б, г*.

На первой стадии процесса заготовка, как и в случаях $\Phi = 90^\circ$ и $\Phi = 105^\circ$, движется вдоль внешнего радиуса поворота канала (рис. 6.6, *б*). После выхода на нижнюю наклонную стенку движение замедляется, и по аналогии с $\Phi = 105^\circ$ происходит формирование переднего конца (рис. 6.6, *в*). Далее начинается движение в выходной части канала (рис. 6.6, *г*).

Напряженное состояние материала заготовки (рис. 6.7) аналогично рассмотренному ранее. Так же, как и для предыдущего случая, перед входом в очаг деформации вдоль внешней стенки канала образуется зазор, а значение контактных напряжений падает до нуля. На выходе из геометрического очага деформации нормальные контактные напряжения вновь возрастают и достигают своих максимальных значений (894 МПа) после окончания процесса осадки. Со стороны внутренней стенки перед входом в очаг деформации образуется область повышенного гидростатического давления, отмеченная ранее.

Поскольку в рассматриваемом варианте угол пересечения каналов еще больше, то процесс осадки заготовки должен проходить при меньших усилиях. В табл. 6.3 представлены значения прикладываемого усилия на разных стадиях рассматриваемого варианта процесса прессования.

Таблица 6.3

**Усилие прессования на неустановившейся стадии
РКУ-прессования в канале с углом пересечения $\Phi = 120^\circ$**

	Перемещение пуансона Δh , мм			
	5	10	15	20
Усилие прессования, тс	1.7	7.9	8.5	8.6

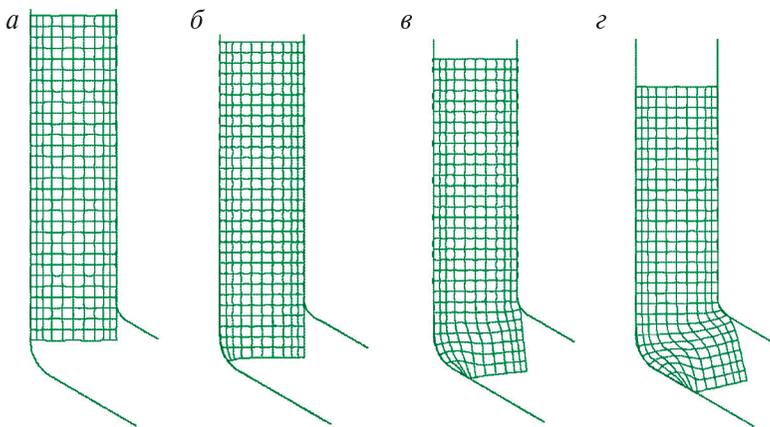


Рис. 6.6. Положение заготовки в канале:
a — $\Delta h = 0$; *б* — $\Delta h = 5$ мм; *в* — $\Delta h = 10$ мм; *г* — $\Delta h = 15$ мм.

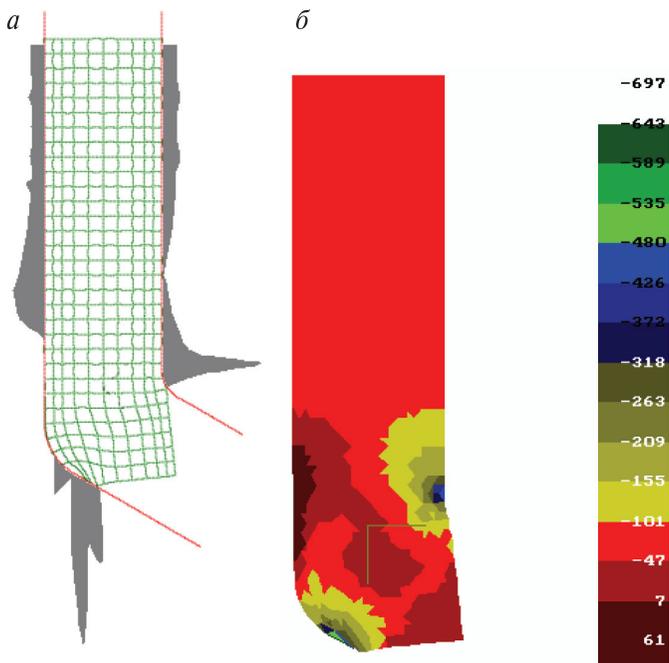


Рис. 6.7. Распределение нормальных контактных напряжений вдоль стенок канала (*a*) и области равных уровней гидростатических напряжений (*б*) при $\Phi = 120^\circ$.

Данные табл. 6.3 подтверждают высказанные предположения. Наряду с понижением общего уровня прикладываемого усилия, процесс формирования переднего конца заготовки заканчивается уже к моменту $\Delta h = 10$ мм. Причина дальнейшего небольшого роста усилия та же, что и в предыдущем случае.

6.1.1.2 Установившаяся стадия процесса

Установившаяся стадия процесса характеризуется движением металла в выходной части канала, при этом очаг деформации уже заполнен и сформирован передний конец заготовки. Для того чтобы сократить время расчета, была использована модель, согласно которой металл уже заполнил поворотную часть канала.

Учитывая тот факт, что заданным значением $\mu = 0,1$ напряжений контактного трения было не достаточно для полного заполнения канала, расчет проводился с противодавлением. Величина противодействия составляла $p_0 = 150$ МПа. Для прямоугольного канала ($\Phi = 90^\circ$) процесс деформирования прослежен за 60 этапов нагружения, на каждом из которых перемещение пуансона составляло 1 мм. При этом произошло заполнение выходной части канала металлом, и процесс вышел на установившийся (квазистационарный) режим.

Вид исходных сеток конечных элементов для всех вариантов расчета представлен на рис. 6.9.

На рис. 6.10. представлены сетки конечных элементов для всех соотношений R/b при $\Phi = 90^\circ$ в условиях установившегося процесса. Нерегулярная часть сетки, соответствующая угловой части канала в исходном состоянии, находится в концевой части канала; регулярная часть сетки наглядно показывает траектории течения узловых точек сетки конечных элементов.

Деформированное состояние серединной части заготовки соответствует простому сдвигу — исходные квадратные элементы превратились в параллелограммы. Конечные элементы,двигающиеся вдоль стенок канала и испытывающие действие сил трения и максимальное влияние неравномерности распределения гидростатических напряжений вдоль стенок канала (рис. 6.11), деформируются не только сдвигом, но и за счет удлинения и укорочения.

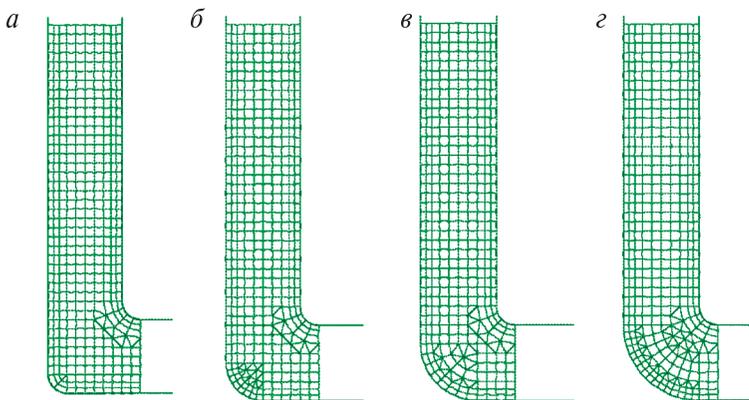


Рис. 6.9. Исходные сетки конечных элементов для $\Phi = 90^\circ$:
a — $R/b = 1:4$; *б* — $R/b = 1:2$; *в* — $R/b = 3:4$; *г* — $R/b = 1:1$.

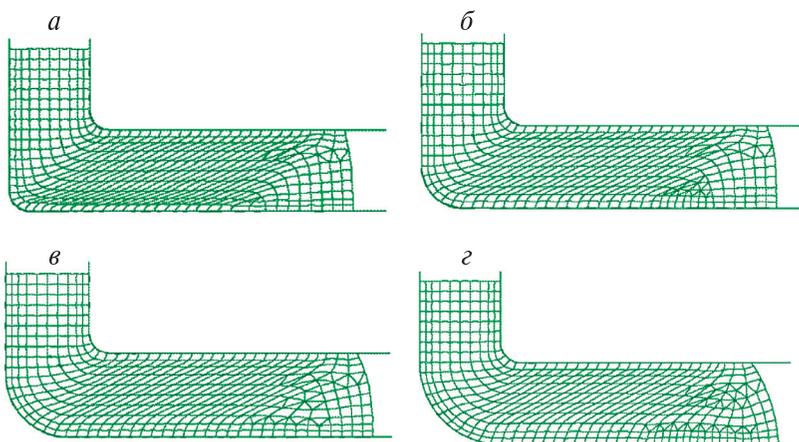


Рис. 6.10. Сетки конечных элементов в условиях установившегося процесса деформирования в канале с углом $\Phi = 90^\circ$: *a* — $R/b = 1:4$;
б — $R/b = 1:2$; *в* — $R/b = 3:4$; *г* — $R/b = 1:1$.

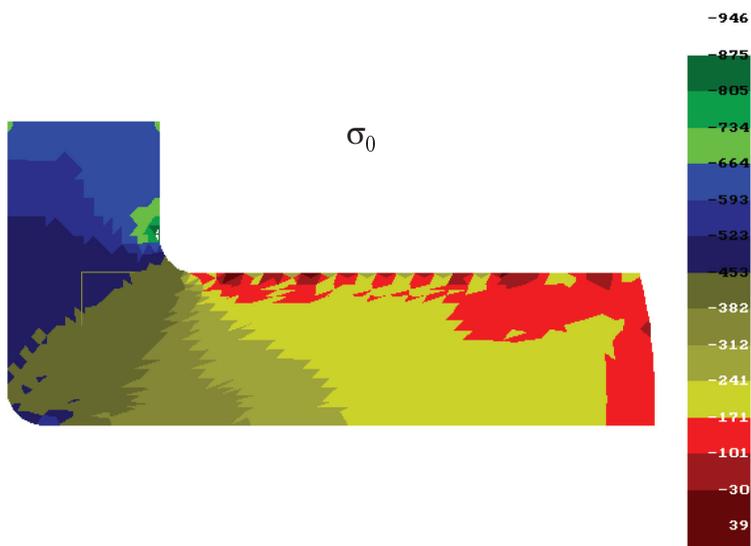


Рис. 6.11. Распределение гидростатических напряжений в продольном сечении заготовки для случая $\Phi = 90^\circ$, $R/b = 1:4$.

При этом вдоль наружной стенки канала обнаруживается немонотонность процесса деформирования: гидростатические напряжения при переходе через очаг деформации меняют знак. Прилегающие к внутренней стенке слои материала, находясь во входном канале, испытывают сжатие, а в выходном канале — растяжение.

В случае малопластичного материала возникающие растягивающие напряжения могут стать причиной образования несплошностей на его поверхности. Подобная проблема возникла при РКУ-прессовании магниевго образца [157]. С увеличением радиуса внешнего сопряжения число продеформированных конечных элементов, отличающихся по своей форме от центральных, возрастает.

На рис. 6.12 представлено распределение скорости течения металла в продольной плоскости канала при $\Phi = 90^\circ$ для различных соотношений R/b . В случае $R/b = 1:4$ образуется зона замедленного течения металла. В соответствии с условием неразрывности материала происходит возрастание сдвиговых деформаций

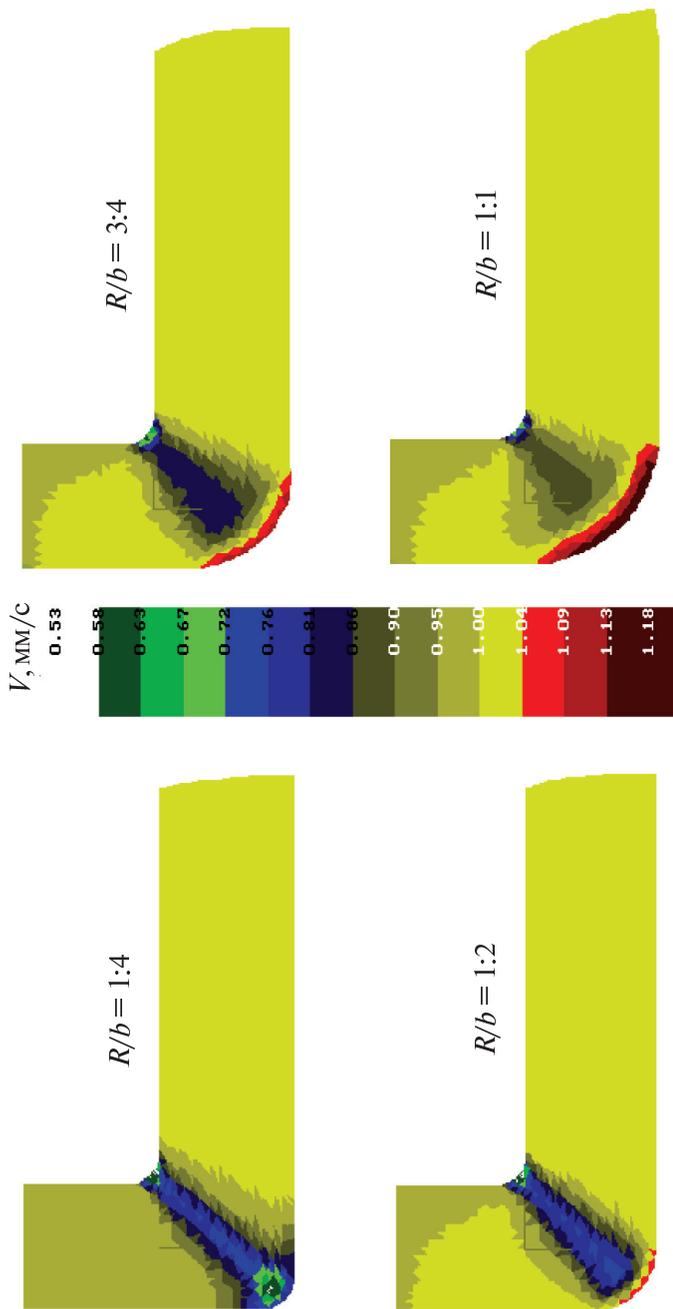


Рис. 6.12. Распределение скорости течения металла в продольной плоскости канала при $\Phi = 90^\circ$ для различных соотношений R/b .

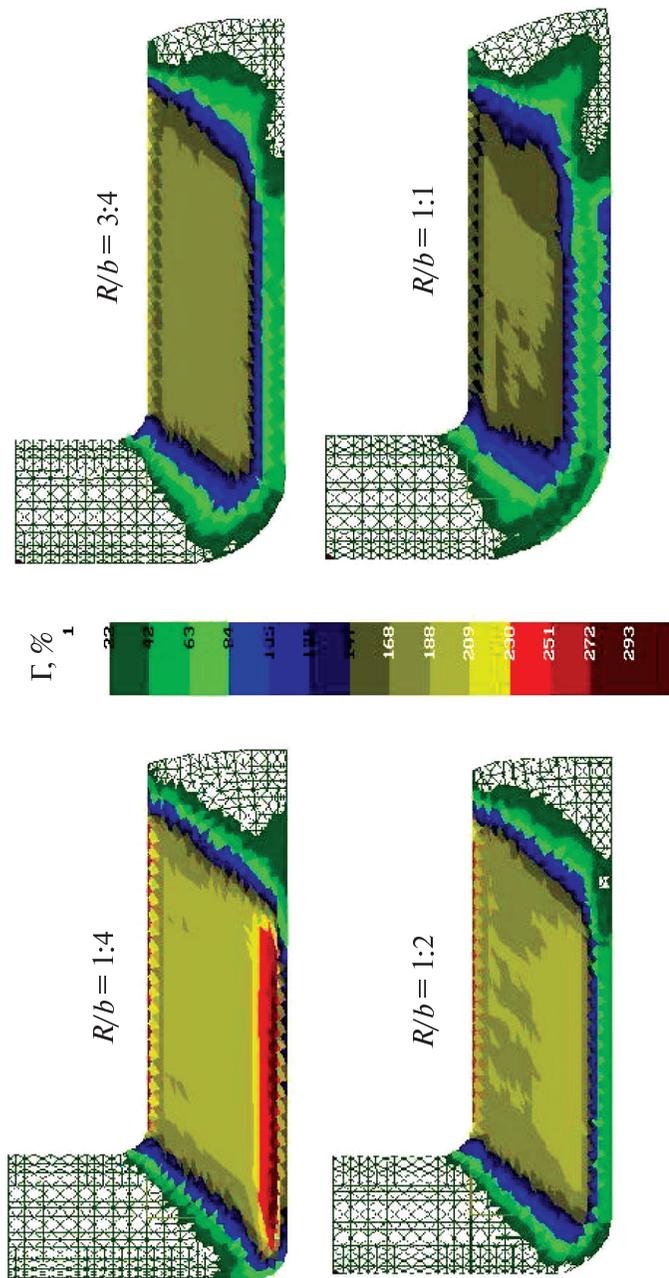


Рис. 6.13. Распределение интенсивности деформаций сдвига в продольной плоскости канала при $\Phi = 90^\circ$ для различных соотношений R/b .

на границе зоны. С увеличением R/b область замедленного течения исчезает. При приближении формы канала к радиальной ($R/b = 3:4, 1:1$) на внешнем радиусе сопряжения слои металла двигаются с большей скоростью по сравнению с остальными. В то же время на внутреннем радиусе скорость движения металла замедляется. Такое поведение объясняется существенной разницей в расстояниях, которые необходимо пройти соседним слоям металла. Необходимость поддержания постоянства секундного объема металла по сечению приводит к искажению первоначально равномерного поля скоростей и, следовательно, поля деформаций, в том числе упругих.

Поскольку при РКУ-прессовании деформированное состояние обеспечивается преимущественно за счет больших значений сдвиговых (смешанных) компонент тензора деформации, для его количественной оценки целесообразнее использовать инвариантную характеристику — интенсивность деформаций сдвига Γ .

Характер распределения интенсивности деформаций сдвига Γ в продольном сечении исследованных каналов представлен на рис. 6.13.

Если не брать в расчет приконтактные зоны, где есть влияние сил трения, при установившемся процессе прессования распределение интенсивности деформаций сдвига везде является неравномерным. Особенно сильно это проявляется при соотношениях $R/b = 1:4$ и $1:1$. В условиях противодействия происходит заполнение углового канала, сечение которого, являясь постоянным на прямолинейных участках, с уменьшением соотношения R/b значительно изменяется на участке поворота.

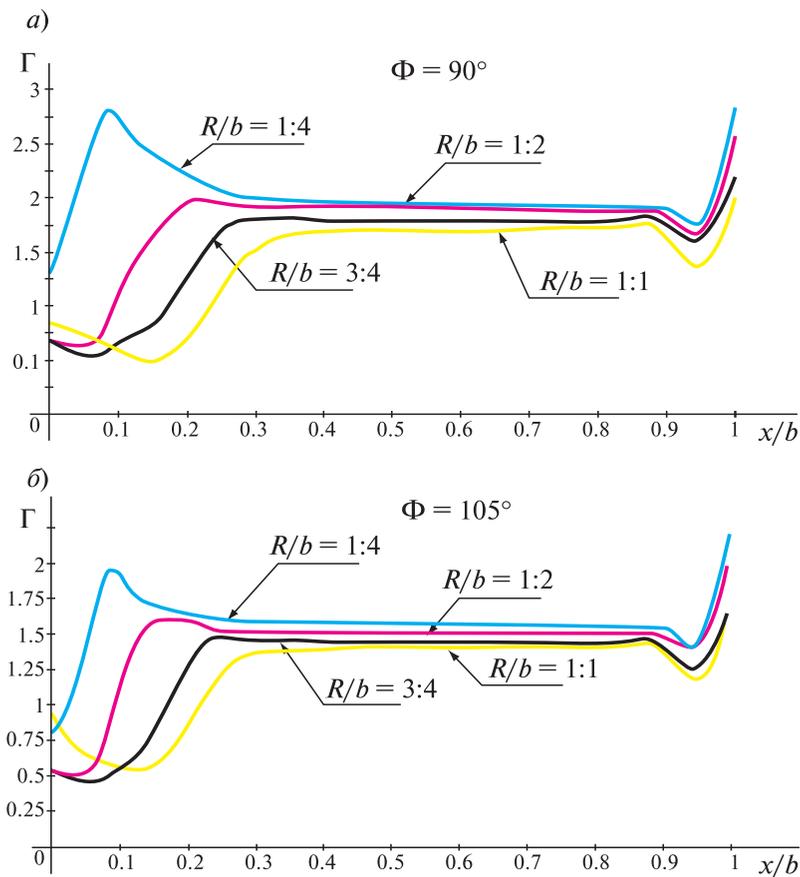
Аналогичные исследования влияния геометрических характеристик канала на распределение интенсивности деформаций сдвига, а также скоростей течения металла в продольной плоскости канала были проведены для углов $\Phi = 105^\circ$ и $\Phi = 120^\circ$.

6.1.1.3 Оценка неравномерности деформированного состояния

Распределения интенсивности деформаций сдвига, построенные для различных вариантов исполнения канала, выявили существующую неравномерность этой характеристики. В условиях ус-

тановившегося процесса РКУ-прессования характер неравномерности распределения величины Γ целесообразнее исследовать в поперечном сечении заготовки. На рис. 6.14 представлены распределения интенсивности деформаций сдвига по ширине поперечного сечения x/b заготовки для различных вариантов исполнения канала при установившемся процессе РКУ-прессования.

При угле $\Phi = 90^\circ$ интенсивность деформаций сдвига, найденная с позиций жесткопластического течения, должна быть в пределах $\Gamma = 1.75-2$ в зависимости от угла сопряжения прямолинейных участков канала Ψ . Средний уровень интенсивности сдвиговых деформаций на участках, удаленных от поверхностей канала, абсолютно точно соответствует значениям, полученным с позиций линий скольжения.



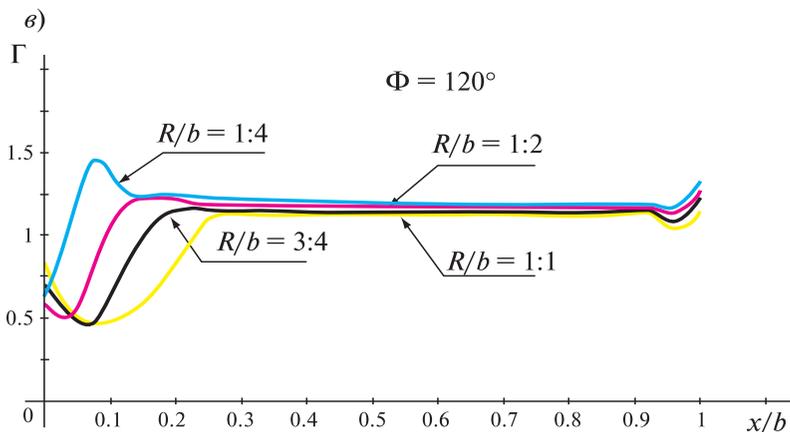


Рис. 6.14. Распределения интенсивности деформаций сдвига по поперечному сечению канала для всех вариантов расчета.

При $R/b = 1:1$, соответствующем радиальному каналу, интенсивность деформаций сдвига близка к нижней границе значений Γ . По мере уменьшения радиуса перехода средний уровень интенсивности сдвиговой деформации возрастает, протяженность прямолинейного участка (рис. 6.14, а) увеличивается. Наличие последнего указывает на существование в заготовке равномерного поля сдвиговых деформаций. Очевидно, чем меньше соотношение R/b , тем более равномерным является деформированное состояние материала. И, наоборот, при приближении формы канала к радиальной, эта равномерность уменьшается, общий уровень интенсивности сдвиговых деформаций снижается, а деформированное состояние становится более сложным.

При угле $\Phi = 105^\circ$ интенсивность деформаций сдвига, найденная с позиций жесткопластического течения, должна быть в пределах $\Gamma = 1.3-1.53$ в зависимости от угла сопряжения прямолинейных участков канала Ψ .

Средний уровень интенсивности сдвиговых деформаций на участках, удаленных от поверхностей канала, как и в случае прямоугольного канала, абсолютно точно соответствует значениям,

полученным с позиций линий скольжения. При $R/b = 1:1$, соответствующем радиальному каналу, интенсивность деформаций сдвига также близка к нижней границе значений Γ . По мере уменьшения радиуса перехода средний уровень интенсивности деформации возрастает, протяженность прямолинейного участка (рис. 6.14, б) увеличивается. Причем для данного угла прямолинейный участок больше, чем в прямоугольном канале, т. е. деформированное состояние заготовки в этом случае более равномерно.

При угле $\Phi = 120^\circ$ интенсивность деформаций сдвига, найденная с позиций жесткопластического течения, должна быть в пределах $\Gamma = 1.12-1.21$ в зависимости от угла сопряжения прямолинейных участков канала Ψ .

Средний уровень интенсивности сдвиговых деформаций на участках, удаленных от поверхностей канала, так же абсолютно точно соответствует теоретическим значениям. В радиальном канале интенсивность деформаций сдвига близка к нижней границе значений Γ . С уменьшением радиуса перехода, возрастает средний уровень интенсивности деформации (рис. 6.14, в). Влияние внешнего радиуса не столь значительно, как в предыдущих вариантах, и распределение характеризуется достаточно большой протяженностью прямолинейного участка. Это означает, что деформированное состояние заготовки еще более равномерно.

