

УДК 621.923

А.А. Симонова, к.т.н., доц.

*Кременчуцький національний університет
імені Михайла Остроградського*

М.В. Верезуб, д.т.н., проф.

НТУ «Харківський політехнічний інститут»

Дж.Каптай, д.т.н., проф.

Мішкольцький технічний університет

ЕВОЛЮЦІЯ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНО- І СУБМІКРОКРИСТАЛІЧНИХ МЕТАЛІВ ТА СПЛАВІВ ПРИ МЕХАНІЧНІЙ ОБРОБЦІ

Розглянуто особливості поведінки нано- і субмікросталічних металів та сплавів під впливом теплових чинників механічної обробки. Наведено закономірності впливу температурного фактору на інтенсивність зростання зерна та зміну механічних властивостей. Запропоновано залежність для визначення інтенсивності зростання зерна для чистих металів і сплавів без включень.

Вступ. Серед нанокристалічних матеріалів особливе місце займають об'ємні нанокристалічні матеріали – полікристали з розміром зерна близько 100 нм та менше.

Також відомо, що субмікросталічні матеріали можуть бути визначені як полікристали з малим розміром зерна, де середній його розмір складає менше мікрона, тобто відноситься до субмікронного (100–1000 нм) або нанокристалічного (< 100 нм) діапазонів [1]. Нано- і субмікросталічні (НК и СМК) матеріали, отримані спеціальними методами інтенсивного пластичного деформування (ПД), мають цілу низку унікальних фізико-механічних властивостей [1–3].

У таблиці 1 наведено механічні властивості крупнокристалічних (КК), субмікросталічних і нанокристалічних матеріалів [1–4].

*Таблиця 1
Механічні властивості КК, СМК і НК металів та сплавів*

Матеріал	Стан	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	ψ , %
----------	------	----------------------	------------------	--------------	------------

Титан ВТ1-0	НК	810	816	10	45
	СМК	800	760	18	56
	КК	380	460	26	60
Титановий сплав ВТ6	СМК	1300	1350	8	60
	КК	980	1050	9	35
Алюмінієвий сплав АМг6	СМК	355	435	20	42
	КК	195	380	35	47
Сталь 35ХГС	СМК	990	1120	8	39
	КК	760	920	16	56

Викладення основного матеріалу. Мікротвердість НК матеріалів в 2–5 рази вище, ніж твердість крупнокристалічних (КК) аналогів, причому це не залежить від методу отримання матеріалу [1]. У ряді робіт спостерігали падіння твердості із зменшенням розміру зерна нижче деякого критичного розміру, що пов'язують із збільшенням частки потрійних стиків границь зерен [5]. Міцність НК металевих матеріалів при розтягуванні істотно перевищує міцність крупнокристалічних аналогів, як для чистих металів, так і для сплавів, при цьому значення пластичності досить високі, що, очевидно, є наслідком значної зернограничної деформації. Механічні властивості НК і СМК матеріалів значно перевищують механічні властивості крупнокристалічних аналогів. Наприклад, межа плинності і мікротвердість НК міді в 4 рази вище, ніж для КК міді. З представлених даних видно, що при кімнатній температурі міцнісні властивості НК і СМК матеріалів вище, ніж для КК матеріалів. Важливо, що пластичність НК і СМК матеріалів залишається на досить високому рівні. Зносостійкість наноструктурних металевих матеріалів значно вище зносостійкості крупнокристалічних сплавів. Так, при зменшенні розміру зерна в нікелі від 10 мкм до 10 нм швидкість зносу зменшується від 1330 до 7,9 мкм³/мкм [2]. Необхідно зазначити, що фізичні властивості НК і СМК матеріалів визначаються не тільки розміром елемента структури, але і граничними умовами, в яких даний елемент знаходиться. Велике значення тут має структура границь, а також внутрішні напруги, які обумовлені впливом сусідніх зерен. Експериментальні дані свідчать про те, що багато особливостей поведінки НК і СМК матеріалів обумовлені їх особливою структурою, в першу чергу великою довжиною міжзерених границь та їх неврівноваженістю [2, 5].

