
УДК 669.7.017+620.178.6

Е.И. Разуваев, Д.Ю. Лебедев, М.В. Бубнов

ФОРМИРОВАНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ И НАНОРАЗМЕРНОЙ СТРУКТУРЫ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ МЕТОДАМИ ДЕФОРМАЦИИ

Представлены современные принципы и подходы для получения ультрамелкозернистой и наноразмерной структуры в деформированных полуфабрикатах из металлов и сплавов, с целью достижения оптимального комплекса функциональных и технологических характеристик. Рассмотрены процессы компактирования нанопорошков и интенсивной пластической деформации методами равноканального углового прессования и кручения с высоким осевым сжатием.

Ключевые слова: *сверхпластичность, деформация, наноструктурирование, механизм деформации, пластичность.*

Многочисленными исследованиями, проведенными в последние десятилетия, показано, что свойства металлов и сплавов определяются не только их химическим составом, типом кристаллической решетки матрицы и фазовым составом, но также в значительной мере размерами, формой, ориентировкой и морфологией структурных составляющих, плотностью и распределением дислокаций, концентрацией вакансий, накопленной энергией и т. п.

Пластическая деформация и термическая обработка оказывают влияние на свойства деформируемого материала в результате структурных и фазовых превращений, обусловленных изменением плотности дислокаций, вакансий и других дефектов кристаллической решетки, вызывающих полигонизацию, двойникование и дробление зерен на фрагменты и блоки. Пластическая деформация может также приводить к термодинамически неустойчивому состоянию, усиливать диффузионные процессы, активизировать элементы, входящие в состав композиции, к образованию новых фаз [1].

Поэтому при разработке технологических процессов изготовления деформированных полуфабрикатов из металлов и сплавов, наряду с получением заданной формы и геометрических размеров, возникает необходимость формирования регламентированной структуры, обеспечивающей достижение оптимального комплекса функциональных и технологических характеристик.

Механизм и характер влияния пластической деформации на формирование структуры зависит, прежде всего, от термомеханических параметров обработки: температуры, скорости, степени деформации, схемы напряженно-деформированного состояния и др.

Вид деформации в зависимости от температуры условно определяется [2, 3]:

- холодная – при температурах ниже $0,3T_{пл}$;
- теплая – в интервале $(0,3-0,5)T_{пл}$;
- полугорячая – в интервале $(0,5-0,7)T_{пл}$;
- горячая – при температурах от $0,7T_{пл}$ до $T_{пл}$.

От температуры деформации зависит степень деформационного упрочнения, величина накопленной энергии.

Горячая деформация характеризуется почти или полным отсутствием упрочнения в случае прохождения динамической рекристаллизации, при которой формируются новые зерна, свободные от скоплений дислокаций.

В результате исследований, выполненных в ВИАМ в последние 20–30 лет, разработаны эффективные технологии, обеспечивающие формирование ультрамелкозернистых структур (УМЗ) с размером зерна 10–20 мкм в гетерофазных труднодеформируемых никелевых, титановых, алюминиевых, магниевых и интерметаллидных сплавах. Повышенный интерес к материалам с ультрамелкозернистой структурой обусловлен значительным отличием их технологических и эксплуатационных свойств от характеристик материалов с крупнокристаллической структурой.

Наличие мелкозернистой равноосной структуры является необходимым условием повышения технологической пластичности и проявления сверхпластичности при определенных температурно-скоростных параметрах деформации с преобладанием механизма межзеренного скольжения. Показано [3], что уменьшение размера зерен с 40 до 1–3 мкм обеспечивает снижение температуры сверхпластической деформации (СПД) жаропрочного никелевого сплава Inconel 718 с $(0,8–0,9)T_{пл}$ до $(0,5–0,6)T_{пл}$, повышение скорости СПД на 1–1,5 порядка и снижение напряжений течения в 3 раза. Проявление эффекта сверхпластичности при более низких температурах обусловлено увеличением протяженности границ зерен и вклада зернограничного проскальзывания, являющегося основным механизмом СПД. Повышение технологической пластичности в результате формирования регламентированных структур в труднодеформируемых сплавах позволило освоить энергосберегающие технологические процессы изготовления высококачественных экономичных полуфабрикатов с минимальной трудоемкостью.