Для численной оценки неравномерности распределения сдвиговых деформаций по сечению заготовки был введен параметр q

$$q = \frac{\sum_{i=1}^n \sqrt{(\Gamma_{\text{ср}} - \Gamma_i)^2} p_i}{\Gamma_{\text{ср}} \cdot 100}, \quad (6.1)$$

где $\Gamma_{\text{ср}}$ — среднее значение интенсивности сдвиговых деформаций по сечению заготовки; Γ_i — значение интенсивности сдвиговых деформаций в i -й области заготовки, которое принадлежит данному уровню деформаций; p_i — доля соответствующей области. Когда деформация заготовки равномерна, параметр q равен нулю. С увеличением этого параметра поле деформаций становится менее равномерным. Разбивка заготовки на области производилась исходя из точности, принятой в методе конечных

элементов при расчете, которая составляла 5 %. В результате внутри каждой i -й области все значения отличаются не более чем на 10 %.

Данные расчета параметра неравномерности q для всех исследуемых вариантов исполнения канала сведены в табл. 6.4.

Таблица 6.4.

**Расчет параметра неравномерности распределения
сдвиговых деформаций**

Φ	R/b	$\psi, (^\circ)$	$\Gamma^{\text{теор}}$	$\Gamma_{\text{ср}}$	q
90°	1:4	18	1.841	2.033	0.074
	1:2	40.25	1.703	1.749	0.116
	3:4	65.48	1.606	1.549	0.202
	1:1	90	1.571	1.408	0.232
105°	1:4	16.25	1.453	1.560	0.059
	1:2	35.01	1.379	1.411	0.087
	3:4	55.24	1.327	1.263	0.199
	1:1	75	1.309	1.214	0.227
120°	1:4	13.76	1.114	1.181	0.058
	1:2	28.82	1.079	1.101	0.076
	3:4	44.54	1.055	1.052	0.124
	1:1	60	1.047	1.004	0.181

В таблице 6.4. также представлены значения интенсивности деформаций сдвига $\Gamma^{\text{теор}}$, полученные из аналитического решения. Как видно, эти данные хорошо согласуются с результатами расчета $\Gamma_{\text{ср}}$.

На рис. 6.15 в виде гистограммы представлены значения параметра неравномерности распределения сдвиговых деформаций для всех расчетных вариантов исполнения канала.

Из рассмотрения рис. 6.15 видно, что чем ближе канал по форме к радиальному, тем более неравномерным становится распределение сдвиговых деформаций в объеме заготовки. При увеличении угла пересечения каналов поле сдвиговых деформаций становится более равномерным.

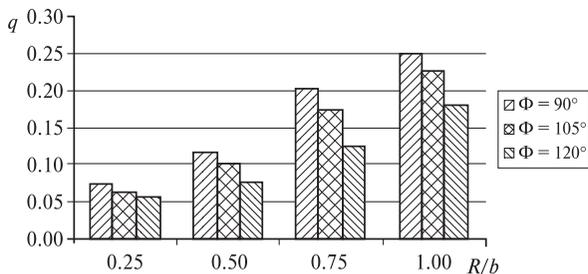


Рис. 6.15. Значения параметра неравномерности распределения интенсивности сдвиговых деформаций по поперечному сечению заготовки в зависимости от геометрических характеристик канала.

6.2 Влияние контактного трения

В условиях объемного напряженного состояния контактное трение может оказывать заметное влияние на напряженно-деформированное состояние металла, а также существенно изменять силовые параметры процесса.

Контактное трение приводит к возникновению неравномерности деформации или усиливает эту неравномерность, если последняя определяется самим характером осуществляемой операции [158]. Особенно велико это влияние в тех случаях, когда образуется область замедленного течения металла. Помимо того, что замедляется движение по поверхности инструмента, внутри обрабатываемого тела возникают растягивающие напряжения, которые в случае мало пластичного материала могут стать причиной нарушения сплошности материала.

В процессах обработки металла давлением используется понятие «кажущегося» коэффициента трения [159], который определяется из закона Кулона:

$$\mu = \frac{\tau}{\sigma}, \quad (6.2)$$

где τ — касательные напряжения, σ — нормальные напряжения, действующие на контактной поверхности. При увеличении нормального давления касательные напряжения на контакте приобретают максимально возможные значения, равные пределу теку-

чести материала на сдвиг $\tau = K/2$, здесь K — предел текучести при данных условиях обработки металла. Тогда определение величины μ осуществляется в соответствии с законом Прандтля.

В процессе РКУ-прессования контактное трение выполняет еще одну существенную функцию — оно создает противодействие, т. е. повышает гидростатическое давление, необходимое для формирования схемы простого сдвига. При его отсутствии возникает схема чистого сдвига.

Как известно, в процессах прессования довольно часто очаг деформации характеризуется сильной неоднородностью деформаций. Конечно-элементный анализ влияния геометрии канала при РКУ-прессовании показал, что очаг деформации крайне неоднороден и возможно образование областей замедленного течения материала. Очевидно, что наибольшее влияние контактного трения на напряженно-деформированное состояние заготовки будет оказываться именно в этих случаях.

Кроме того, распределение контактных напряжений вдоль стенок канала также характеризуется значительной неравномерностью. В таких условиях возможна реализация сразу всех видов трения: сухого, граничного и жидкостного [161]. На величину трения влияет достаточно большой ряд факторов, которые могут создавать различные условия трения во времени и на разных участках контактной поверхности.

В условиях проведения процесса РКУ-прессования по длине канала меняются и степень деформации, и скорость скольжения. Эти обстоятельства предопределяют возможность пользоваться лишь некоторой средней характеристикой трения, значение которой определяется из соотношения (6.8).

Контактное трение в конечном итоге преодолевается активной нагрузкой. Следовательно, оно увеличивает необходимое деформирующее усилие. Увеличение усилия может быть весьма заметным — до нескольких раз.

6.2.1 Установившаяся стадия процесса

Конечно-элементный анализ был выполнен для трех вариантов каналов с углами пересечения $\Phi = 90^\circ; 105^\circ; 120^\circ$. Ниже представлены результаты численного моделирования только для пря-

моугольного канала ($\Phi = 90^\circ$). Поскольку параметр неравномерности имел наименьшие значения при соотношении $R/b = 1:4$, то влияние контактного трения исследовалось только для этого случая. Значения характеристики трения на поверхности контакта стенок канала и материала принимались следующие: $\mu = 0; 0,1; 0,2; 0,25; 0,3$. Считается, что поворотная часть канала уже заполнена металлом.

Процесс деформирования прослежен за 35 этапов нагружения, на каждом из которых перемещение пуансона составляло 1 мм. При этом произошло заполнение выходной части канала металлом, и процесс вышел на установившийся (квазистационарный) режим.

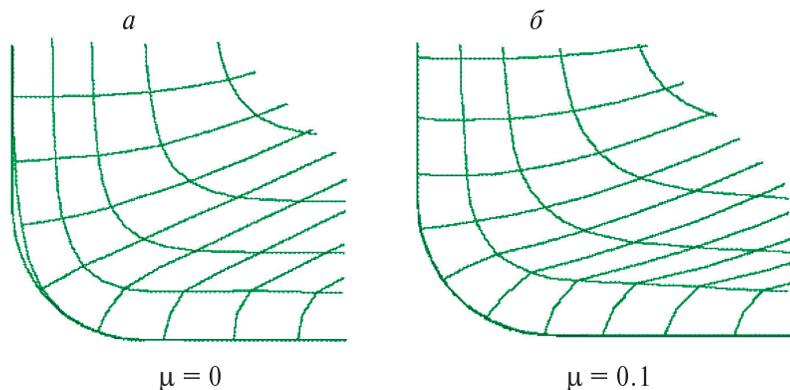


Рис. 6.16. Фрагменты сетки конечных элементов в угловой части канала для $\Phi = 90^\circ$.

В условиях отсутствия контактного трения металл не заполняет внешний угол канала (рис. 6.16, *a*) и сравнительно легко проходит поворот. При увеличении трения происходит вынужденное заполнение внешнего угла (рис. 6.16, *б*), что влечет за собой образование там зоны замедленного течения, равно как и с противоположной стороны (рис. 6.17). Причем с увеличением μ в очаге деформации происходит локализация областей замедленного течения металла с последующим смещением их от центра к краям заготовки.

Наибольшее влияние на характер течения металла оказывает застойная зона, образуемая со стороны внешнего радиуса.

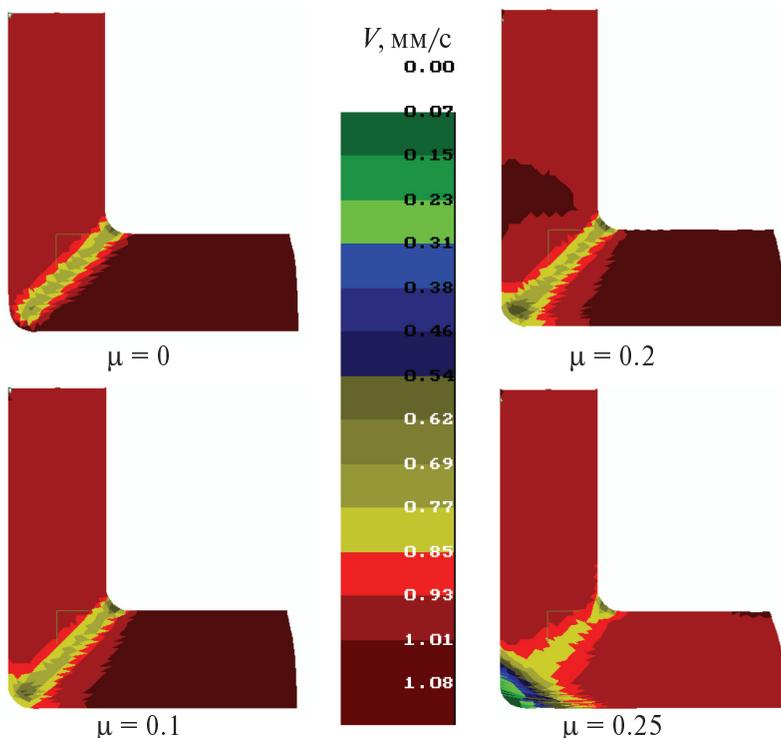


Рис. 6.17. Распределение скорости течения металла в продольной плоскости канала при $\Phi = 90^\circ$ для различных условий трения.

В результате внутри материала на границе с этой зоной, по мере увеличения контактного трения, возникает большая разность скоростей течения. В случае $\mu = 0.25$ значения скорости течения в застойной зоне и основного потока различаются на порядок. Эта причина приводит к возникновению неравномерности распределения сдвиговых деформаций в продольной плоскости канала (рис. 6.18). С увеличением внешнего трения интервал изменения скоростей на рис. 6.18 расширяется, указывая тем самым на растущую неоднородность приведенного параметра.

В угловом канале величина Γ достигает более 550 %. Крайне неоднородный характер течения металла в таких условиях может привести к нарушению сплошности образца. По этой причине для случая $\mu = 0.3$ расчет не проводился.

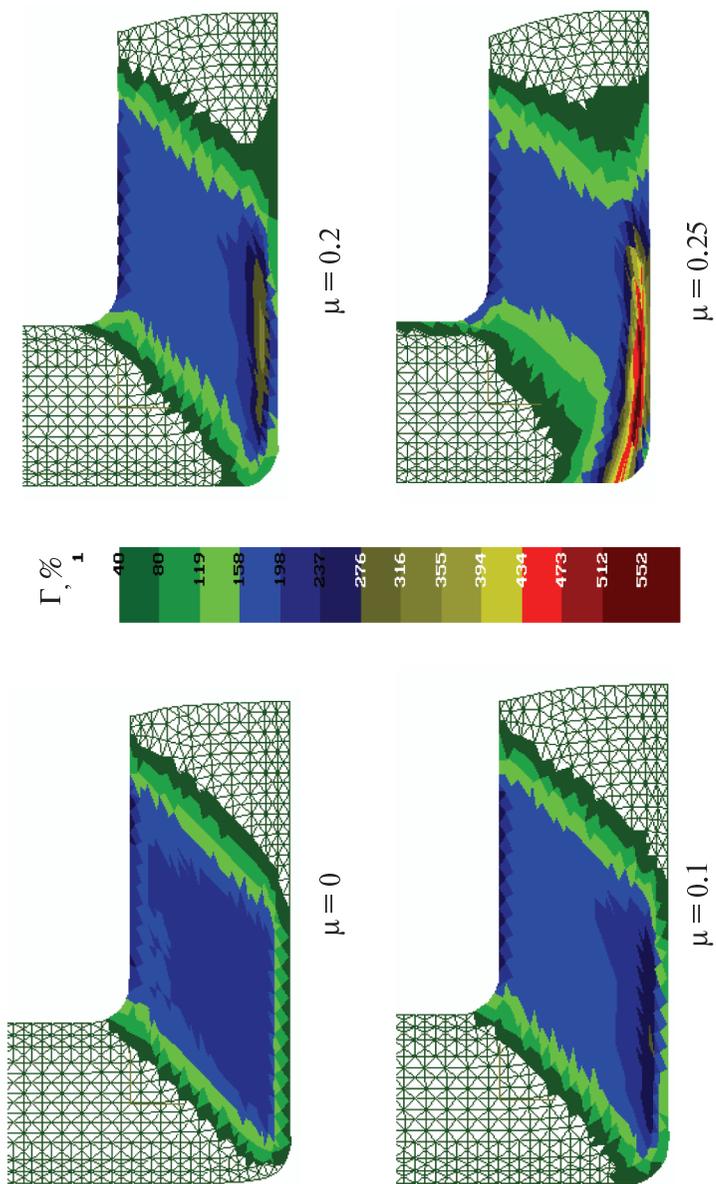


Рис. 6.18. Распределение интенсивности деформаций сдвига в продольной плоскости канала при $\Phi = 90^\circ$ для различных условий трения.

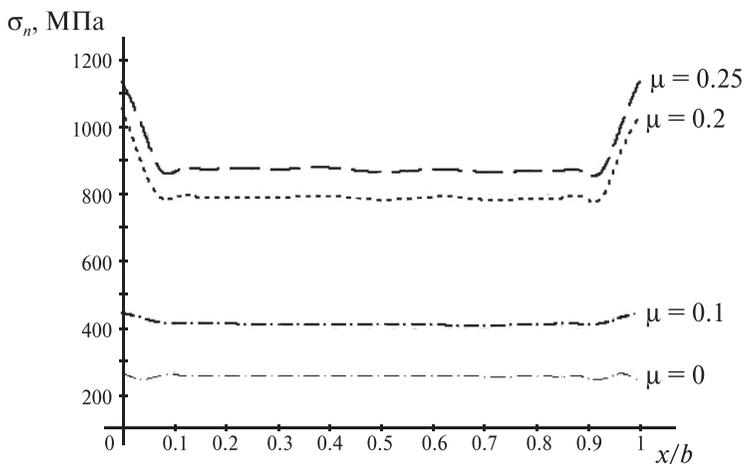


Рис. 6.19. Распределение напряжений под пуансоном в прямоугольном канале для разных условий контактного трения на стадии $\Delta h = 34$ мм.

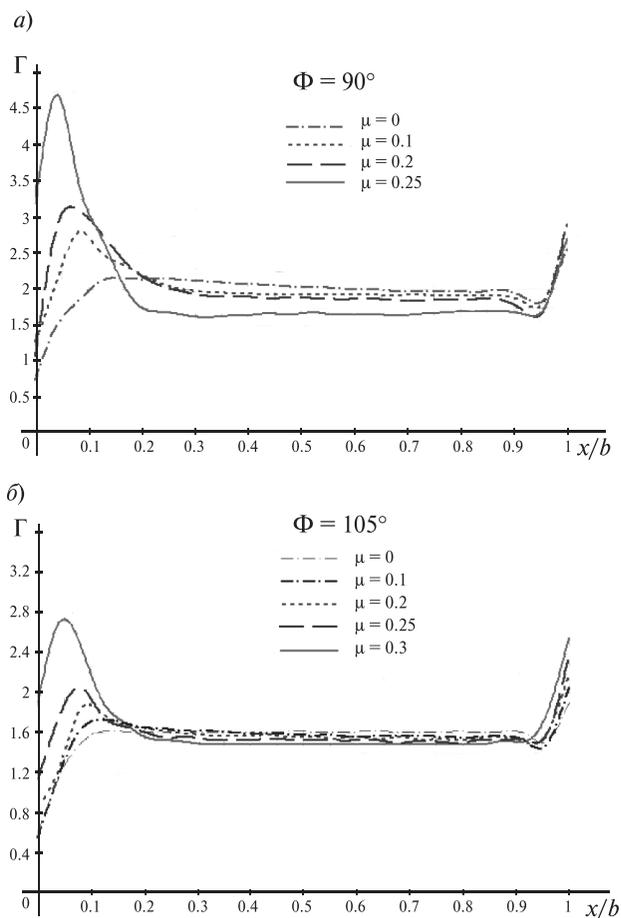
Вдоль внутренней стенки канала, где ранее был обнаружен эффект немонотонности деформации, возрастающие силы трения его только усиливают. В результате величина Γ также возрастает.

Для оценки влияния контактного трения на силовые характеристики процесса РКУ-прессования были построены распределения напряжений под пуансоном (рис. 6.19).

Из рассмотрения рис. 6.19 следует, что контактное трение способно в несколько раз повысить напряжения и соответственно усилие прессования. Суммарное увеличение усилия в исследуемом диапазоне варьирования характеристики трения составило 3.5 раза. Причем наибольший рост отмечается на интервале $\mu = 0.1 \div 0.2$, где усилие прессования возрастает в 2 раза. Дальнейшее увеличение внешнего трения не вызывает столь сильного повышения нагрузки. Также с ростом трения сильнее проявляются и краевые эффекты, где происходит контакт деформируемого материала со стенками канала.

6.2.2. Оценка неравномерности деформированного состояния

При различных условиях контактного трения в канале было отмечено возникновение неравномерного распределения величины интенсивности деформаций сдвига. По аналогии с исследованием влияния геометрии канала рассмотрим характер неравномерности распределения величины Γ в поперечном сечении канала. На рис. 6.20 представлены распределения интенсивности деформаций сдвига по поперечному сечению канала для различных углов пересечения и условий контактного трения.



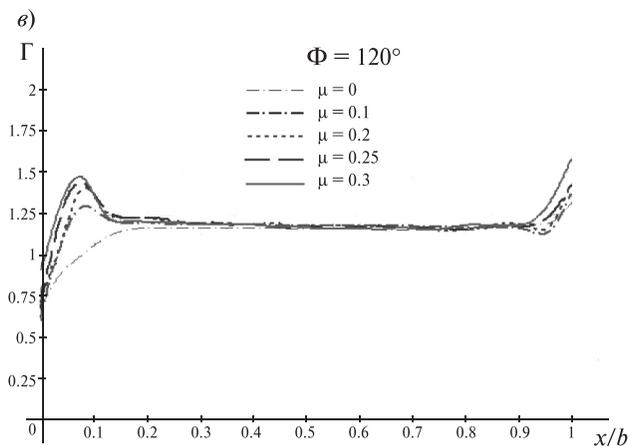


Рис. 6.20. Распределение интенсивности деформаций сдвига по поперечному сечению канала для различных углов пересечения и условий контактного трения.

Как было отмечено ранее, при отсутствии трения деформируемый материал не заполняет угловую часть канала и соответственно распределение интенсивности сдвиговых деформаций более равномерно по сечению. Об этом свидетельствует большая протяженность прямолинейного участка кривой. С увеличением трения угловая часть заполняется, и со стороны внешнего радиуса наблюдается усиление возмущения. При увеличении угла Φ это возмущение ослабевает. В то же время со стороны внутреннего радиуса наблюдается обратная картина: чем больше угол Φ , тем более заметно влияние контактного трения на неравномерность распределения интенсивности сдвиговых деформаций по сечению.

Для оценки этой неравномерности опять воспользуемся параметром q . Значения параметра неравномерности распределения интенсивности сдвиговых деформаций при различных условиях контактного трения для всех вариантов угла Φ представлены на рис. 6.21. Из рисунка видно, что наибольшее влияние контактное трение оказывает на процесс РКУ-прессования в случае пересечения каналов под углом 90° . При бóльших углах пересечения каналов это влияние не столь велико и составляет около 10 %.

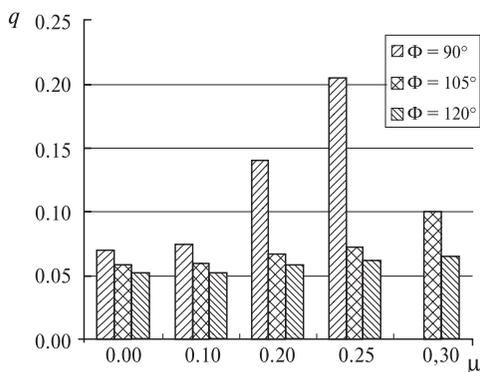


Рис. 6.21. Значения параметра неравномерности распределения интенсивности сдвиговых деформаций по поперечному сечению заготовки при различных условиях трения на контактной поверхности для различной геометрии канала.

6.2.3 Сравнительный анализ результатов численного моделирования

Численные исследования процесса РКУ-прессования были проведены во всем реальном диапазоне варьирования геометрических параметров канала для прессования и условий трения.

Неустановившаяся стадия процесса сопровождается формированием переднего конца заготовки. Чем больше угол пересечения прямолинейных частей канала, тем сильнее отклонение формы переднего конца от исходной.

На эпюрах контактных напряжений были выявлены две локальные области максимальных контактных нормальных напряжений и закономерности изменения этих максимумов в зависимости от угла поворота канала.

Для всех вариантов геометрии канала получены эпюры скоростей течения металла при установившемся процессе прессования. При этом характер эпюры скоростей течения определяется соотношением R/b . В геометрическом очаге деформации углового канала распределение скоростей по поперечному сечению близко к равномерному; в радиальном — скорость возрастает

тает от внутреннего угла к наружному. От угла поворота зависит лишь диапазон изменения скоростей: с уменьшением угла Φ градиент скоростей возрастает.

Чем ближе канал по форме к радиальному, тем более неравномерным становится распределение сдвиговых деформаций по поперечному сечению заготовки. При увеличении угла пересечения каналов поле сдвиговых деформаций становится более равномерным.

Зависимость усилия прессования от внешнего радиуса сопряжения носит противоположный характер. Величина усилия увеличивается с уменьшением угла пересечения каналов. Соотношение достигаемой интенсивности деформации и требуемого усилия прессования может быть критерием оптимизации процесса.

Чем больше трение, тем более неравномерной становится эпюра скоростей течения. Неравномерность распределения интенсивности деформаций с увеличением трения увеличивается в тем большей степени, чем меньше угол пересечения Φ . За счет повышения гидростатического давления происходит заполнение угла канала и растет усилие прессования. Чем меньше угол пересечения Φ , тем выше уровень напряжений под пуансоном и, как следствие, интенсивность роста прикладываемого усилия. Увеличение усилия в диапазоне варьирования характеристики трения $\mu = 0-0.3$ составило 3.5 раза.

6.3. Расчетно-экспериментальное исследование процесса РКУ-прессования

Численное моделирование, результаты которого проведены в предыдущем разделе, позволило проанализировать влияние геометрических параметров канала и контактного трения на кинематику процесса РКУ-прессования и напряженно-деформированное состояние материала в канале.

В ходе экспериментальных исследований предусматривалось:

- проанализировать кинематику течения реального материала в процессе РКУ-прессования с заданной геометрией канала с варьированием условий контактного трения;
- получить сведения о деформированном состоянии металла;
- измерить силовые параметры процесса.
- оценить структуру и свойства деформированного металла.

6.3.1 Инструмент для РКУ-прессования

На основании выводов, сделанных в предыдущей главе, был спроектирован и изготовлен составной инструмент для РКУ-прессования. Его общий вид представлен на рис. 6.22.

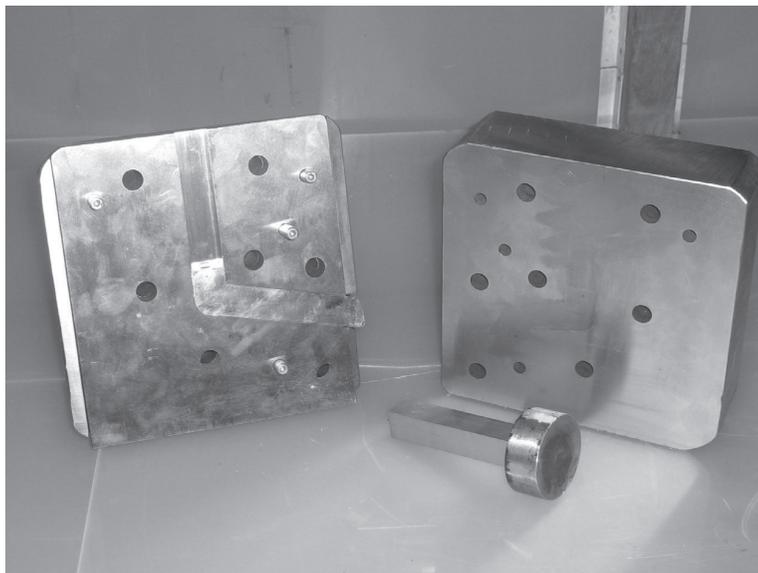


Рис. 6.22. Инструмент для РКУ-прессования.