Однією з особливостей нано- і субмікроструктурних матеріалів, отриманих методами інтенсивного пластичного деформування є істотна нестабільність їх структури при нагріванні. Зокрема, температура рекристалізації в НК і СМК матеріалах виявляється

істотно нижче звичайної температури рекристалізації чистих металів ($\sim 0,4T_m$, T_m —абсолютна температура топлення) і становить $T_1 = 0,275 \dots 0,35 T_m$ [6]. Крім того, рекристалізація в НК і СМК матеріалах носить бурхливий характер: швидкість зростання зерен при $T > T_1$ виявляється аномально високою для зазначеного температурного інтервалу. Зміна розміру зерна різних НК і СМК чистих металів та сплавів під впливом температурного і часового факторів наведено в таблиці 2 [2, 7–11].

Таблиця 2

Зміна розміру зерна НК і СМК матеріалів під впливом температури

Матеріал	Розмір зерна після ПД, нм	Температура нагріву, К	Час впливу температури, год.	Отриманий розмір зерна, нм
Титан ВТ1-0	100	693	5	150
		773	3	1000
		1073	0,5	50000
Нікель НП-1	110	300	0,5	110
		373	0,5	140
		450	0,5	150
		473	0,5	220
Мідь М0	250	498	0,5	600
		503	0,5	800
		523	0,5	1000
Ніобій Нб1	100	673	2	120
		773	2	240
		973	2	940

Закінчення табл. 2

Сталь 10Г2ФТ	260	773	0,5	370
		873	0,5	2200
		973	0,5	2900
Титановий сплав ВТ6	100	873	1	300
		923	1	600
		973	1	1000
Інтерметалід Ti_3Al	300	573	2	300
		973	2	27000

У всіх досліджених металах та сплавах, підданих інтенсивній деформації, при нагріванні спостерігали близьку за характером еволюцію наноструктур. Типовим є розвиток процесів повернення,

пов'язаних з перерозподілом і анігіляцією дислокацій на границях і в тілі зерен. Мають місце також рекристалізаційні процеси, що призводять до зростання зерен, проте послідовність цих процесів визначається хімічним складом і природою металу (енергією дефектів упаковки, типом кристалічної решітки), а також умовами інтенсивної пластичної деформації, які визначають характер вихідних наноструктур.

Більшість фізичних властивостей характеризуються екстремальною поведінкою при досягненні певного критичного розміру зерна. Це явище в літературі отримало назву розмірного ефекту. За Гляйтером [5], розмірний ефект – це явище, яке спостерігається при відповідності лінійного розміру певного блоку мікроструктури та характеристичної довжини, яка визначає дану фізичну властивість (довжина вільного пробігу електронів, фотонів, довжина світлової хвилі та ін.).

Підвищення температури призводить до зростання зерна і, як наслідок, до значного зменшення фізико-механічних властивостей, як металів, так і сплавів. Розглянемо залежність значення мікротвердості від величини розміру зерна для технічно чистих металів (рис. 1) [2, 3, 7, 8] і температурного впливу для сплавів (рис. 2) [12].