В последние 15–20 лет во всем мире проявляется значительный интерес к технологиям получения наноструктурных материалов. Такой интерес связан, прежде всего, со стремлением повысить уровень функциональных свойств, изучить природу нанокристаллического состояния.

Наноструктурными условно принято считать материалы с размером структурных составляющих (зерен, фаз) менее 100 нм, хотя бы в одном измерении. К наноструктурным относят также материалы, имеющие структурные составляющие размером менее 100 нм в виде частиц интерметаллидов, оксидов, карбидов, нитридов, боридов и т. п. Исследования в области наноматериалов и технологий их получения в настоящее время считаются одними из наиболее приоритетных.

Повышенный интерес ученых и практиков к проблеме наноструктурных материалов подтверждается увеличением числа публикаций по результатам выполненных исследований, проведением отечественных и международных конференций. В США, Японии, Китае и других странах приняты специальные программы проведения фундаментальных исследований и разработки нанотехнологий. В США с 2000 года действует программа «Национальная технологическая инициатива» с государственным финансированием, размеры которого ежегодно увеличивались и в 2008 году составили 9 млрд. долларов [2].

В 2007 году в соответствии с Федеральным законом создана Государственная «Российская корпорация нанотехнологий (ГК «РОСНАНОТЕХ»), которая в 2008 году преобразована в «Роснано».

Основой научно-технического прогресса остаются металлы и сплавы, поэтому наибольший интерес проявляется к наноструктурным металлическим материалам, обладающим уникальными функциональными свойствами.

Формирование в моно- или поликристаллической матрице наноразмерных структурных элементов является эффективным направлением в создании материалов,

сочетающих преимущества каждой из составляющих. К такому классу материалов, имеющих наноразмерные частицы основной упрочняющей γ' -фазы, карбидов и боридов, относятся современные высокожаропрочные никелевые сплавы. В литературе имеются сведения по влиянию размеров наночастиц в матрице: железа, никеля, алюминия и др.

Для получения наноструктурных металлов и сплавов в настоящее время применяются несколько различных методов.

Наиболее простым и универсальным является компактирование нанопорошков. Однако этот метод имеет ряд существенных недостатков и ограничений в его применении. С уменьшением размеров частиц происходит квадратичный рост поверхности и увеличивается объем адсорбированных паров воды и газов, который может превышать массу самих частиц и превращать их в окалину. В компактированных заготовках и изделиях сохраняется остаточная пористость. Имеют место проблемы экологической опасности. При взаимодействии с воздухом мелкодисперсные порошки проявляют способность к возгоранию и взрыву, что вызывает необходимость проведения работ в вакууме, нейтральных и защитных средах. Поэтому наиболее эффективными и широко применяемыми – для получения и исследования свойств наноструктурных металлов и сплавов – в настоящее время являются методы интенсивной пластической деформации (ИПД), которые осуществляются при температурах ниже температуры начала рекристаллизации, – нагрев до этих температур не приводит к укрупнению зерна.

Основным механизмом при холодной деформации является сдвиг по линиям скольжения под действием касательных напряжений. В результате формируются фрагменты с сильно деформированными границами и высокой концентрацией дефектов [4]. В результате ИПД формируется наноразмерная структура с высокой плотностью дефектов кристаллического строения в объеме зерен и неравновесными границами зерен.

Реализовать ИПД традиционными методамиковки, прокатки, прессования и др. не представляется возможным, так как достигаемая величина деформации в связи с резким уменьшением поперечного сечения заготовки недостаточна для измельчения зерна до наноразмеров.

Большие пластические деформации при температурах ниже температуры рекристаллизации без разрушения деформируемой заготовки достигаются в результате создания условий высоких гидростатических давлений с преобладанием схемы сжимающих напряжений.

Косвенным доказательством способности металлов и сплавов к пластической деформации в холодном состоянии может служить отношение предела прочности к пределу текучести: чем больше это отношение, тем выше технологическая пластичность материала.

Наиболее широкое применение в исследовательской практике получили методы ИПД равноканальным угловым прессованием (РКУП – см. рисунок, *а*) и кручением с высоким осевым сжатием (см. рисунок, *б*).