Все составные части были выполнены из стали 40Х, и имели после термической обработки поверхностную твердость 48–50 НРС.

Канал имеет следующие геометрические характеристики: $20 \times 20 \times 100$ мм, угол пересечения входной и выходной частей $\Phi = 105^\circ$, угол поворота $\Psi = 35^\circ$, радиусы внутреннего и внешнего сопряжений равны 5 и 10 мм соответственно.

6.3.2 Материал для РКУ-прессования

В качестве деформируемого материала использовался первичный алюминий технической чистоты марки А7. Химический состав по ГОСТ 11069-74 приведен в табл. 6.5.

Таблица 6.5

Химический состав алюминия марки А7

Марка	Химический состав, %			
	Al	примеси, не более		
		Fe	Si	всего
А7	99.7	0.16	0.16	0.30

Литая алюминиевая чушка обрабатывалась со всех сторон так, чтобы можно было использовать материал только из центральной области слитка.

Механические характеристики материала: модуль нормальной упругости 70 000 МПа, коэффициент Пуассона 0.3. Зависимость предела текучести от степени деформации представлена в табл. 6.6.

Таблица 6.6.

Зависимость предела текучести алюминия марки А7 от степени деформации

Степень деформации ϵ , %	0	10	20	40	80	100
σ_T , МПа	24	44	50	70	84	87

Значения, приведенные в табл. 4.6, были получены по результатам механических испытаний образцов из алюминия марки А7 на осадку (до $\epsilon = 90$ %) и по справочным данным [160].

6.3.3 Анализ кинематики течения материала в канале**Экспериментальные исследования влияния различных смазок на кинематику течения металла при РКУ-прессовании****Экспериментальные исследования**

Конечно-элементный анализ процесса РКУ-прессования для различных условий трения на контактной поверхности продемонстрировал (см. раздел 5.2), насколько велика роль этого фактора в этом процессе. Там же была показана высокая неравномерность распределения контактных напряжений вдоль стенок канала, что предопределяет тяжелые условия работы смазки.

Поэтому при проведении эксперимента использовались смазочные материалы на различной основе: жидкого растительного жира (смазка № 1); солей высших жирных кислот (смазка № 2); загущенных нефтяных масел (смазки № 3, 4, 5); твердого животного жира (смазки № 6, 7). В качестве наполнителей выступали графит и стеарат цинка.

Поскольку при практической реализации РКУ-прессования образцы последовательно помещаются в вертикальную часть канала, процесс можно считать непрерывным (последовательным). Для исследования последовательного РКУ-прессования были изготовлены образцы с размерами 20×20×55 мм. Процесс прессования осуществлялся на установке ПСУ-50.

Предварительные эксперименты показали, что использование смазок на основе жидких растительных жиров, а также солей высших жирных кислот не позволяет удовлетворительно проводить процесс РКУ-прессования. Поэтому дальнейшие исследования проводились с использованием смазочных материалов на основе загущенных нефтяных масел и твердого животного жира. Смазки № 4, 5, 7 содержали наполнитель.

Последовательное прессование проводили в следующем порядке: первый хорошо смазанный образец помещался в вертикальный канал; осуществляли неполное прессование так, чтобы небольшое количество металла оставалось во входном канале; далее в вертикальный канал помещался следующий образец. При замене смазки инструмент полностью разбирался и тщательно очищался от следов предыдущего смазочного материала.

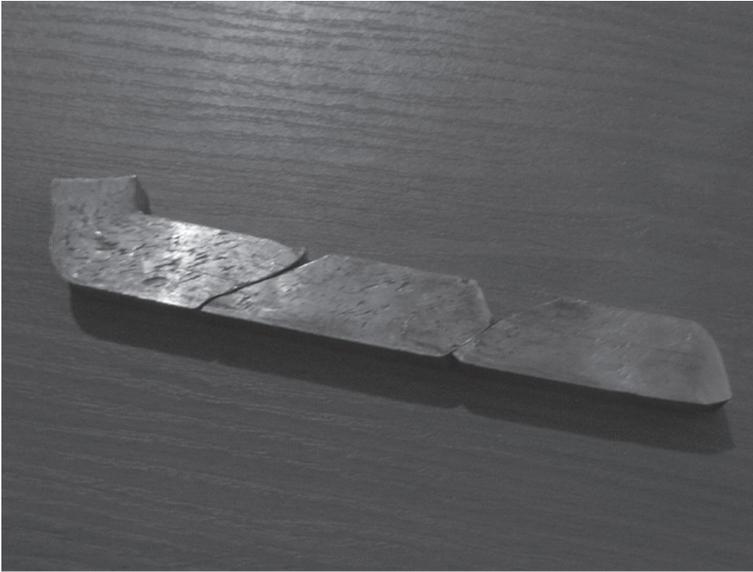
Результаты эксперимента представлены в таблице 6.7. а форма получаемых образцов на рис. 6.23.

Таблица 6.7

**Значения прикладываемого усилия при РКУ-прессовании
в зависимости от смазки**

Смазка	Прикладываемое усилие P , тс	
	1-й образец	2-й образец
Смазка № 3	5.8	7.2
Смазка № 4	4.8	6.0
Смазка №5	5.2	6.5
Смазка №6	4.6	5.8
Смазка №7	5.2	6.5

a)

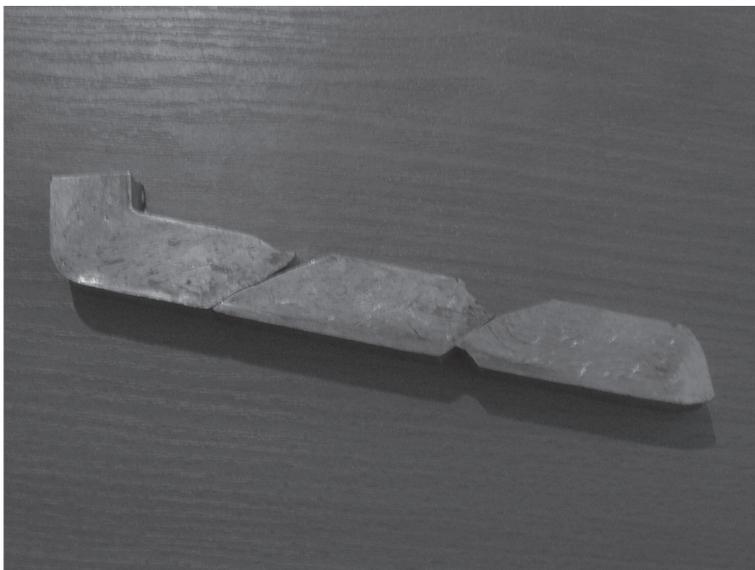


б)



Рис. 6.23. Форма образцов после непрерывного РКУ-прессования при различных типах смазки:
a — смазка № 3; *б* — смазка № 4

6)



2)



д)

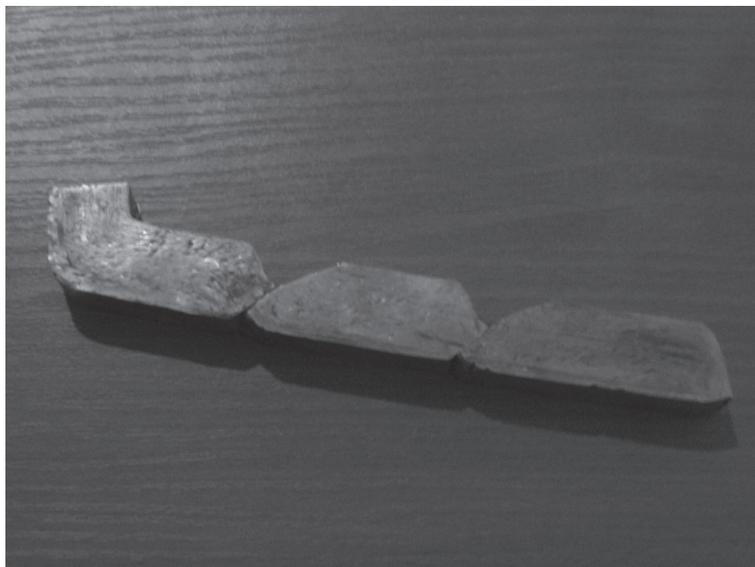


Рис. 6.23. Форма образцов после непрерывного РКУ-прессования при различных типах смазки:
в — смазка № 5; г — смазка № 6; д — смазка № 7.

В зависимости от используемой смазки меняется величина прикладываемого усилия. Чем меньше контактное трение, которое создает смазка в канале, тем меньше необходимое усилие для осуществления процесса. При деформировании последующего образца усилие сначала уменьшается скачкообразно (величина падения зависит от используемой смазки), а потом повышается из-за создания противодействия со стороны предыдущего образца. При этом чем меньше контактное трение, тем меньше величина противодействия.

Из рассмотрения рис. 6.23 следует, что от используемой смазки зависит и формирование поверхностей контакта (форма переднего и заднего концов) между соседними образцами. Небольшой зоне контакта соседних образцов (рис. 6.23,г) отвечает минимальное значение усилия прессования. В условиях небольшого трения предыдущий образец практически не препятствует формированию переднего конца у последующего. Идет свободный разворот об-

разца в канале. Этим объясняется падение нагрузки (до 3.2тс). С увеличением контактного трения поверхность соприкосновения соседних образцов становится больше (рис. 6.23, в), и следующий образец вынужден выталкивать своего предшественника из выходного канала. Формирование поверхности контакта идет согласно направлению линий течения материала. В результате значение прикладываемого усилия возрастает, а его промежуточное падение незначительно.

Согласно данным, приведенным в табл. 6.7, наименьшая величина усилия прессования достигается в случае использования смазки № 6. Именно с этой смазкой осуществлялся второй проход РКУ-прессования алюминиевых образцов. Маршрут прессования был выбран V_C , который, согласно литературным данным, является наиболее эффективным для алюминия и его сплавов. Методика проведения эксперимента соответствовала первому проходу. При этом на процессе РКУ-прессования никак не отразился тот факт, что форма переднего и заднего конца образца была не плоской. На начальных этапах деформирования образца на втором проходе происходит осадка переднего и заднего конца до создания полного контакта между образцами, лишь затем происходит прессование.

Численное моделирование

Для сравнения ниже представлены результаты численного моделирования процесса РКУ-прессования алюминиевых образцов марки А7 за один проход.

На рис. 6.24 показана форма переднего конца, которую приобретает первая заготовка в результате РКУ-прессования по данным численного моделирования (рис. 6.24, а) и эксперимента (рис. 6.24, б).

Для моделирования процесса последовательного РКУ-прессования во входной канал помещалось два образца и прослеживалось их движение через поворотную часть. Для решения контактной задачи между образцами задавался слой элементов (см. затемненный слой на рис. 6.25) со свойствами, соответствующими свойствам смазки.

Геометрические характеристики канала соответствовали экспериментальным. Для учета влияния сил контактного трения

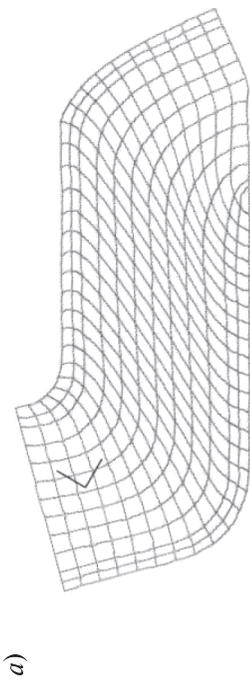


Рис. 6.24. Форма переднего конца заготовки:
a — результат численного моделирования;
б — результат эксперимента.

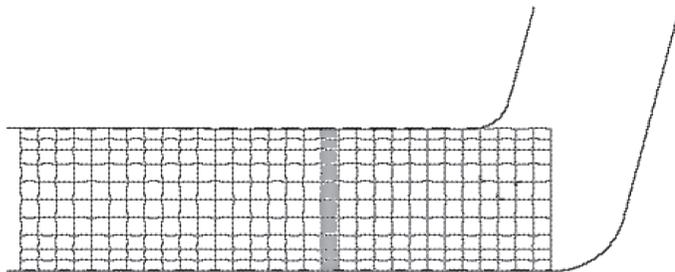


Рис. 6.25. Исходное
положение заготовок
в канале.

на пластическое течение образцов внутри канала были рассмотрены два случая. Условия трения (μ) на поверхности контакта материала со стенками канала для первого случая соответствовали 0,15, а для второго — 0,3.

Процесс прессования был прослежен за 60 этапов нагружения, на каждом из которых перемещение пуансона составляло 1 мм.

На рис. 6.26 показано положение заготовок в канале на завершающей стадии процесса. К этому моменту в обоих случаях

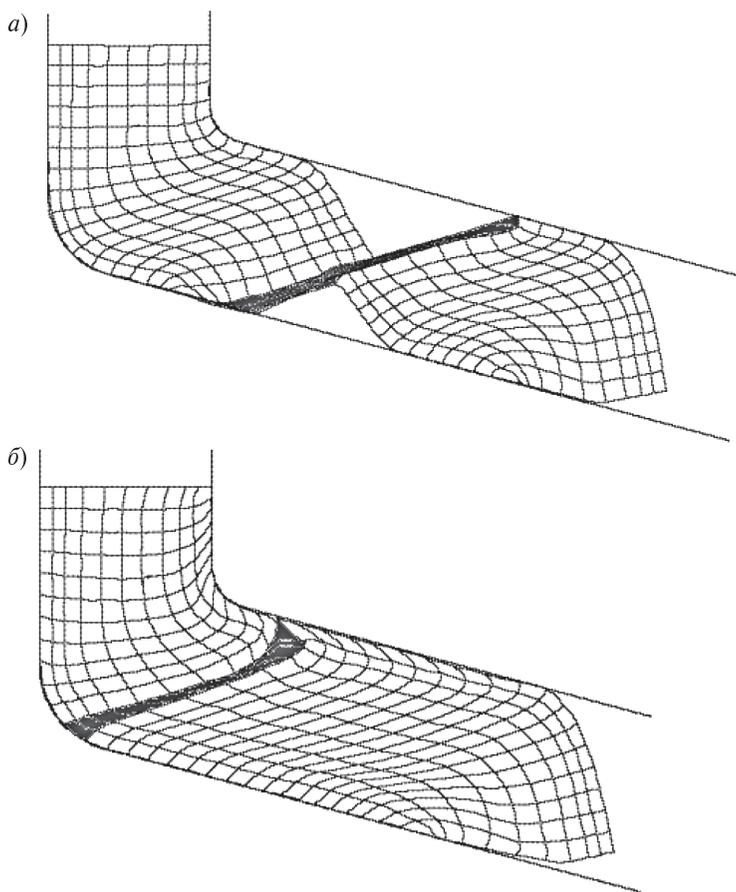


Рис. 6.26. Положение заготовок в канале ($\Delta h = 60$ мм):
 $a - \mu = 0.15$; $б - \mu = 0.3$

завершилось формирование как переднего и заднего концов первого образца, так и переднего конца второго образца.

Нетрудно видеть, что результаты численного моделирования процесса непрерывного РКУ-прессования при различных условиях трения в канале практически полностью соответствуют экспериментальным данным.

6.3.4 Энергосиловые параметры

Одной из основных энергосиловых характеристик процесса РКУ-прессования является величина усилия деформирования. Она зависит как от свойств деформируемого материала, так и от возникающих в канале сил трения. Разные типы смазок позволили оценить величину развиваемого усилия пресса в процессе РКУ-прессования алюминиевых заготовок. В зависимости от используемой смазки значение прикладываемого усилия изменяется в несколько раз: от 4.6 тс (смазка №6), до 12 тс (смазка №1). При этом отмечается изменение направления течения деформируемого материала.

Также на величину прикладываемого усилия оказывает влияние наличие в выходной части канала предыдущего образца. Силы трения, обусловленные упругой деформацией материала заготовки, создают противодействие в канале, повышая тем самым прикладываемое усилие.

Для оценки влияния условий контактного трения на величину прикладываемого усилия было проведено компьютерное моделирование процесса РКУ-прессования алюминия марки А7 с при различных значениях характеристики трения: $\mu = 0; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2; 0.25$. Окончание расчета соответствовало выходу процесса на установившуюся стадию.

Для сопоставления результатов расчета с экспериментальными данными необходимо найти зависимость между значением усилия прессования, полученным из численного решения, и значением характеристики трения. Далее, нанести на эту зависимость значения усилия прессования, полученные в ходе экспериментальных исследований, и определить условия трения, которые создаются в канале при использовании соответствующего смазочного материала.

Согласно теории прессования [155], полное усилие прессы, необходимое для осуществления деформации состоит:

— из усилия R_M , необходимого для осуществления деформации без учета внешнего трения, т. е. для преодоления сопротивления металла деформации;

— усилия T_{Π} , необходимого для преодоления сил трения, возникающих на боковой поверхности инструмента.

Таким образом:

$$P = R_M + T_{\Pi}. \quad (6.3)$$

Поскольку математическое моделирование процесса РКУ-прессования основывается на модели плоского деформированного состояния, в расчете учитывается влияние трения только на двух стенках канала: верхней и нижней. Это значит, что составляющая полного усилия T_{Π} должна быть увеличена с учетом сил трения, возникающих на боковых стенках канала.

В результате суммарное усилие, необходимое для преодоления сил трения в канале при РКУ-прессовании может быть записано в следующем виде:

$$T_{\Pi} = \mu \int_{(s)} \sigma_n^{B.C.} ds + \mu \int_{(s)} \sigma_n^{H.C.} ds + 2\mu \int_{(s)} \sigma_z ds, \quad (6.4)$$

где $\sigma_n^{B.C.}$ — нормальные контактные напряжения, действующие вдоль верхней стенки канала; $\sigma_n^{H.C.}$ — нормальные контактные напряжения, действующие вдоль нижней стенки канала; σ_z — напряжения, перпендикулярные боковой стенке канала.

Для упрощения записи введем следующие обозначения:

$$T_B = \mu \int_{(s)} \sigma_n^{B.C.} ds, \quad (6.5)$$

$$T_H = \mu \int_{(s)} \sigma_n^{H.C.} ds, \quad (6.6)$$

$$T_{\text{бок}} = \mu \int_{(s)} \sigma_z ds. \quad (6.7)$$

где T_B , T_H , $T_{\text{бок}}$ — усилия, необходимые для преодоления сил трения, действующих вдоль верхней, нижней и боковой стенки ка-

нала соответственно. Тогда для полного усилия прессования можно записать:

$$P = R_M + T_B + T_H + 2T_{\text{бок}}. \quad (6.8)$$

Данные результатов расчета полного усилия прессования и его составляющих по формулам (6.5–6.8) для различных значений характеристики трения сведены в табл. 6.8.

Таблица 6.8

Результаты расчета полного усилия прессования для различных условий трения

Характеристика трения, μ	R_M , тс	T_B , тс	T_H , тс	$T_{\text{бок}}$, тс	P , тс
0	1.78	0	0	0	1.78
0.05	1.78	0.27	0.30	0.09	2.53
0.1	1.78	0.42	0.91	0.17	3.45
0.15	1.78	0.75	1.45	0.25	4.48
0.2	1.78	1.21	1.83	0.45	5.72
0.25	1.78	1.51	2.14	0.74	6.91

По данным табл. 6.8 была построена зависимость полного усилия прессования от значения параметра трения (рис. 6.27). С помощью программы Advanced Grapher, был проведен регрессионный анализ, который показал, что данная зависимость может быть аппроксимирована полиномом второй степени:

$$F(x) = ax^2 + bx + c,$$

где $a = 24,86$; $b = 14,5$; $c = 1,76$. Коэффициент корреляции $r^2 = 0,9996$; среднеквадратичное отклонение $D = 0,034$. $F(0) = 1,76$, что практически совпадает со значением усилия R_M . При прессовании со смазкой №1 усилие достигало 12 тс.

Согласно параболической аппроксимации значение характеристики трения при этом равно 0.41, что соответствует сухому трению.

С помощью построенной зависимости определили условия трения, которые достигаются в канале при использовании различных смазок. Из рис. 6.27 видно, что значения характеристики трения, в зависимости от используемой смазки, лежат в диапазоне $0,15 < \mu < 0,21$.

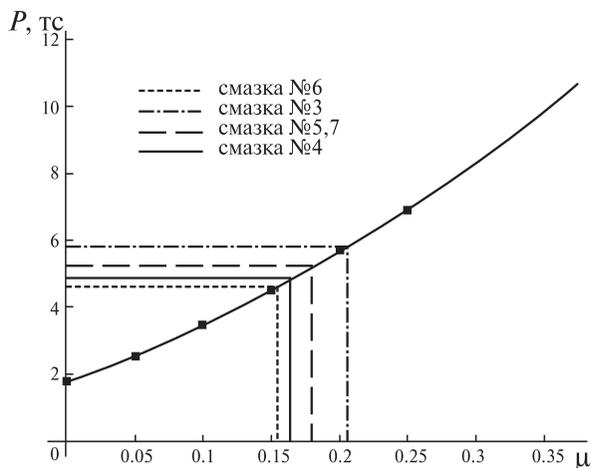


Рис. 6.27. Зависимость полного усилия прессования от характеристики трения

6.3.5 Анализ деформированного состояния. Экспериментальные исследования деформированного состояния металла при РКУ-прессовании

Экспериментальные исследования

Для экспериментального исследования характера течения металла в процессе прессования использовался метод координатной сетки [156]. Алюминиевые образцы состояли из двух половинок с размерами $10 \times 20 \times 65$ мм (рис. 6.28).

На внутренней стороне каждой половинки лазерным маркером была нанесена сетка. В двух крайних слоях размер ячейки составлял 1×2 мм, в остальной части образца 2×2 мм. Таким образом, экспериментальная сетка полностью соответствовала сетке конечных элементов, используемой при моделировании процесса РКУ-прессования алюминия марки А7. Нанесение проводилось в два прохода — для увеличения глубины реза. Такая операция облегчает дальнейшую расшифровку деформированной сетки. Плоскость соприкосновения обеих половинок покры-

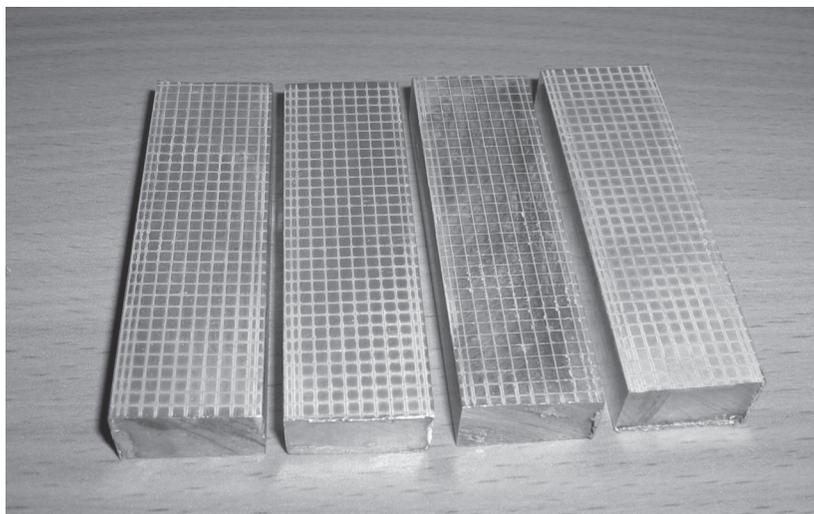


Рис. 6.28. Внешний вид образцов с нанесенной сеткой.

вали лаком для предохранения их от сваривания в процессе прессования.

Эксперимент проводился по следующей схеме. Сначала в канал помещался хорошо смазанный целый образец; осуществляли неполное прессование так, чтобы небольшое количество металла оставалось во входном канале; далее в вертикальный канал помещался второй образец, состоящий из двух половинок так, чтобы ориентация их плоскости разреза была в продольной плоскости канала. После проведения неполного прессования инструмент разбирался, и образцы извлекались из канала. При замене смазки инструмент полностью разбирался и тщательно очищался от следов смазочного материала.

Характер течения металла в процессе деформирования был исследован для смазок № 3-7. На рис. 6.29 представлены образцы с деформированной сеткой, полученные РКУ-прессованием с различными смазками.

Для определения координат узлов, лежащих на пересечении линий деформированной сетки, она переводилась в электронный вид и обрабатывалась с помощью чертежно-конструкторского редактора Компас-график.

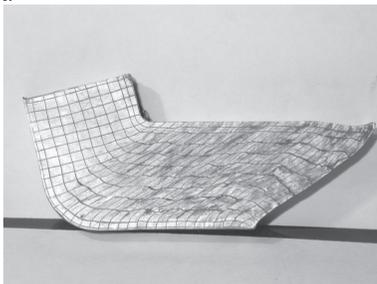
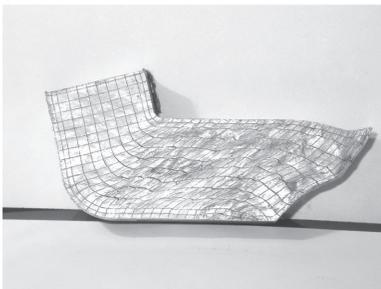
a*б**в**г**д*

Рис. 6.29. Внешний вид образцов с деформированной сеткой, полученных РКУ-прессованием с различными смазками:
a — смазка № 3; *б* — смазка № 4; *в* — смазка № 5;
г — смазка № 6; *д* — смазка № 7.