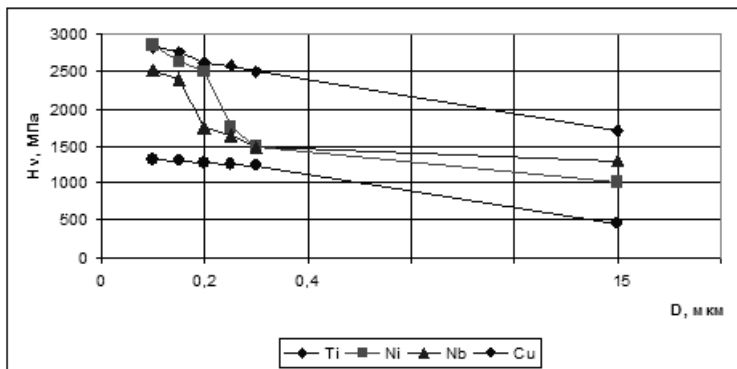


Рис. 1. Залежність мікротвердості від розміру зерна для чистих металів

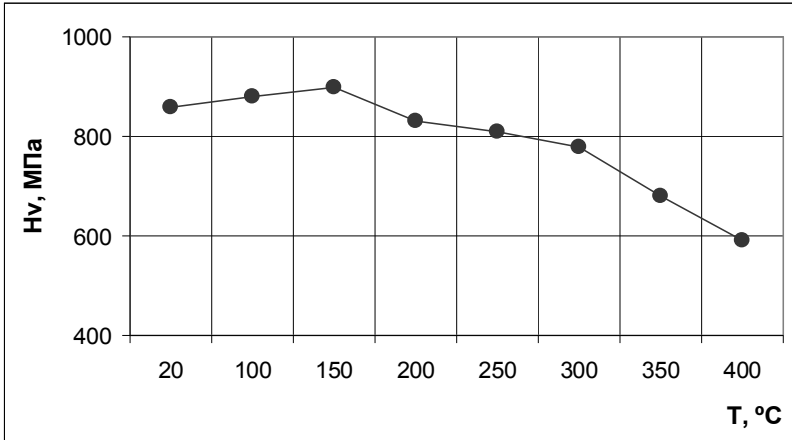


Рис. 2. Залежність мікротвердості від температури для сплаву Mg-5,5%Sm

Вивчення закономірностей зміни структури НК і СМК металів і визначення чинників, що здійснюють найбільший вплив на інтенсивність процесу рекристалізації, дозволило визначити чинники процесу різання, які будуть впливати на стабільність оброблюваних заготовок з НК і СМК металів.

Такими факторами є температура в зоні різання, пластичні деформації, залишкові напруги. Факторами, що мають найбільший вплив на інтенсивність зростання розміру зерна, є температура в зоні різання і час дії цієї температури. Для початку процесу рекристалізації важливим аспектом є стан вихідної структури (розмір зерна, щільність дислокацій на границях зерен, внутрішні напруги, ступінь викривлення кристалічної решітки).

Збереження НК і СМК структури отриманих деталей дозволить зберегти високі фізико-механічні властивості заготовок, отримані в результаті ІПД. Таким чином, для створення моделі зміни структури НК і СМК металів як головні фактори, що впливають на процес зростання зерна, виділимо температуру в зоні різання, час її впливу і вихідний розмір зерна НК або СМК металу.

В роботах [13–15] була запропонована модель розрахунку остаточного розміру зерна з урахуванням початкового розміру зерна, інтенсивності росту зерна під впливом температурного фактора і часу впливу температурного чинника.

$$D = \sqrt{(D_0)^2 + 2 \cdot k \cdot \tau}, \quad (1)$$

де D_0 – початковий розмір зерна (м); k – інтенсивність зростання зерна ($\text{м}^2/\text{с}$); τ – час впливу теплового джерела (с).

Значення інтенсивностей зростання зерна з врахуванням кристалічних властивостей границь зерен визначається за рівнянням

$$k_c \cong A \cdot \frac{T_m}{T} \cdot \exp\left(-B \cdot \frac{T_m}{T}\right) \quad (2)$$

де $A = (1.3 \pm 0.5) \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{с}$; $B = p + z$, p – параметр, який залежить від параметрів кристалічної решітки ($p = 14$ для оцк, $p = 17$ для гцк і гцу та $p = 21$ для постійних провідників, таких як Ge, Si); z – валентність металу; T_m – температура топлення металу.

Рівняння для визначення інтенсивності зростання зерна, границі якого проявляють аморфні властивості, має вигляд:

$$k_a = (8.5 \pm 3) \cdot 10^{-9} \cdot \frac{V_m^{1/3} \cdot T_m}{M^{1/2} \cdot T^{1/2}} \cdot \exp\left[-(2.34 \pm 0.20)\right] \quad (3)$$

при величині молярного об'єму

$$V_m = V_m^o \cdot [1 + \beta \cdot (T - T_m)] \quad (4)$$

де M – атомна маса; T_m – температура топлення металу; V_m^o – молярний об'єм металу.

Розрахунки за наведеним алгоритмом проводилися на підставі експериментальних даних, отриманих для титану, нікелю, міді, ніобію [2, 7, 8], отримані дані про остаточний розмір зерна СМК або НК металу порівнюємо з експериментальними величинами.

Результати розрахунків, наведені в таблиці 3, ілюструють задовільну кореляцію розрахункових величин з експериментальними значеннями.

Величина відносної похибки становить до 12 % для нікелю, і 19–20 % для титану і міді. Значна похибка розрахунків спостерігається для ніобію.