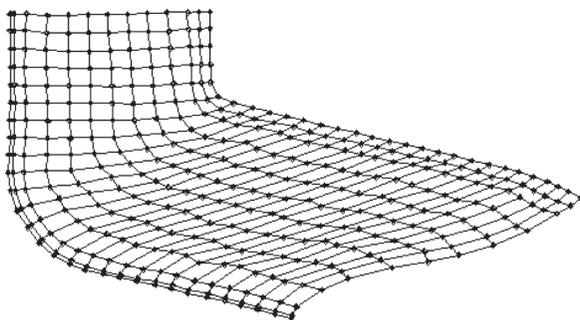


Рис. 6.30. Экспериментальная сетка конечных элементов.
Смазка № 3.

По полученным координатам узлов формировалась экспериментальная сетка конечных элементов (рис. 6.30). Ее дальнейшая обработка производилась по методике, принятой в МКЭ с использованием функций формы. Каждый элемент этой сетки является четырехугольником, количество узловых точек которого равно 4.

При помощи специальной программы проводились вычисления значений интенсивности сдвиговых деформаций для каждой экспериментальной сетки конечных элементов. Вычисленные в узлах сформированных конечных элементов значения компонент деформации далее усреднялись по четырем элементам, сходящимся в узле.

По этим данным были построены области равных уровней накопленной интенсивности деформаций сдвига. Далее, были определены значения величины Γ в поперечном сечении заготовки и сопоставлены с аналогичными значениями, полученными по результатам численного моделирования процесса РКУ-прессования алюминия марки А7 при соответствующих условиях трения и геометрии канала (рис. 6.31).

Из рассмотрения рис. 6.31 следует, что результаты численного моделирования хорошо согласуются с экспериментом. Исключение составляет область около внутреннего радиуса. Различный характер распределения обусловлен отмеченной ранее немонотонностью де-

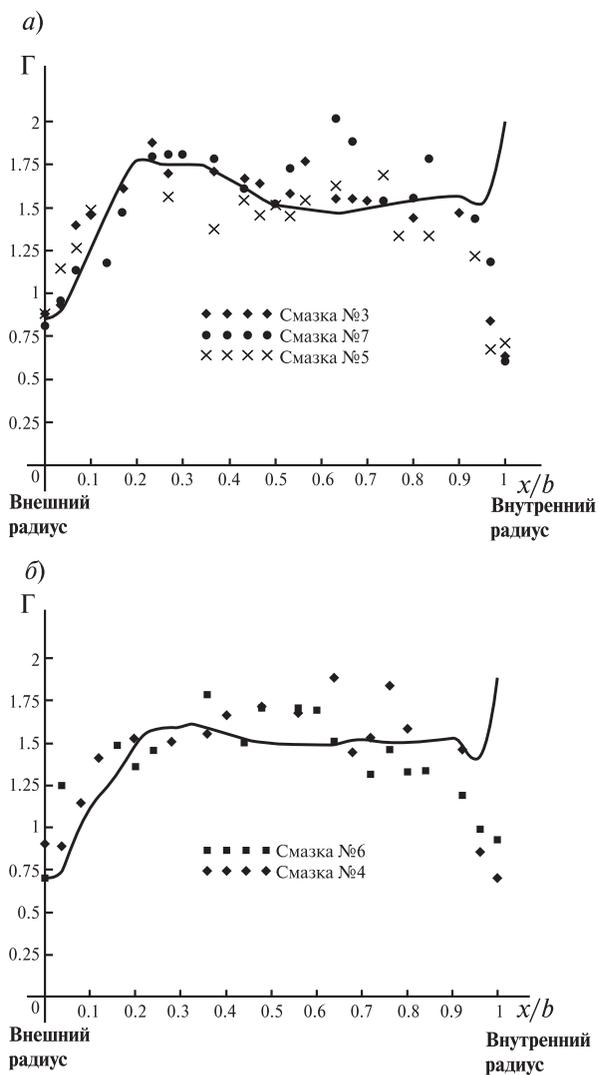


Рис. 6.31. Распределение интенсивности сдвиговых деформаций по ширине образца при $\mu = 0.15$ (а), $\mu = 0.2$ (б).

формации на внутренней стенке канала. В ходе численного моделирования процесса происходит накопление величины Γ , в то время как метод сеток позволяет определить только ее текущее значение.

6.3.6 Исследование структуры и свойств металла после РКУ-прессования

Металлографический анализ

Исследование микроструктуры проводилось на алюминиевых образцах, подвергнутых РКУ-прессованию в один проход. Практический интерес представляет структура, которая формируется при установившемся процессе РКУ-прессования. Чтобы выявить влияние отмеченной ранее неравномерности распределения деформаций на структуру металла, образцы для металлографического анализа вырезались из разных частей деформированной заготовки. Для определения балла зерна были изготовлены «поперечные» шлифы из верхней, средней и нижней частей образца, как показано на рис. 6.32. Фотографии микроструктуры, которые отвечают

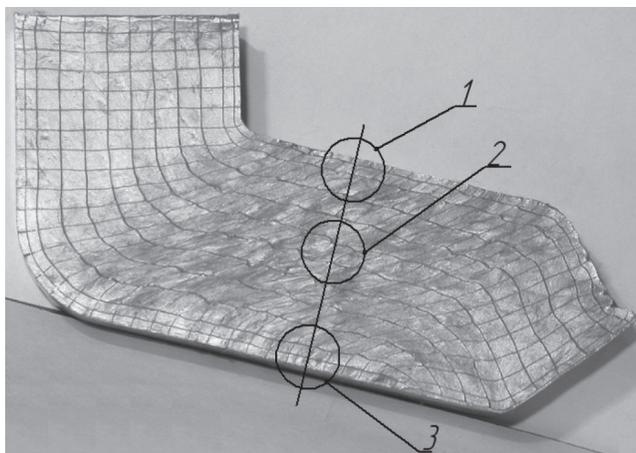


Рис. 6.32. Области, для которых проводился металлографический анализ: 1 — верхний край; 2 — середина; 3 — нижний край.

каждой области, представленные на рис. 6.33, были получены на микроскопе *Neophot 32*. Для сравнения, там же представлена фотография исходной структуры алюминия марки А7. Количественная оценка балла зерна проводилась с использованием программы анализа изображений ВидеоТест «*Мастер-структура 4.0*».

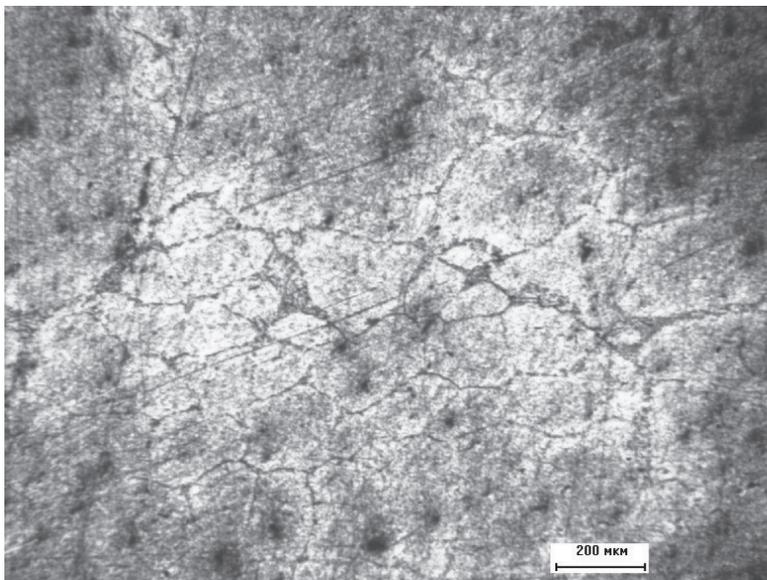
По данным металлографических исследований исходная структура характеризовалась размером зерна $\sim 150 \div 180$ мкм (рис. 6.33, *а*). После РКУ-прессования (один проход) в средней части образцов преобладают зерна с размером $\sim 60 \div 80$ мкм (рис. 6.33, *б*). При смещении к нижнему краю в сторону внешнего радиуса размер зерен составляет $\sim 120 \div 140$ мкм (рис. 6.33, *с*). Разница между величинами накопленной интенсивности деформаций сдвига, согласно рис. 6.32, для середины и нижнего края образца достигает 20 %. Если двигаться в сторону внутреннего радиуса, то преобладают более мелкие зерна с размерами $\sim 50 \div 70$ мкм (рис. 6.33, *д*). Анализ структуры деформированных образцов показал, что измельчение зерна в поперечном сечении образца полностью согласуется с характером распределения накопленной интенсивности деформаций сдвига.

На рис. 6.34 представлена панорамная фотография микроструктуры нижнего края образца, полученная путем совмещения нескольких снимков. Этот прием позволяет проследить, как происходит уменьшение размера зерен при смещении от края образца к его средней части.

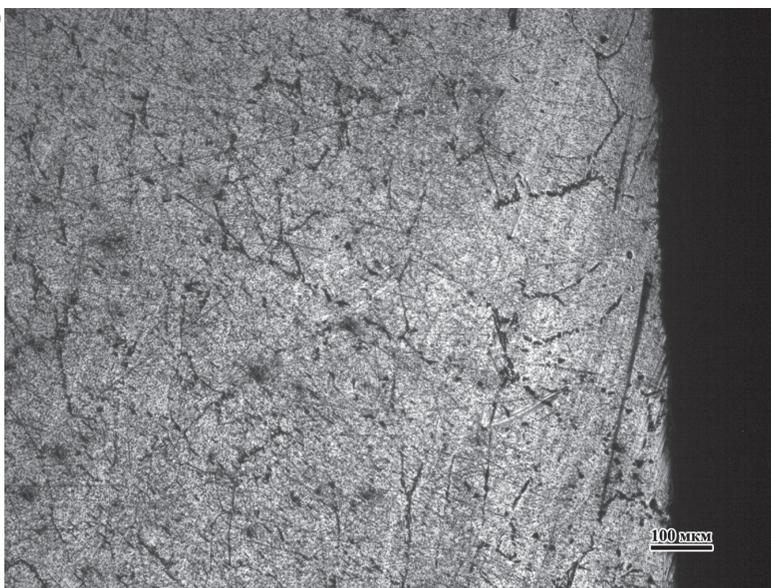
Механические испытания

При выборе вида механических испытаний для продеформированных образцов необходимо было учитывать их размеры. После обрезания переднего и заднего концов стало ясно, что в данной ситуации для определения прочностных характеристик материала при больших пластических деформациях образцы возможно подвергнуть испытаниям только на сжатие. Для проведения механических испытаний были изготовлены цилиндрические образцы с соотношением $h_0/d_0 = 1.5$. Известно, что при испытаниях на сжатие сопротивление металла деформации сильно зависит от этого соотношения. Чем меньше это отношение, тем больше сопротивление деформации. Иначе говоря, при одном и том же относительном сжатии сопротивление деформации P/F_0 тем выше, чем короче образец. Указанная зависимость наиболее сильно проявляется при отношении $h_0/d_0 \leq 2$, а при более высоких значениях — постепенно исчезает.

a)



б)



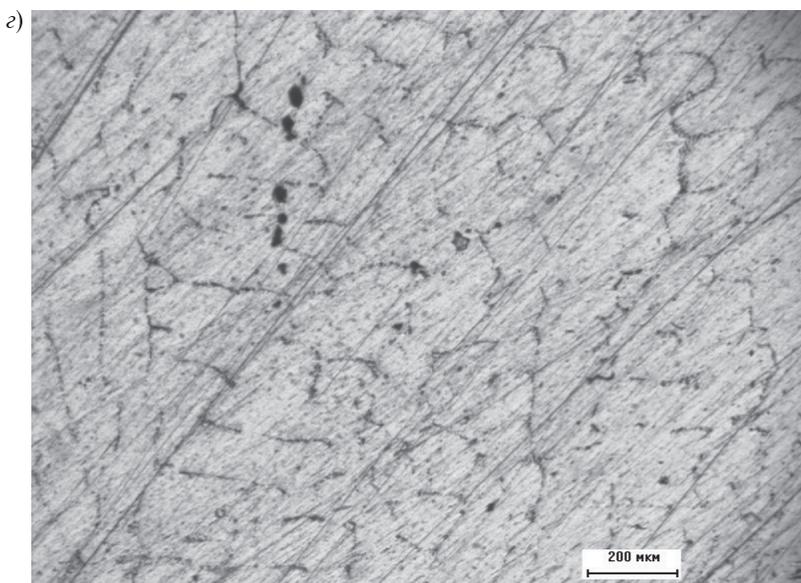
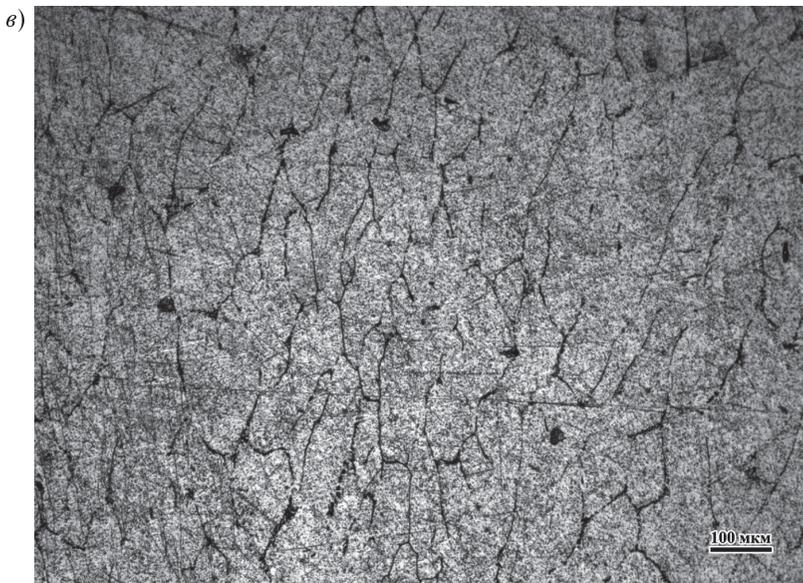


Рис. 6.33. Фотографии микроструктуры различных областей образца в поперечном направлении: *a* — исходное состояние; *б* — верхний край; *в* — середина; *г* — нижний край.

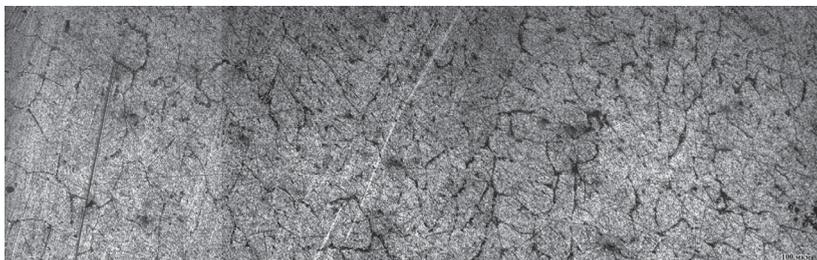


Рис. 6.34. Панорамная фотография микроструктуры нижнего края образца.

Для определения прочностных характеристик при больших деформациях использовались алюминиевые образцы марки А7: в исходном состоянии и подвергнутые РКУ-прессованию в 1 и 2 прохода соответственно. Испытания проводились на разрывной машине FPZ-100/1 фирмы «Нескерт». Полученная зависимость истинных напряжений от величины деформации представлена на рис. 6.35.

Из рис. 6.35 видно, что в процессе РКУ-прессования происходит увеличение прочностных характеристик материала. При этом деформационная чувствительность алюминия падает. После второго прохода на стадии пластического течения упрочнение металла практически отсутствует.

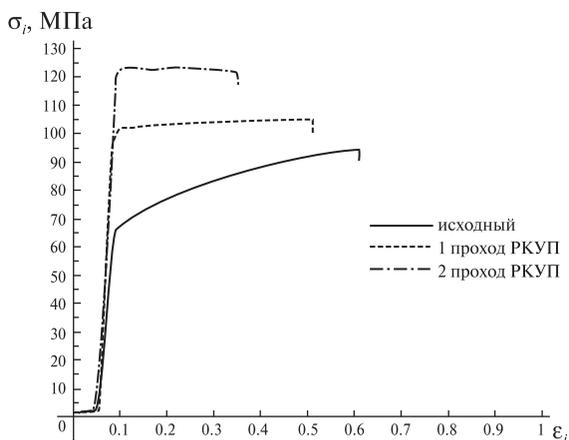


Рис. 6.35. Кривые «истинные напряжения — деформации» испытаний алюминиевых образцов марки А7 при комнатной температуре на сжатие.

Глава 7

ВЕРОЯТНОСТНЫЕ РЕОЛОГИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ РЕОЛОГИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ

7.1. Построение определяющих уравнений для процессов пластического деформирования

В основу современной механико-математической теории деформируемых тел заложены понятия и методы механики сплошных сред (МСС). МСС отвлекается от такого важного фактора как дискретное строение реальных твердых тел и оперирует понятием некоторой сплошной среды. Такое абстрактное понятие хорошо тем, что позволяет применять интегральное и дифференциальное исчисления для расчета напряженно - деформированного состояния реальных материалов.

Анализ напряженно-деформированного состояния материалов основывается на совместном решении ряда уравнений, отражающих определенные физические законы, которые предполагаются справедливыми для этих материалов.

Эти уравнения можно разделить на две различные группы [162]. В первую группу входят все уравнения, которые представляют физические закономерности, выполняющиеся для любого вида материала. Эти уравнения называются уравнениями баланса, так как они представляют математическую формулировку принципов сохранения.

Эти уравнения баланса справедливы для всех без исключения деформированных тел: металлов, пластиков, жидкостей и т.д.

Все эти материалы являются деформируемыми телами. Однако очевидно, что при деформировании они ведут себя по-разному. Поэтому вторая группа уравнений представляет собой запись определенных физических законов, описывающих поведение

конкретных материалов. Вид этих уравнений зависит от класса рассматриваемых материалов. Это так называемые определяющие уравнения. Определяющие уравнения определяют конкретную среду, для которой рассчитывается напряженно-деформированное состояние. Параметры, появляющиеся в этих уравнениях, зависят от конкретного материала и носят название «определяющие параметры». Полный набор определяющих уравнений изложен в [162], в данной работе мы останавливаемся только на одном из этих уравнений — определяющем реологическом уравнении или просто реологическом уравнении.

Принципиальным отличием четвертого (реологического) уравнения является то, что оно отражает свойства реального конкретного материала. Это уравнение представляет собой математическую формулировку некоторых предположений, касающихся механического поведения материала; оно устанавливает связь между силовыми характеристиками процесса (напряжениями), действующими на материальное тело, и вызванными ими кинематическими характеристиками (деформациями).

Реологические уравнения встречаются во всех прикладных науках, посвященных механике деформируемого твердого тела, но они носят разные специфические названия — «уравнения состояния», «физические уравнения» и «уравнения сопротивления деформации». Но независимо от названия эти уравнения играют большую роль, т. к. от их точности и достоверности зависит точность и достоверность расчета параметров процесса деформирования металлов.

В теории пластического деформирования металлов реологические уравнения носят название уравнений сопротивления деформации. Эти уравнения играют большую роль в связи с тем, что все параметры процессов пластической деформации металлов определяются с точностью до величины сопротивления деформации, поэтому расчет параметров процесса деформации зависит от точности и достоверности определения сопротивления деформации.

Все реальные металлы обладают следующими основными свойствами: вязкостью, упругостью, пластичностью, которые проявляются различно в конкретных средах [163]. При выводе реологических уравнений авторы обычно основываются на этих важнейших свойствах, заменяя их механическими аналогами материала. Эти

механические аналоги получили название реологических моделей [163]. Реологической моделью упругого материала является упругая пружина, именуемая в реологии элементом Гука. Для вязкого материала реологической моделью служит демпфер вязкого трения или элемент Ньютона. Для пластического материала в качестве реологической модели служит демпфер сухого трения, называемый элементом Сен-Венана. Комбинируя эти элементы, можно описывать материалы со сложными реологическими свойствами.

7.1.1. Одномерные вероятностные реологические модели

Экспериментальное определение параметров реологических уравнений легче и проще всего проводить при опытах на одноосное деформирование металла. Для этого необходимо кратко рассмотреть вопросы построения реологических уравнений в одномерном варианте, используя основные положения работ [162], а также провести теоретический анализ поведения металла при одноосном растяжении.

Основным видом неупругой деформации наноструктурированных и ультрамелкозернистых материалов является пластическая деформация, поэтому рассмотрим деформирование упругопластического материала с упрочнением. Металл представляется реологической моделью, показанной на рис. 7.1.

Модель состоит из бесконечного количества блоков. В каждом блоке пружина жесткостью $E d\tau$ соединена последовательно с пластическим блоком величины $E\tau d\tau$ и упрочнением величины $E q d\tau$. Предполагая, что жесткости и параметры упрочнения всех пружин одинаковы и равны E и q соответственно, а пределы текучести различны и непрерывно распределены по закону $f(\tau)$ для деформирования отдельного блока получим

$$\left. \begin{aligned} d\sigma &= E(\varepsilon - \varepsilon_\tau) d\tau \\ E\varepsilon_\tau d\tau + E\tau d\tau &= E(\varepsilon - \varepsilon_\tau) d\tau, \\ E\varepsilon_\tau q d\tau + E\tau d\tau &= E(\varepsilon - \varepsilon_\tau) d\tau \end{aligned} \right\}$$

где $d\sigma$ — растяжение в произвольном блоке τ , ε — полная деформация, одинаковая для всех блоков, ε_τ — пластическая деформация в отдельном блоке.

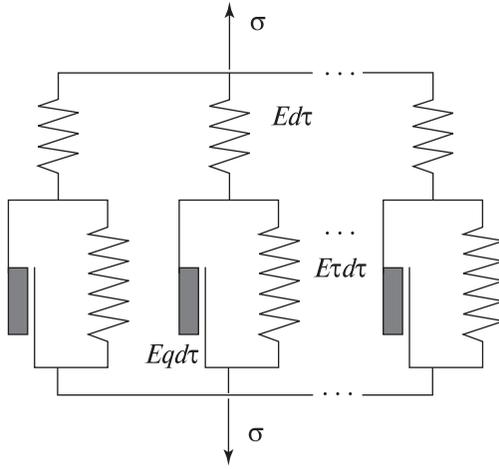


Рис. 7.1. Одномерная вероятностная модель упругопластического материала с упрочнением.

Суммируя усилия во всех блоках с вероятностью $f(\tau)$ встретить то или иное значение τ , получаем

$$\left. \begin{aligned} \sigma &= E \int_0^{\infty} (\varepsilon - \varepsilon_{\tau}) f(\tau) d\tau \\ \varepsilon_{\tau} q + \tau &= \varepsilon - \varepsilon_{\tau} \end{aligned} \right\}$$

или

$$\left. \begin{aligned} \sigma &= E \left[\varepsilon - \int_0^{\infty} \varepsilon_{\tau} f(\tau) d\tau \right] \\ \tau + (1 + q) \varepsilon_{\tau} &= \varepsilon \end{aligned} \right\} \quad (7.1)$$

Полученное уравнение есть реологическое уравнение упругопластического материала с упрочнением в одномерном случае.

Проанализируем это уравнение в случае одноосного растяжения.

Рассмотрим одноосное растяжение из натурального состояния. Все начальные значения пластических деформаций равны нулю. Увеличивая величину деформации, из второго уравнения (7.1) получим

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_\tau &= 0 & \tau \geq \varepsilon \\ \varepsilon_\tau &= \frac{\varepsilon - \tau}{1 + q} & \tau < \varepsilon \end{aligned} \right\}$$

Внося эти значения в первое уравнение (7.1), получим выражение для напряжения

$$\sigma = E \left[\varepsilon - \frac{1}{1+q} \int_0^\varepsilon (\varepsilon - \tau) f(\tau) d\tau \right]. \quad (7.2)$$

Рассмотрим характер кривой, описываемой уравнением (7.2). Уравнение кривой (7.2) можно записать следующим образом

$$\sigma = \Phi(\varepsilon). \quad (7.3)$$

Продифференцировав (7.2) по ε , получим значение первой производной

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon} = E \left[1 - \frac{1}{1+q} \int_0^\varepsilon f(\tau) d\tau \right]. \quad (7.4)$$

Из выражения (7.4), заменяя интеграл единицей, видно, что

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon} > 0,$$

следовательно, функция (7.3) — возрастающая.

Вторая производная:

$$\frac{d^2\sigma}{d\varepsilon^2} = -\frac{E}{1+q} f(\varepsilon) \quad (7.5)$$

меньше нуля, следовательно, кривая (7.3) выпуклая. Таким образом, уравнения (7.1), (7.2) или (7.3) описывают классическую кривую растяжения рис. 7.2.

Из выражения (7.4) находим

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{d\sigma}{d\varepsilon} = E, \quad (7.6)$$

то есть тангенс угла наклона кривой в начале координат определяет модуль упругости.

Величину q можно определить из формулы

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \frac{q}{1+q} E, \quad (7.7)$$

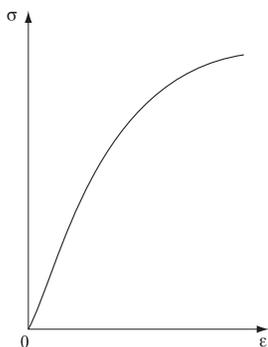


Рис. 7.2. Кривая растяжения.

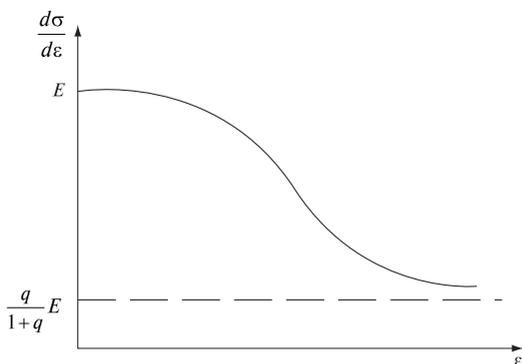


Рис. 7.3. График функции (7.4).

Таким образом, тангенс угла наклона кривой растяжения при установившемся режиме определяется значением из (7.7) и он выражает явление упрочнения. Если кривая растяжения в режиме насыщения идет параллельно оси абсцисс, то упрочнение равно нулю.

График первой производной представлен на рис. 7.3.

Таким образом, если у нас есть экспериментальная кривая растяжения, то используя формулы (7.5), (7.6), (7.7) можно экспериментально определить параметры E , q и $f(\tau)$.

7.1.2. Выбор и обоснование вероятностных характеристик

Ранее были получены реологические уравнения, содержащие вероятностную функцию $f(\tau)$, определяющую поведение металла при пластических деформациях. Для практических расчетов на деформирование металла необходимо знать конкретный вид и численные параметры данной функции. Практически это осуществляется следующим образом. Выбираются математически и физически наиболее разумные функции распределения, содержащие произвольные параметры. Затем эти параметры подбираются так, чтобы наилучшим образом описать экспериментальные данные теоретическими функциями распределения.

Из экспериментальных данных и теоретического анализа следует, что функция $f(\tau)$ является несимметричной и определяется только для положительных значений τ . Поэтому ее следует искать в классе несимметричных функций.

Вероятностная функция $f(\tau)$ имеет глубокую физическую природу. Наличие непрерывного спектра отражает то обстоятельство, что в металле существуют некоторые дефекты структуры. Эти дефекты носят тот же характер, что и описанные в теории усталостного и хрупкого разрушения, поэтому вполне закономерно воспользоваться теми же видами вероятностных функций распределения дефектов, которые используются в этих теориях. Такой подход обоснован и с физической точки зрения [163–167]. В любом твердом теле могут идти два разных физических процесса — неупругая деформация и разрушение. Под деформацией понимается наличие в теле необратимых сдвигов, в результате которых металлические связи в теле существенно не нарушаются. Элементарный акт разрушения предполагает необратимый разрыв одной или нескольких металлических связей. Установлено, что во всех случаях либо разрушение приводит к деформации, либо, наоборот, кинетическим путем развивается только деформация, а разрушение остается критическим событием [165], происходящим с образованием микронесплошностей. В макроскопических опытах эти два процесса разделить невозможно. Опыт фиксирует лишь закономерности ведущего процесса. Таким процессом в зависимости от условий может стать либо разрушение, либо деформация.

В теории хрупкого разрушения для описания статических свойств разрушения используются различного рода вероятностные функции. Но при всем многообразии подходов к обоснованию теории статического разрушения металлов все они основываются, по существу, на двух теориях: гипотезе «слабого звена» [166] и гипотезе «пропорционального дефекта» [167].

В гипотезе «слабого звена» утверждается, что текучесть металла в целом определяется текучестью его наиболее слабого первичного элемента в совокупности всех статических распределенных первичных элементов, имеющих разный предел текучести. Т. е., в первую очередь, срабатывает наиболее слабый

элемент. Физическая причина различной прочности первичных элементов для математической теории не играет существенной роли.

В гипотезе «пропорционального дефекта», предполагается, что увеличение величины пластической деформации для некоторого микрообъема металла пропорционально величине этой пластической деформации и всем деформациям, накопленным в результате того, что сработали все первичные элементы с пределом текучести меньшим, чем предел текучести данного микрообъема.

Не приводя математических выкладок, окончательно можно сказать следующее.

Основываясь на теории «слабого звена» плотность вероятности распределения пределов текучести может быть описана трехпараметрическим распределением Вейбулла [166]:

$$f(\tau) = \frac{m}{\sigma_0} \left(\frac{\tau - \tau_0}{\sigma_0} \right)^{m-1} \exp \left[- \left(\frac{\tau - \tau_0}{\sigma_0} \right)^m \right], \quad \tau \geq \tau_0,$$

где m , σ_0 , τ_0 — параметры функции распределения.

Параметр τ_0 — безразмерный предел текучести, до достижения которого $f(\tau) \equiv 0$. Это означает, что достижения предела текучести τ_0 не сработал ни один из безразмерных пределов текучести. Физически величина τ_0 обозначает безразмерный предел пропорциональности для металла.

Основываясь на гипотезе «пропорционального эффекта» плотность вероятности распределения безразмерных пределов текучести может быть описана трехпараметрическим логнормальным распределением

$$f(\tau) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_0(\tau - \tau_0)} \exp \left[- \frac{1}{2} \left(\frac{\ln(\tau - \tau_0) - m}{\sigma_0} \right)^2 \right], \quad \tau \geq \tau_0,$$

где m , σ_0 , τ_0 — параметры функции распределения.

Выбор того или иного распределения (то есть той ли иной гипотезы) нуждается в дальнейшем обосновании.

7.2. Определение вида и параметров вероятностных функций распределения зерен в УМЗ и НК материалах

7.2.1. Эффект Холла-Петча

Исследование физико-механических свойств УМЗ и НК материалов неизбежно приводит к так называемому соотношению Холла-Петча (ХП), которое связывает силовые характеристики материалов (предел текучести) с размером зерна d :

$$\tau = \tau_0 + Kd^{-\frac{1}{2}}, \quad (7.8)$$

где τ_0 — некоторое напряжение течения, которое необходимо для скопления дислокаций в монокристалле (или предел пропорциональности для поликристалла), а K — материальная константа, часто именуемая «коэффициентом ХП».

При таком описании УМЗ и НК материалов величины τ_0 и K не зависят от размера зерна, так как это учитывается множителем $d^{-\frac{1}{2}}$.

Большинство современных исследователей, проводя экспериментальные и теоретические разработки пытаются либо подтвердить эффект ХП, либо его опровергнуть. При этом разрабатывается серьезная теоретическая база для обоснования отклонения от эффекта ХП.

В этих разработках основной ревизии подвергаются либо коэффициент ХП (K), либо показатель степени при $d \left(-\frac{1}{2} \right)$. При этом сам размер зерна практически не входит в рассмотрение исследователей.

Вместе с тем размер зерна имеет принципиальное значение, потому что большинство исследований проводятся на поликристаллических образцах, где величина d не является постоянной. В качестве d выступает некоторое среднее значение величины зерна, которое, конечно, не может дать полной информации об истинном положении дел в поликристаллическом материале.

В связи с этим неизбежно возникает вопрос о точности и правильности вычисления среднего размера зерна для УМЗ и НК

материалов. Наличие УМЗ структуры приводит к необходимости оперировать не с сосредоточенными параметрами (средний размер зерна), а распределениями (плотность вероятности распределения размеров зерен). При этом важным моментом является вид функции распределения, а также параметры, определяющие средний размер зерна (математическое ожидание, мода или медиана) и разброс (дисперсия) относительно этого среднего.

Рассмотрим идеализированный поликристаллический материал, который имеет равные зерна. В этом случае формула (7.8) является достаточной для описания физико-механических свойств этого материала. При достаточно большом разбросе линейных размеров зерен (большой дисперсии) возникают следующие сложности.

1. Показатель степени при d у одной части зерен другого размера, может быть $+0.5$ («обратный эффект ХП»), а у третьей части может быть совершенно иным, так как имеются экспериментальные данные, показывающие, что величина показателя степени может меняться в зависимости от размера зерен [168].

Поэтому для поликристаллических конструкционных УМЗ и НК материалов есть смысл говорить о некотором средневзвешенном значении показателя степени при d .

Таким образом, уравнение (7.8) можно переписать в виде:

$$\tau = \tau_0 + Kd^n, \quad (7.9)$$

где n — индекс размера зерна, который определяется по результатам эксперимента.

Уравнение (7.9) можно назвать «обобщенным эффектом ХП».

2. Коэффициент ХП (K), входящий в формулу (7.9), тоже зависит от распределения зерен по размерам. Поэтому стандартная процедура определения среднего зерна для расчета параметров соотношения ХП представляется не совсем корректной.

Рассмотрим это утверждение подробнее. Если мы возьмем один и тот же поликристаллический конструкционный материал, но в первом случае все зерна имеют один и тот же размер, а во втором — наблюдается существенный разброс по величине зерна, причем средние размеры у того и другого металла будут одинаковы, то совершенно очевидно, что физико-механические свойства этих металлов будут разными.

Это определяется не только (и не столько) изменением размеров границ, которые вносят большой вклад в физико-механические свойства исследуемых материалов, а и «плотностью упаковки» зерен в таких материалах, то есть «компактированием» разновеликих зерен.

В связи с этим обстоятельством величина коэффициента ХП и индекс размера зерен n в этих металлах (в среднем имеющих одинаковый размер зерна) будет различаться.

Таким образом, необходимость оперировать не с сосредоточенными параметрами, то есть средним размером зерна, а с распределенными параметрами в поликристаллических конструкционных материалах не вызывает сомнений.

Аналитическое описание распределения зерен по размерам при помощи вероятностных функций позволяет компоновать данные большого объема и оценивать степень влияния технологических факторов на статические параметры.

7.2.2 Выбор и обоснование закона распределения зерен по размерам

В настоящее время для теоретического описания распределения зерен по размерам используются чаще всего два закона распределения — нормальный и логнормальный законы [169, 170]. Применение нормального закона распределения приводит к двум существенным ошибкам.

1. Плотность вероятности распределения зерен по размерам является несимметричной функцией и определена только для положительных значений L в то время, как нормальный закон распределения является симметричной функцией и предполагает изменение аргумента в пределах $(-\infty; +\infty)$. Это обстоятельство может не иметь принципиального значения, если дисперсия достаточно мала, тогда ошибка будет очень незначительна и в практических расчетах это обстоятельство можно не учитывать.

2. Нормальное распределение является распределением с фиксированной формой, т. е. не меняет свою форму в зависимости от дисперсии, а логнормальный закон распределения размеров зерен меняет свою форму. Подробно этот вопрос описан в [170]. Та-

ким образом, в логнормальном законе в зависимости от величины дисперсии может смещаться мода закона распределения, и он может изменить свою форму и вносить определенные искажения при обработке результатов экспериментальных данных.

Деформационное измельчение (фрагментация) структуры УМЗ материалов заключается в разбиении некоторых зерен поликристаллов на более мелкие по размерам, взаимно разориентированные области (субзерна), разделенные малоугловыми или среднеугловыми границами. Фрагментация представляет собой фундаментальное явление и наблюдается в поликристаллических материалах с различным типом кристаллической решетки при самых различных схемах и режимах пластической деформации.

При продолжающейся пластической деформации происходит уменьшение среднего размера фрагментов до некоторого минимального размера с одинаковым увеличением их взаимной разориентации вплоть до появления большеугловых границ, то есть границ зерен деформационного происхождения.

Пусть произвольный элементарный объем УМЗ материала монотонно деформируется по произвольному закону, например растягивается. Средняя макроскопическая деформация, измеряемая приборами, есть ε_{cp} . При этом каждое i -е зерно в таком материале имеет собственную деформацию ε_j . В первом приближении можно считать, что

$$\varepsilon_j = \frac{\Delta d_j}{d_{0j}}, \quad (7.10)$$

где Δd_j — изменение линейных размеров зерна, а d_{0j} — полный размер зерна.

Более того, пусть $d_1 < d_2 < \dots < d_n$ представляет собой последовательность случайных величин, например, размера зерна в УМЗ-материалах, на последовательных этапах деформации такого материала индекс i уже опускаем. Когда величина размера зерна достигает некоторого значения d_n , зерно начинает дробиться. В модели «пропорционального эффекта» предполагается, что увеличение размеров зерна на каждом этапе деформации $d_i - d_{i-1}$ пропорционально уже достигнутой за все предыдущие этапы величине d_{i-1} , т. е.

$$d_i - d_{i-1} = \varepsilon_i d_{i-1}, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (7.11)$$

Пусть d_0 — начальная величина недеформированного зерна, а $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$ — независимые положительные случайные величины, законы распределения которых могут быть одинаковыми или различными.

В соответствии с формулой (7.11), получаем:

$$d_i = (1 + \varepsilon_i)d_{i-1}, \quad (7.12)$$

Раскроем последовательность (7.12)

$$d_i = (1 + \varepsilon_i)(1 + \varepsilon_{i-1})(1 + \varepsilon_{i-2}) \dots (1 + \varepsilon_1)d_0. \quad (7.13)$$

Так как предполагается, что зерно начинает дробиться, когда величина размера зерна достигает значения d_n , то такая модель представляет собой распределение величины d_n . Полагая в (7.13) $i = n$, получаем d_n в виде произведения независимых положительных случайных величин. Согласно центральной предельной теории, $\ln d_n$ имеет асимптотически нормальный закон распределения с плотностью:

$$f(d) = \frac{1}{d\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln d - \mu}{\sigma}\right)^2\right], \quad (7.14)$$

где μ — параметр положения для нормального распределения случайной величины $\ln d$, а σ — параметр формы для $\ln d$.

Такое распределение размеров частиц при дроблении впервые, по-видимому, было введено А.Н. Колмогоровым [171], но оно получено для других процессов и с другим доказательством.

7.2.3 Унимодальные и полимодальные плотности вероятности распределения зерен по размерам

Все предыдущие рассуждения велись в предположении о том, что УМЗ-материалы состоят из зерен однородного характера. Такие материалы статически описываются унимодальными функциями распределения зерен по размерам в соответствии с логнормальным законом. Вместе с тем существуют материалы [169], которые в процессе пластического деформирования могут выделять частицы (фазы), которые способны образовывать свои структурные единицы и при статистической обработке результатов экспериментов образуют ансамбли, концентрирующиеся вокруг своего центра.

При статистической обработке результатов металлографических и электронно-микроскопических исследований такие УМЗ-металлы могут и должны быть описаны бимодальными или в общем случае полимодальными законами распределения, то есть

$$P(d) = \frac{A_1}{d\sigma_1\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln d - \mu_1}{\sigma_1}\right)^2\right] + \dots + \frac{A_N}{d\sigma_N\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln d - \mu_N}{\sigma_N}\right)^2\right], \quad (7.15)$$

где A_i — весовые коэффициенты.

При этом должно соблюдаться условие нормирования:

$$\sum_{i=1}^N A_i = 1. \quad (7.16)$$

Полимодальные распределения могут быть образованы не только с помощью фрагментирования структуры, но и с помощью микролегирования при получении УМЗ-материалов из порошков с различным гранулометрическим составом.

Определение параметров таких полимодальных распределений является достаточно затруднительным.

Это связано, во-первых, с тем обстоятельством, что при обработке данных металлографических и электронно-микроскопических исследований необходимо достаточно четко определять величину ширины бина (подинтервала) [169], для того чтобы ошибочно не принять разброс статистических данных за дополнительную моду.

Во-вторых, выбор весовых коэффициентов тоже является своеобразным искусством, так как не всегда понятно, как их необходимо получать.

7.2.4 Методика определения параметров статистических функций по экспериментальным данным

Точность и правильность определения параметров статистических функций распределения зерен по размерам наталкивается на определенные сложности. Это связано, в первую очередь,

с тем, что металлографические исследования проводятся на образце, вырванном из объемно структурированного материала и результаты относятся только к этому образцу и могут служить только оценкой структурных характеристик объемных конструкционных УМЗ-материалов.

Поэтому для определения параметров вероятностных функций можно воспользоваться несколькими способами, а затем, сравнивая полученные результаты, найти искомые параметры функций распределения.

В настоящее время существует несколько способов определения параметров, которые могут быть использованы при обработке результатов экспериментов. Основными из них являются: метод «вероятностной бумаги», метод точечных оценок и метод интегральных оценок.

В данной работе используется метод интегральных оценок.

7.2.5 Интегральные оценки

При интегральной оценке параметров рассматривается задача приближения экспериментальных данных теоретической кривой как оптимальная задача без ограничений. При этом составляется так называемая невязка:

$$\Delta S_i = f(d_i)_Э - f(d_i)_Т,$$

где ΔS_i — невязка, $f(d)_Э$ — экспериментальное значение плотности вероятности распределения размеров зерен, $f(d)_Т$ — теоретическое значение распределения плотности вероятности.

В качестве меры отклонения критерия оптимальности, можно выбрать либо

$$S^2 = \sum_{i=1}^n \Delta S_i^2, \quad (7.17)$$

либо

$$S = \sum_{i=1}^n |S_i|. \quad (7.18)$$

Так как оптимальная задача будет решаться на ЭВМ, то выбор критерия оптимальности (7.17) или (7.18) не принципиален.

Таким образом, ищем минимум функции:

$$S = \sum_{i=1}^n \left| f(d_i)_{\text{Э}} - \frac{1}{d_i \sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln d_i - \mu}{\sigma} \right)^2 \right] \right| \quad (7.19)$$

без ограничений, причем σ и μ — параметры, подлежащие определению. Задачу поиска минимума можно проводить на ЭВМ различными методами. В данной работе использован релаксационный метод.

7.2.6. Экспериментальное определение параметров вероятностных функций

В качестве деформируемого материала использовался первичный алюминий технической чистоты марки А7. Деформационную обработку равноканального углового прессования (РКУП) проводили на прямоугольных образцах 20x20x50, вырезанных из исходного слитка.

Алюминиевая чушка обрабатывалась со всех сторон так, чтобы можно было использовать материал только из центральной области слитка.

Исследования микроструктуры проводились на алюминиевых образцах, подвергнутых РКУ-прессованию в один проход. Практический интерес представляет структура, которая формируется при установившемся процессе РКУ-прессования. Чтобы выявить влияние отмеченной ранее неравномерности распределения деформаций на структуру металла, образцы для металлографического анализа вырезались из разных частей деформированной заготовки. Для определения балла зерна были изготовлены «поперечные» шлифы из верхней, средней и нижней частей образца, как показано на рис. 7.4.

Фотографии микроструктуры, которая отвечает каждой области, представлены на микроскопе *Neophot 32*. Для сравнения там представлена фотография из алюминия марки А7. Количественная оценка балла зерна проводилась с использованием анализатора изображений ВидеоТест «Мастер-Структура 5.2».

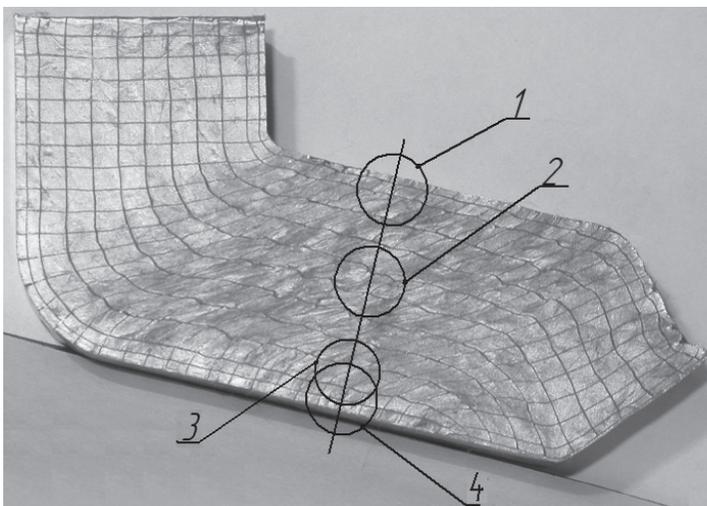
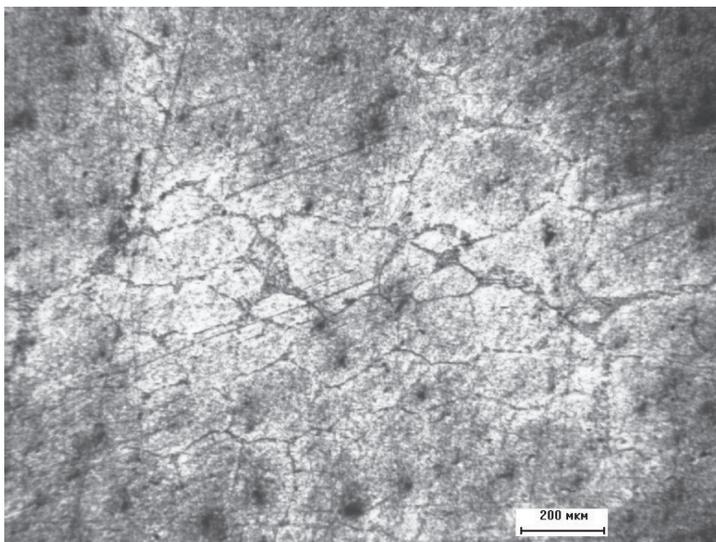


Рис. 7.4. Области, для которых проводился металлографический анализ: 1 — верхний край; 2 — середина; 3 и 4 — нижний край.

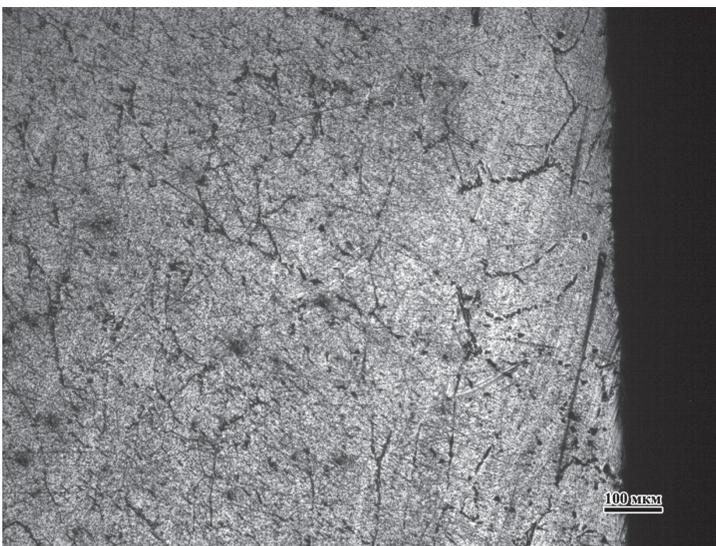
По данным металлографических исследований исходная структура характеризовалась размером зерна $\sim 150 \div 180$ мкм (рис. 7.5,а) После РКУ-прессования (один проход) в средней части образцов преобладают зерна с размером $\sim 60 \div 80$ мкм (рис. 7.5,в). При смещении к нижнему краю в сторону внешнего радиуса размер зерен составляет $\sim 120 \div 140$ мкм (рис. 7.5,г). Разница между величинами накопленной интенсивности деформации сдвига для середины и нижнего края образца достигает 20 %. Если двигаться в сторону внутреннего радиуса, то преобладают более мелкие зерна с размерами $\sim 50 \div 70$ мкм (рис. 7.5,б) Анализ структуры деформированных образцов показал, что измельчение зерна в поперечном сечении образца полностью согласуется с характером распределения накопленной интенсивности деформаций сдвига.

Результаты измерений и вычислений заносились в базу данных, а затем с использованием критерия (7.19) релаксационными методами [172] определяли параметры функций распределения.

a)



b)



в)



з)

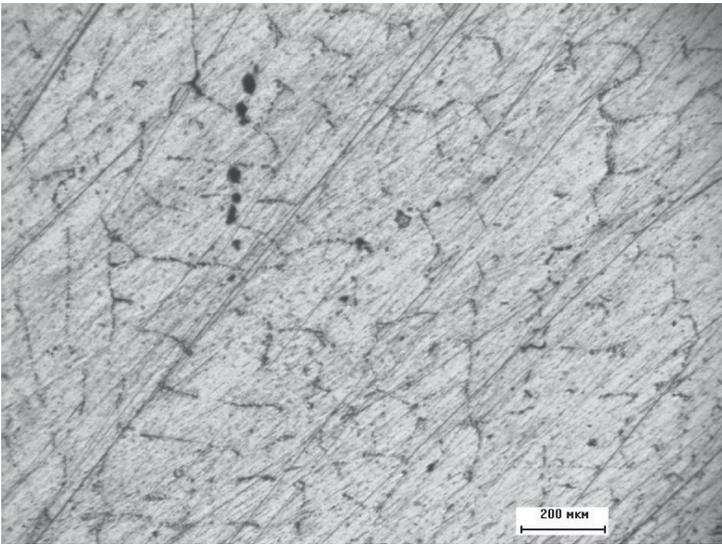


Рис. 7.5. Микрофотографии интенсивности деформации образца.

Рассчитанные параметры представлены в таблице 7.1.