Таблиця 3

Остаточний розмір зерна (теорія і експеримент)

Метал	D_0 ,	T , К	t , с	$D_{екс}$,	$D_{теор}$,	Відносна похибка, %
-------	---------	---------	---------	-------------	--------------	---------------------

	НМ			НМ	НМ	
Ni	105	300	1800	110	110	0
Ni	105	373	1800	140	131	6,4
Ni	105	450	1800	150	176	17,3
Ni	105	473	1800	220	194	11,7
Ti	100	693	18000	150	164	9,3
Ti	100	773	10800	1000	811	18,9
Ti	100	1073	1800	50000	52800	5,6
Cu	250	498	600	300	313	4,3
Cu	250	503	600	400	328	18
Cu	250	523	600	700	562	19,7
Nb	100	673	7200	120	106	11,6
Nb	100	773	7200	240	144	40
Nb	100	973	7200	940	488	48

Використання викладеного вище алгоритму дозволило отримати рівняння (5) для визначення допустимої швидкості різання металів з НК і СМК структурою з урахуванням температури різання, що виникає в зоні обробки, де як граничний критерій прийнятий розмір зерна структури металу.

$$v = \frac{\pi d L}{(D^2 - D_0^2) s_p} \cdot A k, \quad (5)$$

де L – довжина оброблюваної поверхні, (м); d – діаметр оброблюваної заготовки, (м); D_0 – початковий розмір зерна в СМК або НК металі, (м); D – допустимий критичний розмір зерна, при якому зберігаються необхідні фізико-механічні властивості металу, (м); s_p – рекомендована подача, обрана за допомогою довідкової літератури, (м/об); A – показник, який враховує властивості оброблюваного матеріалу; k – інтенсивність зростання зерна, (м²/с).

На основі представлених залежностей для пошуку інтенсивності зростання розміру зерна в чистих металах в даній статті буде запропонована залежність для визначення інтенсивності зростання зерна в сплавах без включень при впливі температурного фактора.

Базові залежності (2) і (3) для сплавів будуть мати ряд відмінностей, по-перше, в енергії границь між зернами, по-друге, в коефіцієнті дифузії в твердому сплаві.

Енергія взаємодії між фазами зазвичай знижується в процесі створення сплаву, особливо якщо основний метал сплавляється з розчином, що має нижче точку топлення. Однак розчини з низькою температурою топлення знижують енергію взаємодії між фазами,

таким чином, ліквідують границі між зернами. Як результат, енергія міжфазної взаємодії границь між зернами розглядається зниженою, навіть якщо концентрація розчину низька. Тому перша температура топлення T_m з рівняння (2) буде пропорційною енергії між фазної взаємодії, і може бути обрана як температура топлення компонента з найнижчою температурою топлення, за умови, що даний компонент присутній в сплаві, щонайменше у кількості 1 %. Таким чином, рівняння перетворимо як:

$$k \cong (1,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \cdot \frac{T_{m,\min}}{T} \cdot \exp\left(-\left(p + \right. \right. \quad (6)$$

Друга причина перетворення рівняння (2) зв'язана зі зміною коефіцієнта дифузії. Ентальпія активації пропорційна температурі топлення металу. У першому наближенні, залежність для визначення інтенсивності зростання зерна в сплаві без включень може бути перетворена, якщо друга температура топлення T_m з рівняння (2) буде враховувати середню мольну частку температури топлення сплаву, позначену як $T_{m,sp}$. Крім того, інтеграл змішання сплаву (ΔH , Дж/моль) може бути пораховано таким же чином як ентальпія активації в'язкості рідких сплавів. У такому випадку, остаточне рівняння для визначення інтенсивності зростання зерна в металевих сплавах матиме вигляд:

$$k \cong (1,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \cdot \frac{T_{m,\min}}{T} \cdot \exp\left(-\left(p + z_{cp}\right) \cdot \frac{T_{m,sp}}{T} \cdot \left(1 - \frac{\Delta H}{q \cdot R \cdot T_{m,sp}}\right)\right), \quad (7)$$

У рівнянні (7) $q = 25,4$, виводиться як напівемпіричний параметр, поєднуючи ентальпію зв'язку з RT_m металу. У рівнянні (7) параметр p може бути взятий у відповідності до кристалічної структури твердого розчину (зазвичай використовується параметр кристалічної решітки основного компонента в сплаві). Параметр z може бути взятий як середня мольна доля компонентів.

Висновок. Розробка моделі прогнозування інтенсивності зростання зерна і розрахунку остаточного розміру зерна після впливу термомеханічних навантажень механічної обробки дозволить створювати високо функціональні вироби із матеріалів з нано- і субмікрокристалічною структурою. Використання подібних моделей дає можливість враховувати розмір зерна як параметр обмежень у процесі вирішення оптимізаційних задач вибору параметрів механічної обробки.