Таблица 7.1

**Рассчитанные параметры функций
распределения размеров зерен**

Структура	μ	σ	$M[d]$, мкм	$S[d]$, мм
Исходный образец	5.09	0.41	162	76
Рис. 7.5, <i>г</i>	4.98	0.51	146	88
Рис. 7.5, <i>в</i>	4.89	0.59	133	98
Рис. 7.5, <i>б</i>	4.62	0.81	102	105
Рис. 7.5, <i>а</i>	4.51	0.89	91	107

Анализ графиков (рис. 7.6) и данных таблицы 7.1 показывает, что с увеличением интенсивности деформации сдвига происходит фрагментация зерен. Уменьшение величин среднего размера зерна приводит к увеличению дисперсии. Эти данные хорошо согласуются с выводами, приведенными в [169].

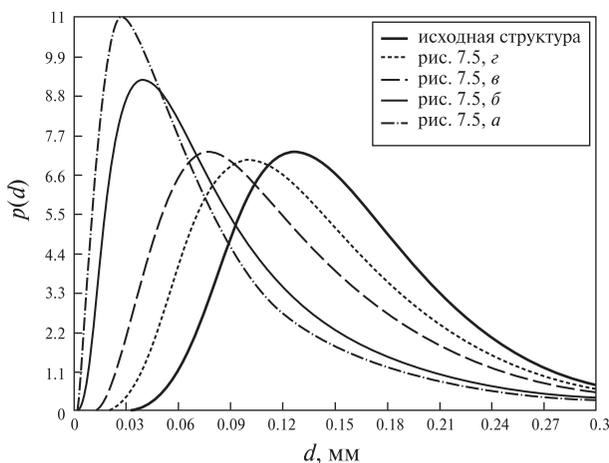


Рис. 7.6. Плотности вероятности распределения размеров зерен.

7.3. Экспериментальное определение параметров Холла–Петча

7.3.1 Связь вероятностных функций распределения внутренних параметров и методика определения параметров Холла–Петча (ХП)

Ранее были получены вероятностные функции распределения внутренних параметров.

1. Плотность вероятности распределения безразмерных пределов текучести (пределов текучести, отнесенных к модулю упругости металла).

$$p(\tau, \tau_0, \mu, \sigma_\tau) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_\tau(\tau - \tau_0)} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma_\tau^2}(\ln(\tau - \tau_0) - \mu)^2\right]. \quad (7.20)$$

Вводя истинное значение пределов текучести $\hat{\tau} = \tau E$, получаем плотность вероятности распределения истинных пределов текучести.

2. Плотность вероятности распределения зерен по размерам:

$$p(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}d\sigma_d} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma_d^2}(\ln(d) - m)^2\right]. \quad (7.21)$$

Связь между этими двумя функциями (7.20) и (7.21) определяется обобщенным соотношением ХП:

$$\tau = \tau_0 + Kd^n. \quad (7.22)$$

Подставив (7.22) в (7.20), после некоторых преобразований, используя аппарат теории вероятности, получим:

$$p(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}d\sigma_\tau/n} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma_d^2/n^2} \ln^2\left(\frac{d}{d_m}\right)\right], \quad (7.23)$$

где $d_m = \exp(m)$

Свяжем две точки в распределениях (7.20) и (7.21). В качестве этих точек выбираем моду того и другого распределения, т. е.

$$\tau_m = \tau_0 + kd_m^n,$$

где $\tau_m = \exp(\mu)$.

Из анализа уравнений (7.21) и (7.23) видно, что соотношение между параметром формы распределения зерен по разме-

рам и параметром формы распределения пределов текучести имеет вид:

$$\sigma_d = \sigma_\tau / |n|$$

Таким образом, при $|n| < 1$ параметр формы распределения размеров зерен больше параметра формы распределения пределов текучести и зависит от индекса n (при $n = 0$ параметр формы не определен, но при этом в (7.22) пропадает зависимость от n).

На основании вышеизложенного видно, что, используя опыты на растяжение, можно получить числовые параметры функции $f(\tau)$, а микроструктурным анализом — функцию $f(d)$, и, следовательно, сравнивая числовые параметры, определить величину $|n|$ по формуле

$$|n| = \frac{\sigma_\tau}{\sigma_d}.$$

Параметр ХП k определяется из условия

$$\tau_\mu - \tau_0 = K d_m^n, \quad (7.24)$$

или

$$K = \frac{\tau_\mu - \tau_0}{d_m^n}. \quad (7.25)$$

Вместе с тем знак величины n не определен, т.к. в (7.23) стоит модуль, поэтому для определения знака n необходимо провести эксперимент.

7.3.2 Экспериментальные данные и расчет параметров ХП

Для реализации данной методики были выбраны образцы алюминия марки А7 в исходном, литом состоянии после первого прохода равноканального углового прессования (РКУП). Образцы для испытаний на растяжение и для микроструктурного анализа были изготовлены из одного и того же материала как исходного, так и после первого прохода РКУП.

Эксперименты на растяжение производились на установке «Zwick/Roell» Z 050, обеспечивающей прецизионное определение кривой растяжения, а определение микроструктуры — на опти-

ческом микроскопе *Karl Zeiss Neophot 32* последующей обработкой анализатором видеоизображения программного пакета «ВидеоТест мастер — структура 5.2».

Экспериментальные данные на растяжение алюминиевых образцов в исходном состоянии и после первого прохода РКУП приведены на рис. 7.7.

На основании этих экспериментальных данных рассчитывалась с использованием критериев (7.17) и (7.18) плотность вероятности распределения пределов текучести. Результаты расчета представлены на графике рис. 7.8 и в таблице 7.2.

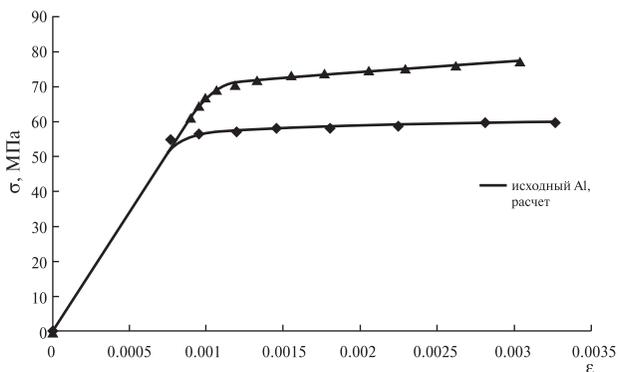


Рис. 7.7. Диаграмма растяжения алюминиевых образцов.

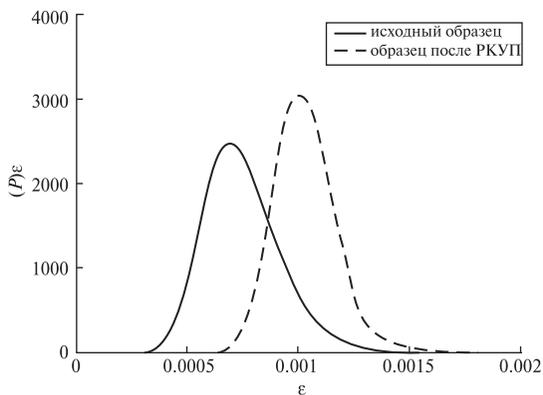


Рис. 7.8. Плотность вероятности распределения пределов текучести.

Результаты расчета параметров распределения пределов текучести

Структура						
	μ	σ	$M[\tau] \cdot 10^4$	$S[\tau] \cdot 10^4$	$M[\hat{\tau}]$, МПа	\hat{S} , %
Исходный образец (*)	-7.222	0.226	7.489	1.714	52.423	1.56
Исходный образец (**)	-7.222	0.184	7.428	1.378	51.996	1.65
После первого прохода РКУП(*)	-6.888	0.1288	10.280	1.330	71.960	0.61
После первого прохода РКУП(**)	-6.888	0.1324	10.290	1.368	72.030	0.33

Примечание: В таблице 7.2:

μ — параметр масштаба; σ — параметр формы; $M[\tau]$ — среднее значение (математическое ожидание безразмерного предела текучести); $S[\tau]$ — дисперсия; $M[\hat{\tau}]$, МПа — математическое ожидание истинного предела текучести; \hat{S} — средняя ошибка, в %, на одну точку; (*) — расчет по критерию (7.17); (**) — расчет по критерию (7.18).

Результаты расчета проверялись по совпадению экспериментальной и теоретической диаграмм растяжения. Теоретическая кривая растяжения строилась на основании формулы (7.1). На рис. 7.9 и 7.10 приведены протоколы расчета параметров вероятностных функций.

Из анализа графиков (рис. 7.9 и 7.10) видно, что совпадение экспериментальной диаграммы растяжения с теоретической, достаточно хорошее. Численные результаты представлены в таблице 7.2.

Из анализа графиков (рис. 7.8) и табл. 7.2 видно, что результаты вычислений по критериям (7.17) и (7.18) приблизительно одинаковы, поэтому для практических расчетов можно использовать любой из этих критериев. Погрешность совпадения теоретических расчетов и экспериментальных данных не превышает 1.65 % на точку. Более того, при расчете функции $f(\tau)$ после первого прохода РКУП точность вычислений увеличилась. Это

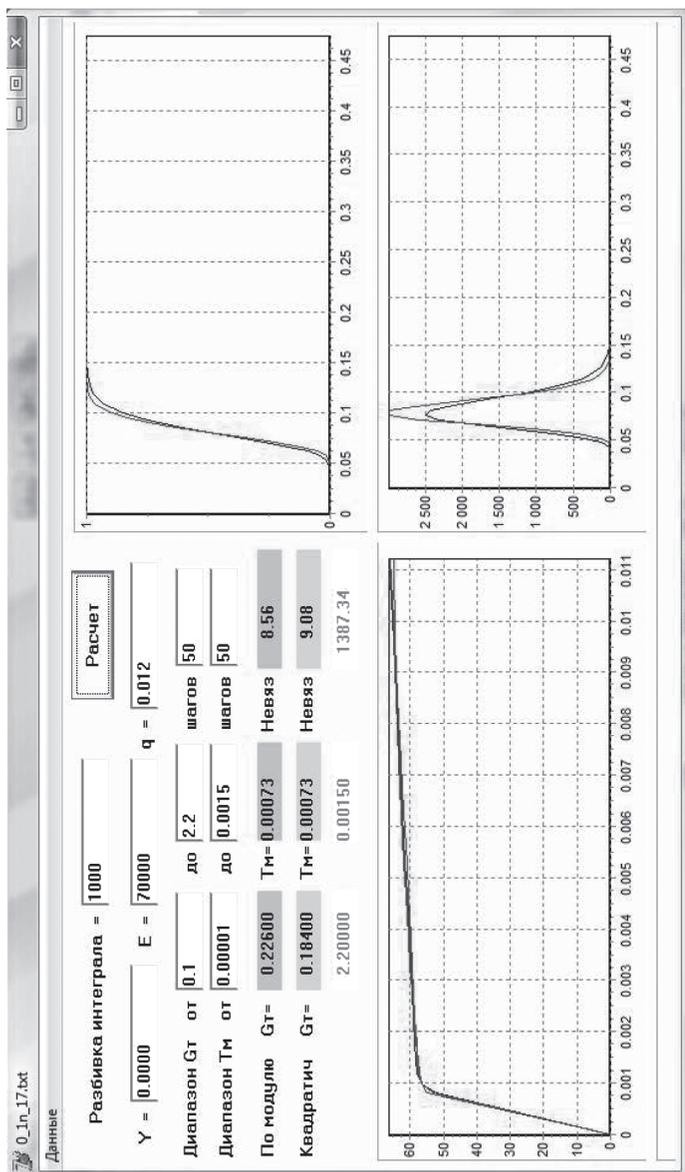


Рис. 7.9. Протокол расчета параметров распределения пределов текучести по данным кривой растяжения алюминия в исходном состоянии.

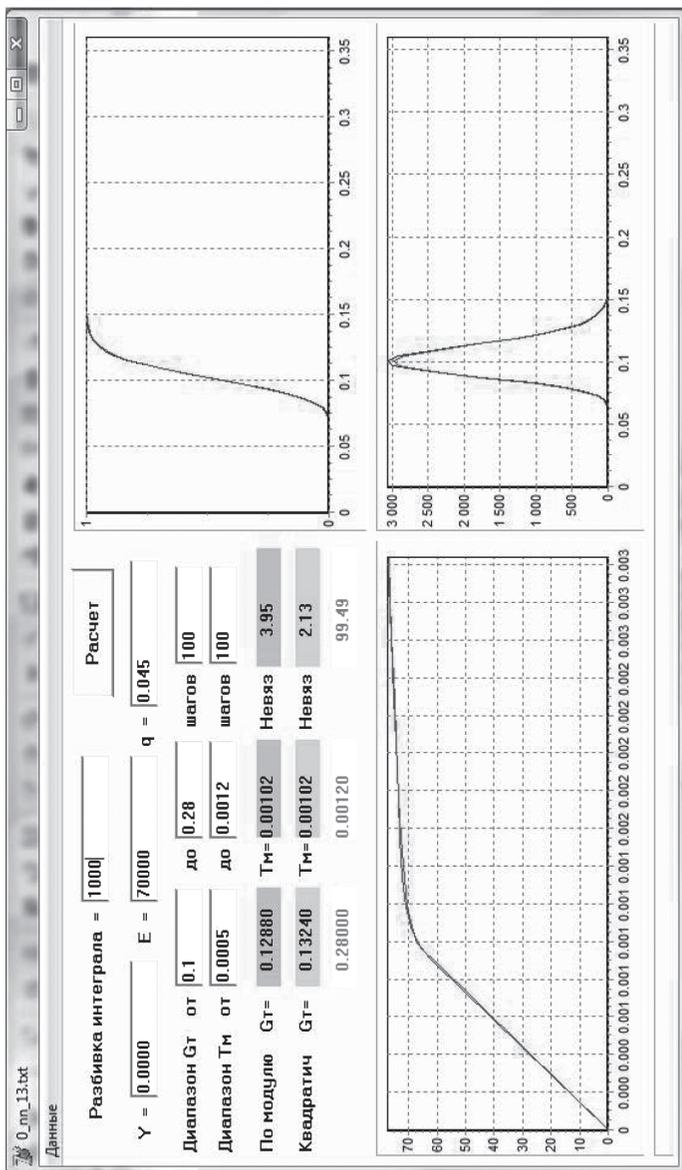


Рис. 7.10. Протокол расчета параметров распределения пределов текучести по данным кривой растяжения алюминия после 1-го прохода РКУП.

говорит о том, что металл в процессе РКУП меняет свою структуру и упрочняется. Вместе с тем дисперсия (разброс) уменьшилась, т. е. металл стал более однородным по своей структуре. Таким образом, РКУП усиливает однородность структуры, что совпадает с выводами, приведенными в [169].

Экспериментальные данные по микроструктурному анализу представлены на рис. 7.11 и сведены в таблицу 7.3.

Как видно из табл. 7.3 и графиков рис. 7.11, в процессе РКУП изменяется среднее значение зерна более чем в два раза, а также уменьшается и дисперсия почти в 4 раза, т. е. зерно измельчается и резко уменьшается неоднородность структуры. Это коррелирует с результатами, полученными при помощи механических испытаний при определении параметров вероятностных функций распределения пределов текучести.

В таблице 7.3:

μ — параметр масштаба; σ — параметр формы; $M[d]$ — среднее значение (математическое ожидание); $S[d]$ — дисперсия;

Таким образом видно, что РКУП позволяет добиться высокой степени однородности микроструктуры.

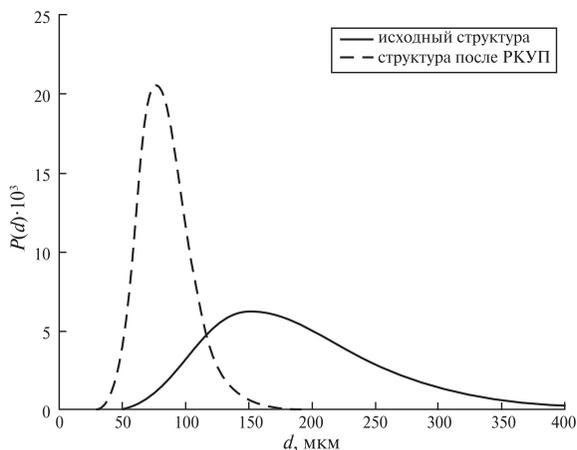


Рис. 7.11. Плотность вероятности распределения зерен.

Таблица 7.3

Результаты расчета параметров распределения зерен

	Структура			
	μ	σ	$M[d]$, мкм	$S[d]$, мкм
Исходный образец	5.19	0.38	193.71	76.57
После первого прохода РКУП	4.40	0.25	83.77	20.94

Расчет параметров ХП производился по формулам (7.24) и (7.25). Результаты расчета сведены в таблицу 7.4. Там же приведены данные из литературных источников по аналогичным материалам.

Таблица 7.4

Результаты расчета параметров ХП

	Материал		
	d , мкм	K , МПа \cdot м ^{1/2}	n
Al A7 — исходный	193	0.18	-0.58
Al A7 — 1 проход РКУП	83.8	0.16	-0.52
Al-0.22 %Sc-0.15 %Zr	1000	1.10	-0.5
Al-1.5 %Mg-0.22 %Sc-0.15 %Zr	300	1.04	-0.5
Al-3 %Mg-0.22 %Sc-0.15 %Zr	50	0.42	-0.5
Al-4.5 %Mg-0.22 %Sc-0.15 %Zr	30	0.30	-0.5

Из данных таблицы 7.4 видно, что рассчитанный параметр n не равен точно $-\frac{1}{2}$, но с достаточной степенью точности приближается к нему. Величина коэффициента ХП K находится в хорошем согласовании с данными из литературных источников [173,174].

Предварительные эксперименты, проведенные с алюминием, показали, как идет измельчение структуры материала в процессе РКУ-прессования. Если исходной заготовкой для процесса ИПД является материал с литой или отожженной структурой, характеризующейся размером зерна 150–200 мкм,

то получение УМЗ (или нано) структуры потребует проведение 8–12 циклов РКУ-прессования. В случаях, когда технология производства допускает изменение размеров заготовки на начальных стадиях обработки, можно подготовить структуру к дальнейшей обработке ИПД, сократив тем самым количество проходов. Так, для исследуемого нами алюминия была

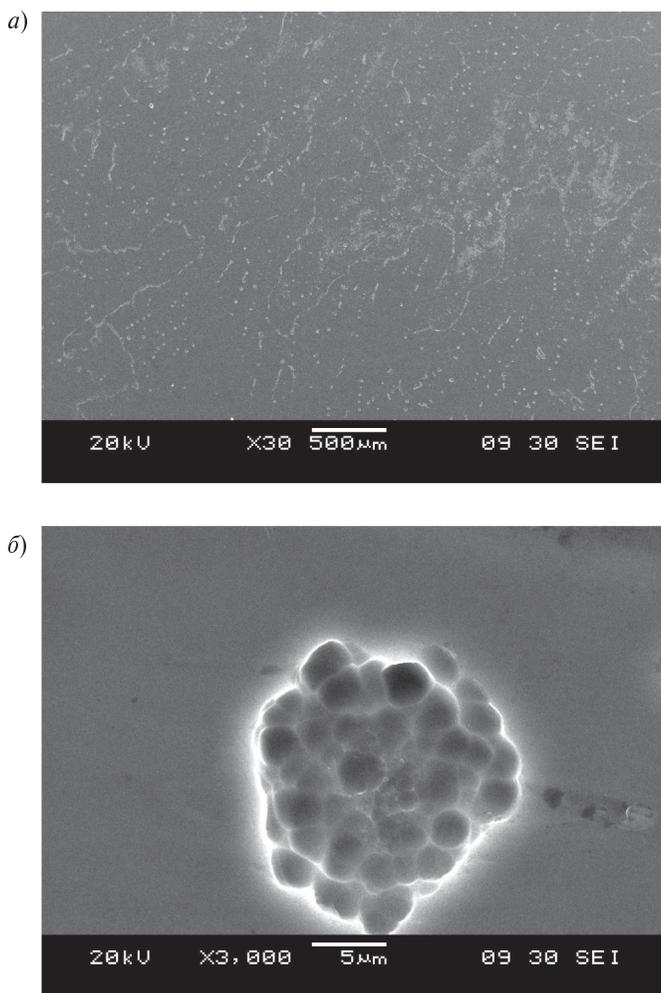


Рис. 7.12. Исходная микроструктура исследуемого алюминия.

использована предварительная пластическая деформация. На рис. 7.12, *a* представлена фотография исходной микроструктуры алюминия, содержащего комплексные интерметаллиды на основе Al, Fe и Si. Хорошо видно, что интерметаллиды, имеющие размеры около 2 мкм, располагаются хаотично и встречаются как в теле зерна, так и по его границам. Так же структура содержит более крупные интерметаллидные включения размером около 5 мкм (рис. 7.12, *b*), встречающиеся в виде скоплений. На рис. 7.13 представлена фотография микроструктуры после холодной пластической деформации на прокатном стане. Указанный способ обработки, с одной стороны, позволил разбить конгломераты интерметаллидов, с другой — упорядочить их расположение. На фотографии видно, что на фоне образования текстурированного материала происходит выстраивание интерметаллидных включений вдоль направления прокатки.

Следующим этапом обработки материала была интенсивная пластическая деформация. РКУ-прессование осуществлялось в специально изготовленной оснастке. На первом этапе обработка алюминия проводилась при комнатной температуре. Фотографии микроструктуры, сформировавшейся после двух прохо-

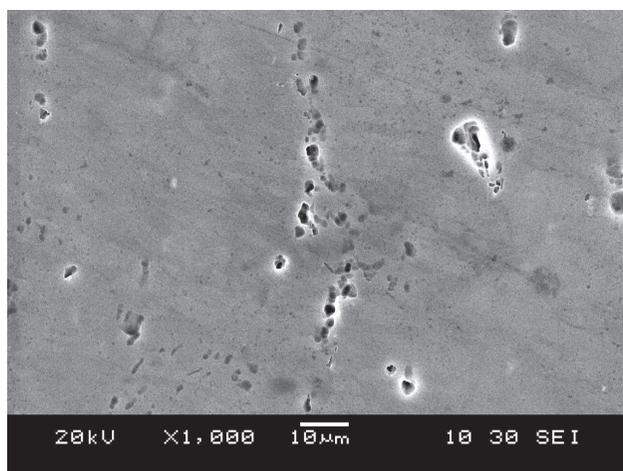


Рис. 7.13. Микроструктура алюминия после холодной пластической деформации на прокатном стане.

дов РКУ-прессования, осуществлявшегося по маршруту С, представлены на рис. 7.14. В результате такой обработки в материале была сформирована УМЗ-структура. Размеры зерна находятся в диапазоне 200–250 нм. Также изменился характер интерметаллидных включений, которые приобрели правильную треугольную форму с размерами около 1 мкм.

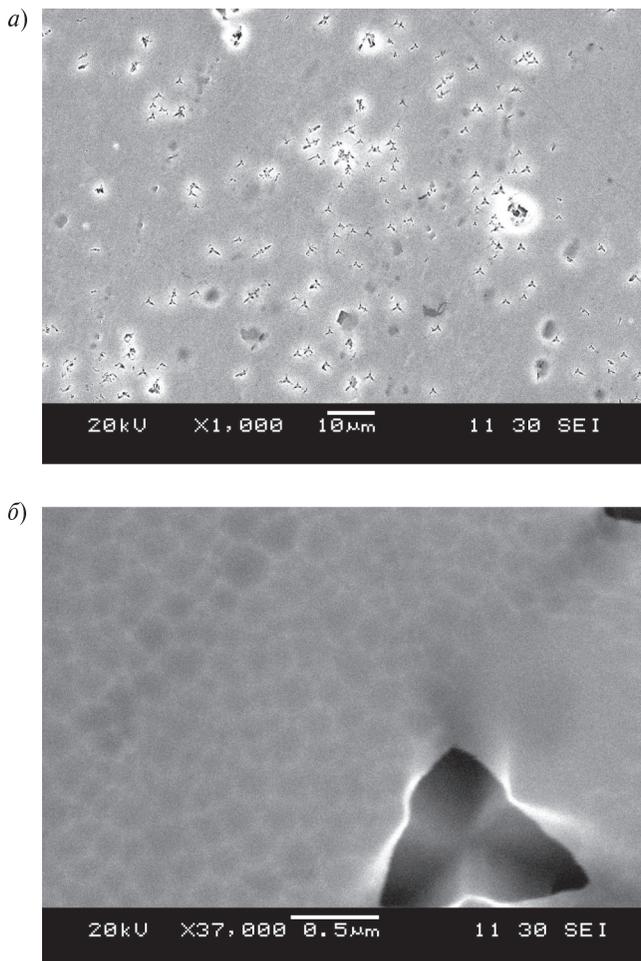


Рис. 7.14. Микроструктура исследуемого алюминия после двух проходов холодного РКУ-прессования.

На рис. 7.15, *а, б* приведены плотности вероятности распределения зерен по размерам до и после второго прохода РКУП, а в таблице 7.5 приведены параметры функций распределения. Из графиков (рис. 7.15, *а, б*) видно, что средний размер зерна в исходном состоянии составляет 4.32 мкм, а после двух проходов РКУП — 233 нм. Дисперсия при этом уменьшается с 1.85 мкм до 52 нм, соответственно. Это говорит о повышении прочностных свойств и большей равномерности структуры по сравнению с исходным состоянием металла.

Характеристики прочности и пластичности исследуемого материала после первого и второго проходов РКУ-прессования, а также в исходном состоянии представлены на рис. 7.16.

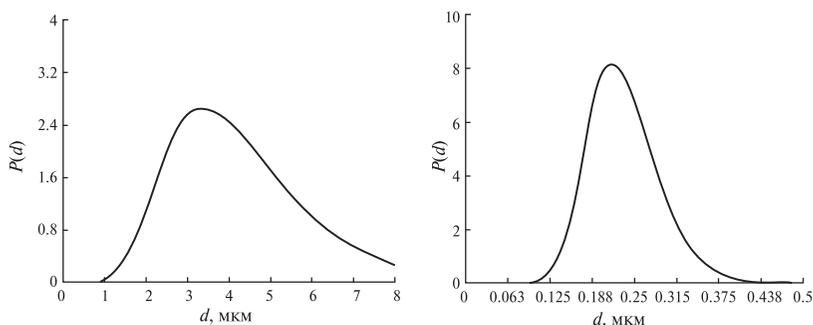


Рис. 7.15. Плотности вероятности распределения зерен по размерам *а* — в исходном металле; *б* — после двух проходов РКУП

Таблица. 7.5

Результаты расчета параметров распределения зерен

	$d_{\text{ср}}$, нм	$S_{\text{ср}}$, нм	$\tau_{\text{ср}}$, МПа	$\sigma_{\text{ср}}$, МПа
Исходный образец	4323	1850	42.5	14.63
После второго прохода РКУП	238	52	121.24	1.89

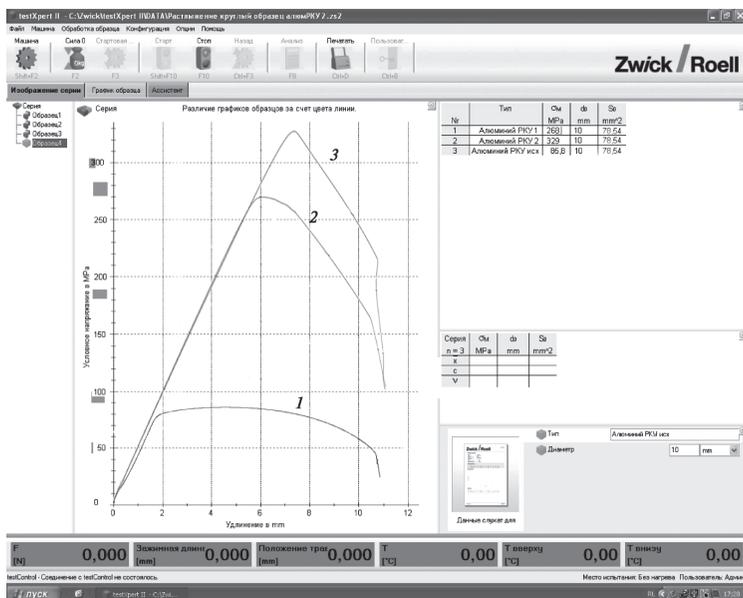


Рис. 7.16. Инженерные кривые растяжения образцов исследуемого алюминия при комнатной температуре после обработки РКУ-прессованием первого (2) и второго (3) прохода и в исходном состоянии (1).

По результатам испытаний на растяжение были определены параметры функции плотности вероятности распределения пределов текучести (рис. 7.17, а, б, табл. 7.5). На рис. 7.18, а, б приведены плотности вероятности распределения пределов текучести.

После двух проходов РКУ-прессования металл претерпел значительное упрочнение: предел текучести и предел прочности повысились в 3 раза. В то же время его пластичность снизилась, что объясняется формой интерметаллидных включений. Являясь концентраторами напряжений в структуре в условиях действия растягивающих напряжений, пластичность такого материала неизбежно падает. Однако при проведении последующей холодной пластической деформации данного материала на прокатном стане, удалось достичь высокой степени деформации без разрушения (рис. 7.19). Такое поведение металла можно объяс-

a)

ПКУ1_10_4n.txt

Данные

Разбивка интеграла = 1000

Y = 0.00005 E = 70000 q = 0.012

Диапазон Gt от 0.1 до 0.2 шагов 50

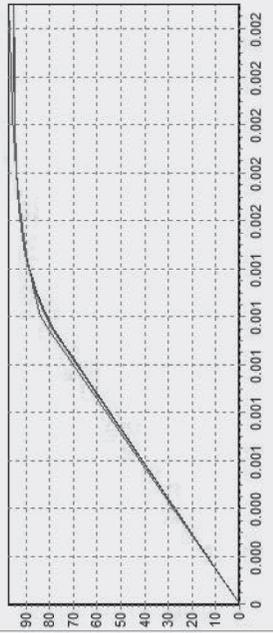
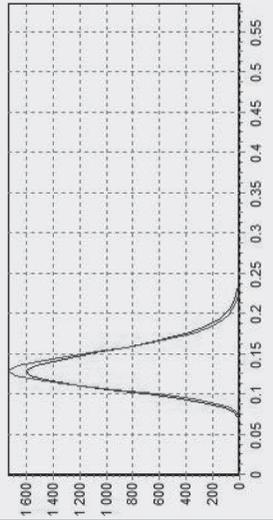
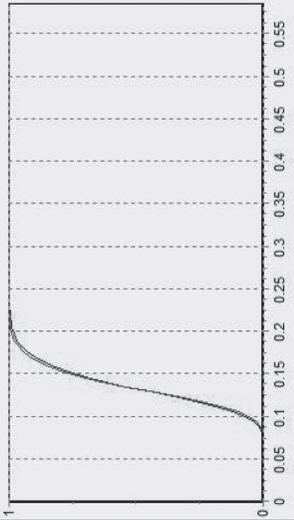
Диапазон Tm от 0.000051 до 0.0019 шагов 50

По модулю Gt= 0.20000 Tm= 0.00127 Невяз 11.12

Квадратич Gt= 0.18400 Tm= 0.00127 Невяз 18.46

0.20000 0.00190 177.92

Расчет



6)

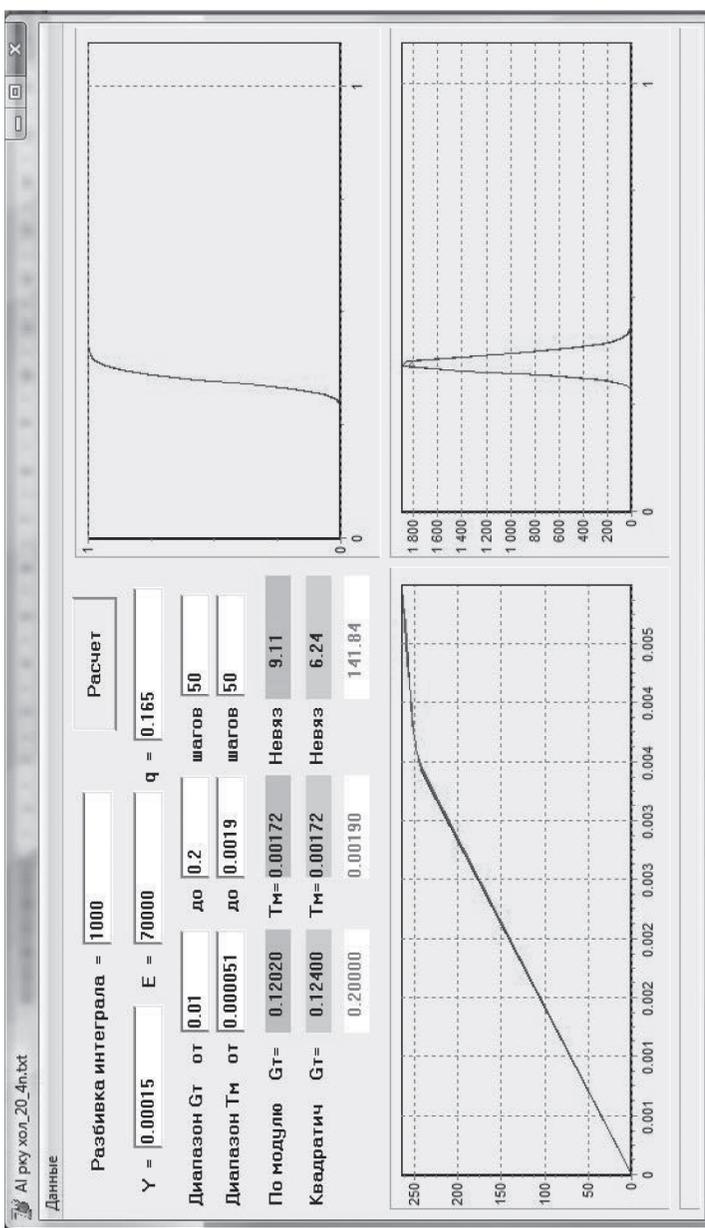


Рис. 7.17. Протокол расчета параметров распределения пределов текучести по данным кривой растяжения: a — в исходном металле; b — после двух проходов РКУП.

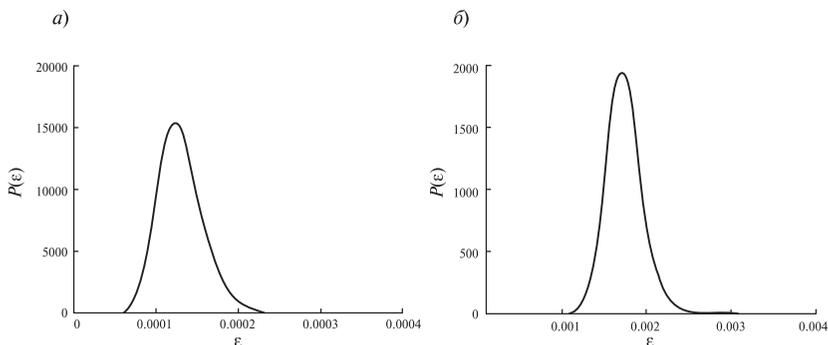


Рис. 7.18. Плотности вероятности распределения пределов текучести: *a* — в исходном металле; *b* — после двух проходов РКУП.

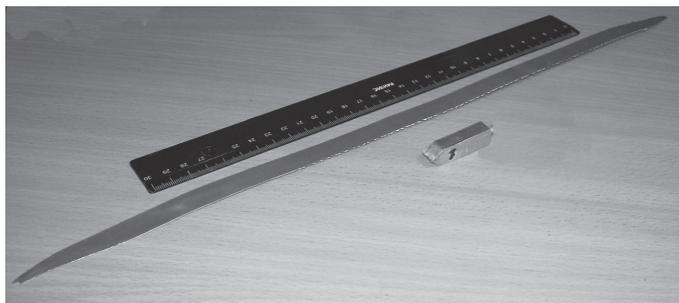


Рис. 7.19. Образец после 2 проходов РКУ-прессования и последующей прокатки.

нить другой схемой деформирования, действующей при прокатке. В этих условиях важную роль уже начинает играть УМЗ-структура материала, в котором реализуется механизм деформации — зернограничное проскальзывание.

Таким образом, приведенная выше методика определения параметров Холла-Петча с использованием вероятностных характеристик структурных и механических параметров может быть успешно использована при исследовании свойств ультрамелкозернистых и наноструктурированных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Gleiter H.* Deformation of Polycrystals / H. Gleiter // Proc. of 2nd RISO Symposium on Metallurgy and Materials Science. — Roskilde, RISO Nat. Lab., 1981. — P. 15–21.

2. *Андриевский П. А.* Наноматериалы: концепция и современные проблемы / П. А. Андриевский // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева). 2002. Т. 46, № 5. — С. 50–56.

3. *Prangnell P. B.* The formation of submicron and nanocrystalline grain structures by severe deformation // P. B. Prangnell, J. R. Bowen, A. Ghossein // Proc. of 22nd RISO International Symposium on Materials Science. — Roskilde, RISO Nat. Lab., 2001. — P. 105–126.

4. *Gleiter H.* Nanostructured Materials: state of the art and perspectives / H. Gleiter // Nanostructured Materials. 1995. Vol. 6, N1. — P. 3–14.

5. *Gleiter H.* Nanocrystalline materials / H. Gleiter // Progress Mater. Sci. 1989. Vol. 33, N4. — P. 223–315.

6. *Морохов И. Д.* Физические явления в ультрадисперсных средах / И. Д. Морохов, Л. Д. Трусов, В. И. Лаповок. — М.: Наука, 1984. — 472 с.

7. *Flagan R. C.* Proc. of NATO ASI on Nanostructured Materials / R. C. Flagan // Science & Technology. — Dordrecht; Boston; London: Kluwer Acad. Publ. 1998. Vol. 50. — P. 15.

8. *Chow G. M.* Proc. of NATO ASI on Nanostructured Materials / G. M. Chow // Science & Technology. — Dordrecht; Boston; London: Kluwer Acad. Publ. 1998. Vol. 50. — P. 31.

9. *Koch C. C.* Nanostructured Mater / C. C. Koch, Y. C. Cho. 1992. Vol. 1. — P. 207.

10. *Morris D. G.* Mechanical behavior of nanostructured materials / D. G. Morris. — Switzerland: Trans. Tech. Publication LTD, 1998. — P. 85.

11. Internal friction and shear modules in submicrograined structure / Mulyukov R. R. [et al] // Nanostructured Materials. 1995. Vol. 6. — P. 577–580.

12. Исследование триботехнических и физико- механических характеристик антифрикционных материалов на основе бронзофторопласта, модифицированных фуллероидными наночастицами / В. В. Рыбин [и др.] // Вопросы материаловедения, 2003, №3 (35). — С. 65–70.

13. Закономерности формирования в ходе развитой пластической деформации / В. В. Рыбин [и др.] // Вопросы материаловедения, 2003, №1 (33). — С. 9–28.

14. *Трефилов В. И., Моисеев В. Д.* Дисперсные частицы в тугоплавких металлах. — Киев: Наукова думка, 1978. — 240 с.

15. *Захаров М. В., Захаров А. М.* Жаропрочные сплавы. — М.: Металлургия, 1972. — 384 с.

16. *Савицкий Е. М., Дашевская О. Б.* Дисперсионное упрочнение в сплавах на основе ниобия // Изв.АН СССР. Металлы. 1967, №3. — С. 152.

17. *Баньковский О. И., Моисеев В. Ф., Печковский Э. П.* и др. Дисперсное упрочнение ниобия нитридом циркония // Проблемы прочности. 1975. №4. — С. 42–49.

18. *Шурин А. К., Дмитриева Г. П.* Фазовые равновесия в сплавах переходных металлов с тугоплавкими карбидами // Металлофизика. 1974. Вып. 53. — С. 91–95.

19. *Сомов А. И., Тихоновский М. А.* Эвтектические композиции. — М.: Металлургия, 1975. — 304 с.

20. *Портной К. И., Бабич Б. И.* Дисперсноупрочненные материалы. — М.: Металлургия, 1974. — 200 с.

21. *Казakov А. А., Прозоров В. П.* Перспективы получения жаропрочных сплавов, упрочненных тугоплавкими частицами из жидкого расплава // Двигателестроение. 1981. №10. — С. 32–35.

22. Пат. 3635769 (США). Nickel-chromium alloy/ Shaw Bevil J. — Заявл. 21.08.69; опубл. 18.01.72.

23. *Takahashi T.* Tetsu to hagane // J.Iron and Steel Inst. Jap. 1980. V. 66, №4. — P. 466–476.

24. *Masayoshi H., Kazuhiko T.* Strengthening of steel by the method of spraying oxide particles into molten steel stream // Met.Trans. 1978. V. 9, №3. — P. 383–388.

25. Пат. 2038858 (Франция). Alliages composites reinforces, procede et dispositif pour leur elaboration/ Sifferlen Raymond, Guichard Claude, Sorot Jean-Claude. Заявл. 31.03.69; опубл. 08.01.71.

26. *Абрамов И. В., Голованенко С. А., Масленков С. П., Абрамов О. В.* Упрочнение нихрома дисперсными частицами окислов // Изв.АН СССР. Металлы. 1972. №6. — С. 227–230.

27. *Киреев В. Б., Абрамов О. В., Абрамов И. В.* Влияние добавок Ti, Y, Zr и Mg на формирование структуры слитка дисперсноупрочненного нихрома // Металловедение и термообработка металлов. 1975. №11. — С. 35–36.

28. А.с. 348279 (СССР). Способ ввода синтетических тугоплавких дисперсных частиц в жидкую сталь / Б.Е.Патон, В.А.Ефимов, Ю.З.Бабаскин и др. — Оpubл. в Б.И., 1972, №25.

29. *Сабуров В.П.* Упрочняющее модифицирование стали и сплавов // Литейное производство. 1989. №9. — С. 7.

30. *Чеченцев В.И., Сабуров В.П., Замешаев Е.В.* и др. Объемное модифицирование никелевых сплавов при изготовлении отливок // Литейное производство. 1988. №9. — С. 12.

31. *Сабуров В.П.* Суспензионное модифицирование стали и сплавов ультрадисперсионными порошками // Литейное производство. 1991. №4. — С. 14.

32. *Бабаскин Ю.Э.* Особенности модифицирования сталей и никелевых сплавов дисперсными нитридами и карбидами // Новые методы упрочнения литых сплавов. — Киев, 1977. — С. 20–43.

33. Пат. №503117 (Швейцария) Bei tiefen temperaturen ductile Chromlegierungen hoher Festigkeit und Warmfestigkeit / Schmid Sigrid, Winter Heinrich. — Заявл. 12.11.68; опубл. 31.03.71.

34. Пат. 3807995 (США). Metal composite / Dohogne Charles Leroy. — Заявл. 07.09.71; опубл. 30.04.74.

35. *Трефилов В.И., Рудой А.П., Минаков В.П., Турцевич Е.В.* Исследование возможности упрочнения хрома с помощью дисперсных частиц // Тезисы док. 3-го Всесоюзн. совещания «Получение чистого хрома и его сплавов и применение их в современной технике». — Киев, 1969. — С. 56.

36. *Портной К.И., Бабич Б.Н., Светлов И.Л.* Композиционные материалы на никелевой основе. М.: Металлургия, 1979. — 264 с.

37. *Попель С.И.* // Изв. вузов. Черная металлургия. 1962, №4. — С. 5.

38. *Агеев П.Я.* // Сталь. 1957, №6. — С. 485.

39. *Романов А.А., Попель С.И.* // Труды ИМет, вып. №15. — Свердловск, 1968. — С. 3.

40. *Миркин Л.М.* Сб.: Проблемы теоретического металловедения // Труды МИСиС. №10. Оборонгиз, 1938. — С. 38.

41. *Дрозин А.Д.* Теоретический анализ роста продуктов гетерофазных химических реакций сложного состава в жидких растворах // Расплавы. 1990. №2. — С. 97–103; №3. — С. 116–120; №5. — С. 8–14; №6. — С. 78–83.

42. *Дрозин А.Д.* Теоретический анализ роста продуктов гетерофазных химических реакций в растворе // Изв. АН СССР. Металлы. 1987. №5. — С. 73–77.

43. *Холлмон И., Тарнбалл Д.* Успехи физики металлов. Т. №1. Металлургиздат, 1956.

44. *Фольмер М.* Кинетика образования новой фазы / Пер. с нем.; под ред. К.М.Горбуновой и А.А.Чернова. — М.: Наука. гл. ред. физ.-мат. лит., 1986. — 208 с.

45. Явойский В.И., Близнюков С.А., Вишкарев А.Ф. и др. Включения и газы в сталях. — М.: Металлургия, 1979. — 272 с.
46. Задумкин С.Н. Приближенный расчет поверхностной энергии некоторых карбидов и нитридов с решеткой типа NaCl // Поверхностные явления в металлах и сплавах и их роль в процессах порошковой металлургии. — Киев, 1961. — С. 51–55.
47. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов (одно- и двухкомпонентные системы) // Справочник. Ниженко В.И., Флока Л.И. — М.: Металлургия, 1981. — 208 с.
48. Кнюппель Г. Раскисление и вакуумная обработка стали / пер. с нем. — М.: Металлургия, 1973. — 311 с.
49. Turpin M.L., Elliot J.F. // J.Iron and Steel Inst. 1966. №3. V.204. — P. 217–225.
50. Forward G., Elliot J.F. // J. of Metals. 1967. №5. V.19. — P. 54–59.
51. Сергеев М.Е., Ваганов В.Е., Сурикова Н.А. Жаропрочные сплавы на никелевой основе, полученные высокоскоростной и сверхскоростной кристаллизацией расплава. Ин-т «Черметинформация». — М., 1990. Обзор информ. Сер. Металловедение и термическая обработка. Вып. 1. — 31 с.
52. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. — М.: Логос, 2000. — 272 с.
53. Процессы пластического структурообразования металлов / В.М. Сегал и др. — Мн.: Навука і тэхніка, 1994. — 232 с.
54. Бриджмен П.В. Исследование больших пластических деформаций и разрыва / П.В. Бриджмен. — М.: Изд-во иностранной литературы. 1955. — 444 с.
55. Салищев Г.А., Валиахметов О.Р., Галеев Р.М., Малышева С.П. // Металлы. 1996. № 4. — С. 86.
56. Assessment of Austenite Static Recrystallization and Grain Size Evolution during Multipass Hot Rolling of a Niobium-Microalloyed Steel// Manuel Gumez*, Lucna Rancel, and Sebastián F. Medina. Met. Mater. Int., Vol. 15, No. 4 (2009), pp. 689~699.
57. Колбасников Н.Г. Теория обработки металлов давлением. Сопротивление деформации и пластичность. — СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2000. — 320 с.
58. Колбасников Н.Г., Кондратьев С.Ю. Энтропия. Структура. Фазовые превращения и свойства металлов. — СПб.: Наука, 2006. — 360 с.
59. Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов. — М.: Металлургия, 1986. — 224 с.
60. Quantitative Structure-Property Relationships for Complex Bainitic Microstructures. // Commission of European Communities ECSC Sponsored Research Project. Final Report. Swedish Institute For Metals Research. 2003.

61. Nanoparticle Production by Copper (II) Acetylacetonate Vapor Decomposition — The Effect of Carrier Gas Oxygen Concentration/ Nasibulin A.G. [et al] Richard O., Kauppinen E.I., Brown D.P., Jokiniemi J.K., Altman I.S. - *Aerosol Sci. Tech.* 2002. V. 36, № 8. — P. 899–911.

62. *Choi, C.-J.* Production of Fe-C nanoparticles by chemical vapor condensation method / Choi C.-J., Tolochko O.V., Kim J.-C., and Kim B.-K. / 6th International Aerosol Conference September 9–13, 2002: Book of abstracts. Taiwan, Taipei. 2002. V.1. — P. 471–472.

63. Особенности формирования и роста наночастиц на основе железа при окислении / Васильева Е.С. и др. // «Высокие интеллектуальные технологии и генерация знаний в образовании и науке»: Материалы XII международной конференции. — СПб.: СПбГПУ, 2005. Т. 1. — С. 308–311.

64. *Васильева Е.С.* Технология получения наноразмерных частиц на основе железа методом аэрозольного синтеза / Васильева Е.С., Толочко О.В. Цеменко В.Н. // «XXXIII неделя науки СПбГПУ», 29 ноября – 4 декабря 2004: Материалы межвузовской научно-технической конференции. — СПб: СПбГПУ, 2005. Ч. III. — С. 192–194.

65. Применение метода Мессбауэровской спектроскопии для анализа фазового состава наночастиц на основе железа/ Васильева Е.С. [и др.] // Письма в Журнал технической физики. 2007. Т.33, Вып.1. — С. 81–87.

66. *Sugimoto T.* Fine Particles - Synthesis, Characterization and Mechanisms of Growth / ed. by T. Sugimoto. — New York: Marcel Dekker, 1996. — P. 235–240.

67. Aerosol Synthesis and Growth Mechanism of Magnetic Iron Nanoparticles/ Kim D. [et al] // *Material Science Forum.* 2007. V. 534–536. — P. 9–12.

68. *Vasilieva E.S.* Production and application of metal-based nanoparticles / Vasilieva E.S. [et al] : 2nd International conference “European Nanosystems 2006» (ENS 2006), 13–15 December 2006: Book of abstract. Paris, France. 2006. — P. 75–79.

69. Structure, Phase Composition and Growth Mechanisms of Iron-based Nanoparticles Synthesized by Chemical Vapor Condensation / Vasilieva E.S. [et al] // 7th International Conference “Solid State Chemistry 2006” (SSC 2006) 24–29 September 2006: Book of abstracts. Pardubice, Czech Republic. 2006. — P. 122–123.

70. *Hayashi C.* Ultra-Fine Particles: Exploratory, Science and Technology / ed. by Hayashi C., Ueda R., Tasaki A. USA, NJ: Noyes Publ. Westwood, 1997. — P. 447.

71. *Мартин Дж.* Стабильность микроструктуры металлических систем / Мартин Дж., Доэрти Р. — М.: Атомиздат, 1978. — 280 с.

72. *Вол А.Е.* Строение и свойства двойных металлических систем / А.Е. Вол. — М.: ФИЗМАТГИЗ, 1962. — С. 693.

73. Studies of Mechanism of Single-Walled Carbon Nanotube Formation / Nasibulin A.G. [et al] // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2006. V. 6. — P. 1–14.

74, 75. Aerosol synthesis of iron and iron carbide nanoparticles: experimental and theoretical study / Tolochko O.V. [et al] : European Aerosol Conference, Madrid, Spain. 31 August – 5 September 2003. V.1 // J. Aerosol Sci. P. 301–302.