ЛІТЕРАТУРА:

1. *Мулюков Р.Р.* Развитие принципов получения и исследования объемных наноструктурных материалов в ИПСМ РАН // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2, № 7–8. – С. 38–53.
2. *Валиев Р.З.* Наноструктурные материалы, полученные методом интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000. – 272 с.
3. *Маркушев М.В., Мурашкин М.Ю.* Структура и механическое поведение алюминиевого сплава АМг6 после интенсивной пластической деформации и отжига // ФММ. – 2001. – Т. 92, № 1. – С. 90–98.
4. *Воронова Л.М., Дегтярев М.В., Чащухина Т.И.* низкотемпературная рекристаллизация субмикроструктурной структуры армко-железа и стали 30ХГС // ФММ. – 2004. – Т. 98, № 1. – С. 93–102.
5. *Скорород В.В., Уварова И.В., Рагуля А.В.* Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах. – К.: Академперіодика, 2001. – 180 с.
6. *Beygelzimmer Y., Varyukhin V., Orlov D.* On ultrafine grain materials: properties and structure // Proc. of the second Int. Symp. – Los Alamos Nat. Lab. Edition, 2002. – P. 234–238.
7. *Чувильдеев В.Н., Копылов В.И., Нохрин А.В. и др.* Рекристаллизация в микрокристаллических меди и никеле, полученных методами РКУ-прессования. III. Аномальный рост зерна. Модель // ФММ. – 2004. – Т. 97, № 1. – С. 3–8.
8. *Попова Е.Н., Попов В.В., Романов Е.П. и др.* Влияние степени деформации на структуру и термическую стабильность нанокристаллического ниобия, полученного сдвигом под давлением // ФММ. – 2007. – Т. 103, № 4. – С. 426–432.
9. *Астафурова Е.Г., Захарова Г.Г., Найденкин Е.В. и др.* Влияние высокотемпературных отжигов на микроструктуру и механические свойства феррито-перлитной стали 10Г2ФТ, подвергнутой равноканальному угловому прессованию // ФММ. – 2011. – Т. 111, № 1. – С. 64–73.
10. *Попов А.А., Илларионов А.Г., Демаков С.Л. и др.* Влияние параметров термообработки на структурные и фазовые превращения в титанов сплаве, подвергнутому термомеханическому воздействию // ФММ. – 2010. – Т. 109, № 6. – С. 694–700.
11. *Габдуллин Н.К., Шмаев Р.М., Салицев Г.А.* Влияние размера зерна на пластичность интерметаллида Ti_3Al // ФММ. – 1998. – Т. 85, № 3. – С. 140–147.

12. Добаткин С.В., Рохлин Л.Л., Попов М.В. Поведение при отжиге стареющих сплавов системы Mg-Sm, подвергнутых интенсивной пластической деформации // МиТО. – 2009. – № 5. – С. 18–23.
13. Симонова А.А. Обеспечение необходимого качества поверхностного слоя объемных нанокристаллических металлов после механической обработки // Наукові нотатки. – Луцьк : Луцький державний технічний університет, 2009. – Вип. 24. – С. 500–506.
14. Симонова А.А., Мовшович А.Я., Вырезуб Н.В. и др. Особенности механической обработки титана с субмикроструктурной структурой // Вісник КДПУ імені Михайла Остроградського. – Кременчук: КДПУ, 2009. – Вип. 6 (59), Ч. 1. – С. 70–75.
15. Verezub N.V., Symonova A.A., Kaptay G. The Management of Surface Quality of Metal with Nano and Submicrocrystalline Structure during Machining // Сучасні технології в машинобудуванні. – Харків: НТУ «ХП», 2010. – Вип. 5. – С. 244–249.

СИМОНОВА Анастасія Андріївна – кандидат технічних наук, доцент кафедри технології машинобудування Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського.

Наукові інтереси:

– механічні процеси обробки полімерних і нанокристалічних матеріалів.

ВЕРЕЗУБ Микола Володимирович – доктор технічних наук, професор, професор кафедри інтегрованих технологій машинобудування Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут».

Наукові інтереси:

– механічні процеси обробки полімерних і нанокристалічних матеріалів.

КАПТАЙ Джордж – доктор технічних наук, професор, Мішкольцького університету (Угорщина).

Наукові інтереси:

- інтерфейс явищ;
- хімічна термодинаміка;
- електрохімічний синтез;
- нанотехнології.

Подано 09.09.2011