76. Васильева Е.С., Насибулин А.Г., Толочко О.В., Каурпинен Еско I. Синтез наночастиц на основе железа методом парофазного разложения пентакарбонила железа в атмосфере монооксида углерода / Васильева Е.С. [и др.] : Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2006. Т. 4. — 9 с. p://www.chemphys.edu.ru/pdf/2006-07-18-001.pdf.

77. Sugimoto T. Fine Particles — Synthesis, Characterization and Mechanism of Growth / Ed. by T.Sugimoto, Marcel Dekker, — Inc. New York-Basel. 1996.

78. Xueming M.A. Structure and properties of bulk nanostructured WC-Co alloy by mechanical alloying / Xueming M.A., Gang J.I., Ling Z., Yuanda D. // J. of alloys and compounds. 1998. V. 264. — P. 267–270

79. Thermochemical synthesis of nanophase WC/Co / Kim B.K. [et al] : Proc. PM World Congress, Kyoto, 1993. — P. 1252–1255

80. Yamamoto T. High resolution transmission electron microscopy study in VC doped WC-Co compounds / Yamamoto T., Ikuhara Y., Sakuma T. // Science and technology of advanced materials. 2000. V.1. — P. 97–104.

81. Bock A. Inhibition of grain growth on submicron cemented carbides / Bock A., Schubert W.D. and Lux B. // Powder Metall. Intern., Vol. 24(1992), 20–26

82. Hu L. Preparation of Ultrafine Powder: the Frontier of Chemical Engineering (review) / Hu L., Chen M. // Materials Chemistry and Physics. 1996. V.43. — P. 212–219.

83. Морохов И.Д. Ультрадисперсные металлические среды / Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П. — М.: Атомиздат, 1977. — 356 с.

84. Помогайло А.Д. Наночастицы металлов в полимерах / Помогайло А.Д., Розенберг А.С, Уфлянд П. Е. — М.: Химия, 2000. — 671 с.

85. Горелик С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. // Учебное пособие для вузов, 3-е изд. доп. и перераб. — М., МИСИС, 1994. — 328 с.

86. Schelm S. Tuning the surface-plasmon resonance in nanoparticles for glazing applications / Schelm S, Smith G B. // J. Appl. Phys. 2005. 97 (124314): 1–8.

87. Структура и магнитные свойства наночастиц на основе железа в оксидной оболочке / Толочко О.В. и др. // Письма в журнал технической физики. 2005. Т. 31. Вып. 18. — С. 30–36.

88. Kodama R.H. Magnetic nanoparticles / Kodama R.H. // J. Magn. Mater. 1999. Vol. 200. — P. 359–372.

89. *Hu L.* Preparation of ultrafine powder: the frontier of chemical engineering (review) / L. Hu, M. Chen. // *Materials Chemistry and Physics*. 1996. V. 43. P. 212–219.

90. *Hayashi C.* Ultra-Fine Particles: Exploratory, Science and Technology / ed. by C. Hayashi, R. Ueda, A. Tasaki. 1997. Noyes Publ. Westwood, NJ. USA. 447 p.

91. *Choi C.J.* Preparation of iron nanoparticles by chemical vapor condensation / C.J. Choi, O. Tolochko, B.K. Kim // *Materials Letters*. 2002. V. 56. — P. 289–294.

92. Morales. Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles / G. F. Goya [et al] // *Journal of Applied Physics*. September 1. 2003. Vol. 94, Issue 5. — P. 3520–3528.

93. *Gong W.* Ultra fine particles of Fe, Co, and Ni ferromagnetic metals / Gong W., Zhao H., Li Z. and Chen J. // *J. Appl. Phys*. 1991. Vol. 69. — P. 5119–5121.

94. *Васильева Е.С., Толочко О.В., Семенов В.М., Володин В.С., Ким Д.* Применение метода Мессбауэровской спектроскопии для анализа фазового состава наночастиц на основе железа // *Письма в журнал технической физики*. 2007. Т.33. Вып.1. — С. 81–87.

95. *Барабанов В. Ф.* Современные физические методы в геохимии / под ред. В. Ф. Барабанова. — Л.: ЛГУ, 1990. — 245 с.

96. Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles / Goya G. F. [et al] // *Journal of Appl. Phys*. 94 (2003) №5. — P. 3520–3528.

97. Магнитные свойства наночастиц на основе железа, легированных кобальтом / Ким Д. и др. // *Физика и химия стекла*. 2007. Т. 33, №3. — С. 304–307.

98. *Лякишев Н.П.* Нанокристаллические структуры — новое направление развития конструкционных материалов / Лякишев, Н.П. // *Вестник Российской Академии наук*. т. 73, № 5, с. 422 (2003).

99. *Dominguez O.* The Relationship between Consolidation Behavior and Particle Size in Fe Nanometric Powders / Dominguez O., Phillippot M., Bigot J. // *Scripta Metallurgica and Materialia*. 1995. Vol. 32. No 1. — P. 13–17.

100. *Hwang N.M., Park Y.J., Kim D.-Y., Yoon D.Y.* // *Scripta Materialia*. 2000. №42. — P.425.

101. *Vivek K. Gupta, Yoon D.-H., Harry M. Meyer, Jian Luo* // *Acta Materialia*. 2007. №55. — P. 3131.

102. *Vacek J.* // *Hutnicke Listy*. 1955. №10. — P. 469.

103. *Айзенкольб Ф.* Успехи порошковой металлургии. — М.: Металлургия, 1969.

104. *Jia C., Liu X., Guan X.* // *Rare Metals*. 2001. №20. — P. 183.

105. *Randall M. Germann, Olevsky E.* // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2005. Vol. 2. №23. — P. 77.

106. Панин В.Е., Кочелясов И.И., Ким Е.Е., Заяц И.И. // Порошковая металлургия. 1978. №10. — С. 32.
107. Орданьян С.С., Неишор В.С., Савельев Г.А. // Порошковая металлургия. 1981. №6. — С. 37.
108. Tolochko O.V., Klimova O.G., Ordanian S.S., Cheong D.-I. and Kim Y. Effects of tungsten nanoparticles additions on the densification of micron size tungsten powder // Reviews of Advanced Material Science. V. 21 (2009). — P. 14–31.
109. Aluminum Oxide Dispersion Strengthened Copper Produced by Thermo-Chemical Method /Lee D.W. [et al] // Powder Metallurgy. 2002. V.45. No3. — P. 267–270.
110. Соколовская Е.М. Металлохимия / Е.М. Соколовская, Л.С. Гудей. — М.: Изд. МГУ. 1986. — 350 с.
111. A Material For Today, A Technology For Tomorrow “GlidCop”: SCM Metal Products Inc., Cleveland, OH, USA, 1988.
112. Bock A. Inhibition of grain growth on submicron cemented carbides / Bock A., Schubert W.D. and Lux B. // Powder Metall. Intern. Vol. 24(1992), 20–26.
113. Толочко О.В. Механические свойства нанопорошкового сплава WC-10Co / Толочко О.В., Ким В.К. // Научно-технические ведомости СПбГТУ. 2003. №3 (33). — С. 74–77.
114. Jia K. Microstructure, hardness and toughness of nanostructured and conventional WC-Co composites / Jia K., Fisher T.E., and Gallois B. // Nanostructured Materials. 1998. V. 10. No 5. — P. 875–891.
115. Валиев Р.З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р.З. Валиев, И.В. Александров. — М.: Логос, 2000. — 271 с.
116. Valiev R.Z. // Nanostructured Materials. 1995. V. 6. — P. 73.
117. Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов / В.В. Рыбин. — М.: Металлургия, 1986. — 224 с.
118. Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов / С.С. Горелик, С.В. Добаткин, Л.М. Капусткина. — М.: МИСИС, 2005. — 432 с.
119. Коджаспиров Г.Е. Физические основы и ресурсосберегающие технологии изготовления изделий пластическим деформированием / Г.Е. Коджаспиров, А.И. Рудской, В.В. Рыбин. — СПб.: Наука, 2007. — 350 с.
120. Valiev R.Z., Korznikov A.V., Mulyukov R.R. // Mater. Sci. Eng. 1993. V.A186. — P. 141.
121. Valiev R.Z. Ultrafine-grained materials prepared by severe plastic deformation. / Ed.R.Z.Valiev //Annales de Chimie. Science des Materiaux. 1996. V. 21. — P. 369.
122. Iwahashi Y., Wang J., Horita Z., Nemoto M., Langdon T.G. // Scripta Mater. 1996. V. 35. — P. 143.
123. 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.

124. *Mishra R.Z., Valiev R.Z., McFadden S.X., Islamgaliev R.K., Mukherjee A.K.* // Scripta Mater. 1999. V. 40. — P. 1151.
125. Получение ультрамелкозернистого листа из ультранизкоуглеродистой стали пакетной прокаткой / Г.Е.Коджаспиров и др. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2007. №12. — С. 13–16.
126. Современные достижения в теории и технологии пластической обработки металлов / А.И. Рудской и др. — СПб.: СПбГПУ, 2007. — С. 284–288.
127. Процессы пластического структурообразования металлов / В.М. Сегал и др. — Мн.: Наука і тэхніка, 1994. — 232 с.
128. *Бриджмен П.В.* Исследование больших пластических деформаций и разрыва / П.В. Бриджмен. — М.: Изд-во иностранной литературы, 1955. — 444 с.
129. *Salishev G.A.* Formation of submicrocrystalline structure in the titanium alloy VT8 and its influence on mechanical properties / G.A. Salishev, O.R. Valiakhmetov, R.M. Galeyev // J. Mater. Sci. 1993. Vol.28. — P. 2898–2904.
130. *Segal V.M.* Slip line solutions, deformation mode and loading history during equal channel angular extrusion / V.M. Segal // Materials Science and Engineering. 2003. Vol. 345A, N1 2. — P. 36–46.
131. Равноканальная многоугольная экструзия / В.Н. Варюхин [и др.] // Физика и техника высоких давлений. 2001. Т. 11, №1. — С. 31–39.
132. Винтовая экструзия — процесс накопления деформации / Я.Е. Бейгельзимер [и др.]. — Донецк: Фирма ТЕАН, 2003. — 87 с.
133. Новые схемы накопления больших пластических деформаций с использованием гидроэкструзии / Я.Е. Бейгельзимер [и др.] // Физика и техника высоких давлений. 1999. Т.9, №3. — С. 109.
134. *Мазурский М.И.* О некоторых принципах получения однородной сверхмелкозернистой структуры методами обработки металлов давлением / М.И. Мазурский, Ф.У. Еникеев // Кузнечно-штамповочное производство. 2000. №7. — С. 15–18.
135. Properties and nanostructures of materials processed by SPD techniques / Ed. By Y.T.Zhu [et al] // Ultrafine Grained Materials II. 2002. — P. 331–340.
136. *Jong–Jin, Park.* Numerical analysis of plastic deformation in Constrained Groove Pressing / Park Jong–Jin, Hyuk Shin Dong // Ultrafine Grained Materials II. 2002. — P. 253–258.
137. Закономерности упрочнения волокнистых наноматериалов, полученных пакетной гидроэкструзией / В.Н. Варюхин [и др.] // Физика и техника высоких давлений. 2003. Т.13, № 1. — С. 96–105.
138. *Сынков С.Г.* Пакетная гидроэкструзия микроволокон из хромоникелевых сталей / С.Г. Сынков, В.Г. Сынков, А.Н. Сапронов // Физика и техника высоких давлений. 1996. Т. 6, №2. — С. 141–145.

139. Novel ultra — high straining process for bulk materials — development of the accumulative roll — bonding (ARB) process / Y. Saito [et al]. // *Acta Materialia*. 1999. Vol. 47, Issue 2. — P. 579–583.
140. *Сторожев М.В.* Теория обработки металлов давлением / М.В. Сторожев, Е.А. Попов. — М.: Машиностроение, 1971. — 424 с.
141. *Казакевич Г.С.* Механика сплошных сред. Теория упругости и пластичности / Г.С. Казакевич, А.И. Рудской. — СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2003. — 264 с.
142. *Кайбышев О.А.* Сверхпластичность, измельчение структуры и обработка труднодеформируемых сплавов / О.А. Кайбышев, Ф.З. Утяшев. — М.: Наука, 2002. — 438 с.
143. *Kodjaspirov G.E.* Application of severe plastic deformation to produce ultrafine-grained and nanostructured metallic materials / Kodjaspirov G.E. Rudskoy A.I., Drakatos P.A. // Proc. of “International Scientific Conference New Technologies and Achievements in Metallurgy and Material Engineering”, Chestochowa, Poland. 2005. — P. 638–641.
144. *Салищев Г.А., Валиахметов О.Р., Галеев Р.М., Малышева С.П.* // *Металлы*. 1996. №4. — С. 86.
145. *Saito Y., Utsunomiya H., Tsuji N., Sakai T.* // *Acta mater*. 1999. Vol. 47. No. 2. — P. 579–583.
146. *Коджаспиров Г.Е.* Влияние числа слоев при многоэтапной пакетной прокатке на формирование наноструктуры в листе из IF-стали. / Г.Е. Коджаспиров, С.В. Добаткин, А.А. Наумов // 2-ая Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2007». — Новосибирск, 2007. — С. 167.
147. *Rudskoy A.I.* IF-steel sheet anisotropy under accumulative Roll bonding process / Rudskoy A.I., Kodjaspirov G.E., Naumov A.A. // 8th-International scientific conference “New Technologies and Achievements in Metallurgy and Material Engineering”. — Czestochowa. 2007. — P. 532–539.
148. *Zhu Y.T.* Observation and issues on mechanisms of grain refinement during ECAP process / Y.T. Zhu, T.C. Lowe // *Mater. Sci. Eng.* 2000. Vol. A291. — P. 46–53.
149. *Met. Trans.* / Y. Iwahashi [et al]. 1998. Vol. 29A. — P. 2503.
150. *Ferrase S.* *Metall. Mater. Trans.* / S. Ferrase, V.M. Segal, K.T. Hartwig. 1997. Vol. 28A. — P. 1047.
151. *Horita Z., Furucava M., Nemoto M., Langdon T.G.* Grain refinement of aluminum using equal channel angular pressing. *Mater. Res. soc. Sump. Proc.* Vol. 601. Superplasticity — Current status and future potential. P. 311–322. Symposium held Nov. 29–Dec. 1, 1999 Boston. Massachusetts, USA.
152. *Зенкевич О.* Метод конечных элементов в технике / О. Зенкевич — М.: Мир, 1975. — 541 с.
153. *Колмогоров В.Л.* Напряжения, деформации, разрушение / В.Л. Колмогоров. — М.: Металлургия, 1970. — 230 с.

154. *Богатов А.А.* Ресурс пластичности при обработке металлов давлением / А.А. Богатов, О.И. Мижирицкий, С.В. Смирнов. — М.: Металлургия, 1984. — 150 с.
155. *Сегал В.М.* Развитие обработки материалов интенсивной сдвиговой деформацией / В.М. Сегал // *Металлы*. 2004. №1. — С. 5–14.
156. *Жолобов В.В.* Прессование металлов / В.В. Жолобов, Г.И. Зверев. — М.: Металлургия. 1971. — 456 с.
157. *Лаповок Р.Е.* Роль противодавления при равноканальном угловом прессовании / Р.Е. Лаповок // *Металлы*. 2004. №1. — С. 44–50.
158. *Довнар С.А.* Термомеханика упрочнения и разрушения штампов объемной штамповки / С.А. Довнар. — М.: Машиностроение, 1975. — 255 с.
159. *Рудской А.И.* Теория и технология прокатного производства / А.И. Рудской, В.А. Лунев. — СПб.: Наука, 2005. — 540 с.
160. *Третьяков А.В.* Механические свойства металлов и сплавов при обработке давлением / А.В. Третьяков, В.И. Зюзин. — М.: Металлургия, 1983. — 244 с.
161. *Кузьменко В.А.* Новые схемы деформирования твердых тел. — Киев: Наукова думка, 1973. — 200 с.
162. *Пальмов В.А.* Колебания упругопластических тел. — М.: Наука, 1976. — 328 с.
163. *Друккер Д.* Континуальная теория пластичности в микро- и макро-масштабе // *Механика*. 1971. Вып. 3. — С. 125–158.
164. *Ишлинский А.Ю.* Продольные колебания стержня при наличии линейного закона последствия и релаксации // *Прикл. математ. и механ.* 1940. Т. 4. Вып. 1. — С. 79–92.
165. *Витвицкий П.М., Попина С.Ю.* Прочность и критерии хрупкого разрушения стохастически дефектных тел. — Киев: Наукова думка, 1980. — 187 с.
166. *Лебедев А.А.* О возможном совмещении условий пластичности и хрупкого разрушения // *Прикл. мех.* — Киев, 1968. Т. 4. Вып. 8. — С. 85–93.
167. *Писаренко Г.С., Лебедев А.А.* О форме предельной поверхности механического критерия прочности // *Прикл. мех.* — Киев. 1968. Т. 4. Вып. 3. — С. 75–81.
168. *Чечулин Б.Б.* Масштабный фактор и статистическая природа прочности металлов. — М.: Металлургия. 1963. — 120 с.; *Фрейденталь А.М.* Статистический подход к хрупкому разрушению // *Разрушение*. — М.: Мир, 1975. Т. 2. — С. 616–645.
169. Изучение распределения размеров структуры при термомеханической обработке ниобий-титанового сплава / Г.Е. Сторожилов и др. // *Вопросы атомной науки и техники*. 2006. №1. — С. 67–71.

170. *Малыгин Г.А.* Влияние дисперсии распределения зерен по размерам на прочность и пластичность нанокристаллических металлов / Г.А. Малыгин // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. Вып. 6. — С. 1013–1017.

171. *Колмогоров А.Н.* О логарифмически-нормальном законе распределения размеров частиц при дроблении / А.Н. Колмогоров // Доклады Академии Наук СССР. 1941. Т. 31, №2. — С. 99–101.

172. *Химмельблау Д.* Прикладное нелинейное программирование / Д. Химмельблау. — М.: Мир, 1975. — 534 с.

173. *Нохрин А.В., Чувильдеев В.И.* и др. Механические свойства нано- и микрокристаллических металлов. Учебн.-методич. м-л по прогр. повыш. квалиф. «Новые материалы электроники и оптоэлектроники для информационно-телекоммуникационных систем». — Н.Новгород, 2007. — 46 с.

174. *Гуткин М.Ю., Овидько И.А.* Предел текучести и пластическая деформация нанокристаллических материалов / М.Ю. Гуткин, И.А. Овидько // Успехи механики.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1 Наномодифицирование металлических расплавов	6
Глава 2 Получение субмикронной и нанокристаллической структуры металлов методами горячей деформации	22
2.1. Исследование возможности измельчения зерна трехстадийной деформацией в аустенитной области	25
2.2. Исследование возможности измельчения зерна трехстадийной деформацией в аустенитной области и в межкритическом интервале	30
2.3. Исследование возможности измельчения зерна интенсивной пластической деформацией N, совмещенной с термоциклированием	31
2.4. Исследование возможности измельчения зерна трехстадийной деформацией в аустенитной области, в межкритическом интервале и окончательной деформации при 700÷400 °С	32
2.5. Анализ структуры методом обратно рассеянных электронов	43
2.6. Тестирование механических свойств материалов с субмикронной и нанокристаллической структурой	44
Глава 3 Технологические особенности получения нанопорошков	50
3.1. Газофазный синтез наноразмерных частиц	51
3.1.1. <i>Однокомпонентные наночастицы (Fe, Ni, W)</i>	<i>53</i>
<i>Синтез наночастиц на основе железа при атмосферном давлении</i>	<i>60</i>

<i>Сравнение структуры частиц, полученных в вакууме и при атмосферном давлении в среде инертного газа</i>	66
3.1.2. <i>Легированные металлические наночастицы (Fe–Co, Ni–Cu)</i>	68
3.1.3. <i>Карбидные частицы, полученные путем реакции с атмосферой несущего газа</i>	72
<i>Получение наночастиц системы железо-углерод</i>	74
3.2. <i>Метод термического разложения солей</i>	79
3.2.1. <i>Получение дисперсно-упрочненных сплавов Cu–Al₂O₃</i>	79
3.2.2. <i>Нанопорошковый сплав WC–10Co</i>	83
3.3. <i>Получение наноразмерных порошков путем диспергирования</i>	85
Гла в а 4. Структура и свойства нанопорошков, особенности их компактирования	90
4.1. <i>Магнитные свойства наночастиц на основе железа</i>	90
4.2. <i>Особенности компактирования наноструктурированных материалов методами порошковой металлургии</i>	101
4.2.1. <i>Компактирование неагломерированных нанопорошков</i>	101
4.2.2. <i>Применение добавок наноразмерных частиц для активации процесса спекания вольфрама</i>	107
4.2.3. <i>Компактирование сплавов Cu–Al₂O₃</i>	112
4.2.4. <i>Особенности процесса спекания и механические свойства сплавов WC–Co</i>	118
Гла в а 5. Нанотехнологические аспекты металлических материалов в условиях интенсивной пластической деформации	123
5.1. <i>Структура и механические свойства</i>	123
5.1.1. <i>Чистые металлы</i>	123
5.1.2. <i>Стали и сплавы</i>	125
5.2. <i>Основные методы интенсивной пластической деформации</i>	128
5.2.1. <i>Деформация кручением под высоким давлением</i>	134
5.2.2. <i>Всесторонняя ковка</i>	137
5.2.3. <i>Пакетная прокатка в режимах термомеханической обработки</i>	139

5.2.4. Технологические процессы изготовления сверхтонких (5–30 мкм) вакуумноплотных фольг и пленок	143
5.2.5. РКУ-прессование как метод получения объемных СМК и НК материалов	148
5.3. Сравнительный анализ особенностей деформирования заготовок методами интенсивной пластической деформации	154

Глава 6. Исследование механики процесса получения ультрамелкозернистых металлических материалов в условиях равноканального углового прессования	166
6.1. Конечно-элементный анализ механики РКУ-прессования	166
6.1.1. Влияние геометрии канала	167
6.1.1.1. Неустановившаяся стадия процесса	168
6.1.1.2. Установившаяся стадия процесса	176
6.1.1.3. Оценка неравномерности деформированного состояния	181
6.2 Влияние контактного трения	186
6.2.1. Установившаяся стадия процесса	187
6.2.2. Оценка неравномерности деформированного состояния	192
6.2.3. Сравнительный анализ результатов численного моделирования	194
6.3. Расчетно-экспериментальное исследование процесса РКУ-прессования	195
6.3.1. Инструмент для РКУ-прессования	196
6.3.2. Материал для РКУ-прессования	196
6.3.3. Анализ кинематики течения материала в канале ..	197
Экспериментальные исследования влияния различных смазок на кинематику течения металла при РКУ-прессовании	197
Численное моделирование	202
6.3.4. Энергосиловые параметры	205
6.3.5. Анализ деформированного состояния	
Экспериментальные исследования деформированного состояния металла при РКУ-прессовании	208
6.3.6. Исследование структуры и свойств металла после РКУ-прессования	213

Глава 7. Вероятностные реологические модели ультрамелкозернистых и наноструктурированных материалов и экспериментальное определение параметров реологических уравнений	218
7.1. Построение определяющих уравнений для процессов пластического деформирования	218
7.1.1. <i>Одномерные вероятностные реологические модели</i>	220
7.1.2. <i>Выбор и обоснование вероятностных характеристик</i>	223
7.2. Определение вида и параметров вероятностных функций распределения зерен в УМЗ и НК материалах	226
7.2.1. <i>Эффект Холла-Петча</i>	226
7.2.2. <i>Выбор и обоснование закона распределения зерен по размерам</i>	228
7.2.3. <i>Унимодальные и полимодальные плотности вероятности распределения зерен по размерам</i>	230
7.2.4. <i>Методика определения параметров статистических функций по экспериментальным данным</i>	231
7.2.5. <i>Интегральные оценки</i>	232
7.2.6. <i>Экспериментальное определение параметров вероятностных функций</i>	233
7.3. Экспериментальное определение параметров Холла–Петча	238
7.3.1. <i>Связь вероятностных функций распределения внутренних параметров и методика определения параметров Холла–Петча (ХП)</i>	238
7.3.2. <i>Экспериментальные данные и расчет параметров ХП</i>	239
Литература	254

Научное издание

Член-Корреспондент РАН
Андрей Иванович Рудской

**НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ**

Утверждено к печати
Ученым советом СПбГПУ

Редактор издательства *Р. Н. Беркутов*
Технический редактор *И. М. Кашеварова*
Компьютерная верстка *Н. В. Стасеевой*

Книга отпечатана с оригинал-макета, подготовленного Издательством
Политехнического университета

Налоговая льгота — Общероссийский классификатор продукции
ОК 005–93, т. 2; 95 3004 — научная и производственная литература

Санкт-Петербургская издательская фирма «Наука» РАН.
199034, Санкт-Петербург, Менделеевская лин., 1.
e-mail: main@nauka.nw.ru
Internet: www.naukaspb.com

Подписано в печать 20.02.2009. Формат 60×90/16. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 16.5, Уч. изд. л. 14.7. Тираж 300. Заказ 7909b.

Отпечатано в типографии
Издательства Политехнического университета.
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.

ISBN 978-5-02-025488-6



9 785020 254886