Метод РКУП был предложен В.М. Сегалом в 1981 году для формирования УМЗ и наноструктур в исследователь-

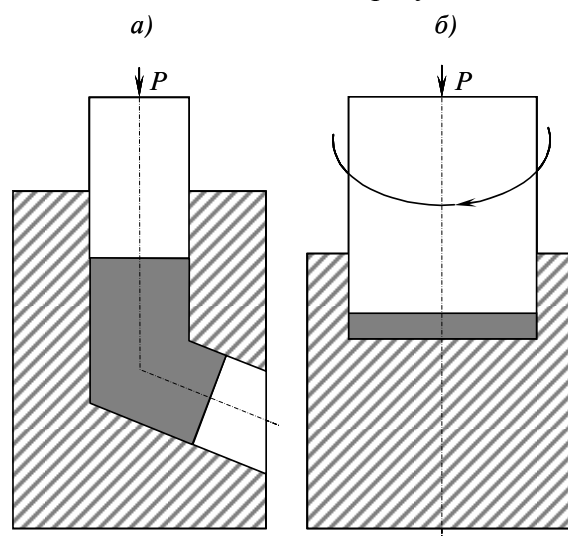


Схема интенсивной пластической деформации равноканальным угловым прессованием (*а*) и кручением под высоким давлением (*б*)

ской практике [1, 2]. Измельчение структуры при РКУП достигается сдвиговой деформацией в зоне пересечения каналов. Многопроходная РКУП с поворотом заготовки относительно продольной оси после каждого прохода обеспечивает измельчение зерна до 10–12 нм и менее без изменения формы и размеров поперечного сечения заготовки [5].

Важным преимуществом РКУП является возможность получения наноструктурных заготовок более крупных размеров по сравнению с образцами, полученными методом кручения. Сообщается [6] об изготовлении наноструктурных заготовок из алюминиевых сплавов и титана диаметром 40 мм и длиной 150–160 мм, пригодных для практического применения.

Результаты многочисленных, опубликованных в литературе исследований по РКУП чистых металлов (Al, Mg, Ti, Fe, Ni) и сплавов показали, что измельчение структур до 10–20 нм обеспечивает повышение предела прочности в 1,5–2,0 раза, твердости в 2–7 раз, критической плотности тока сверхпроводящего сплава в 2–5 раз, увеличение износостойкости в десятки раз, улучшение магнитных свойств, коррозионной стойкости, проявление низкотемпературной и высокоскоростной сверхпластичности по сравнению с исходными более крупнокристаллическими материалами. Вместе с тем наноструктурированные материалы обладают более низкой пластичностью.

Эффективность РКУП зависит от физических и механических свойств деформируемого материала (типа кристаллической решетки, элементного и фазового состава, наличия примесей, запаса технологической пластичности и т. п.), термомеханических параметров процесса (температуры, степени и скорости деформации, формы поперечного сечения каналов, угла пересечения каналов и т. п.), количества проходов и поворотов заготовки между проходами.

Изучению влияния различных факторов на эволюцию структуры при РКУП и кручении под высоким давлением посвящены многочисленные работы отечественных и зарубежных исследователей. Изучено влияние угла пересечения каналов в пределах 90–160 град, количества проходов до 20, формы поперечного сечения каналов (круглого, квадратного, прямоугольного).

В ряде исследований [6], заготовки, полученные РКУП, подверглись дополнительной деформации ковкой, прокаткой, волочением с целью достижения более высоких функциональных свойств.

К недостаткам РКУП следует отнести необходимость использования многопрокатных проходов и искажение при этом формы заготовки, что, в свою очередь, требует соответствующей механической обработки для осуществления загрузки заготовки при очередном цикле продавливания (без смены контейнера с большим сечением канала).

При РКУП заготовок с ограниченным запасом пластичности, в результате изгиба в зоне перехода из канала в канал, со стороны внешнего угла образуются трещины. Имеет место также значительная неравномерность деформации по сечению заготовки. Измельчение структуры достигается только в 60–65% площади поперечного сечения. В связи с многoperеходностью и необходимостью механической обработки части заготовки между проходами для восстановления формы и удаления поверхностных трещин на боковой поверхности, значительно увеличивается трудоемкость процесса РКУП.

Метод кручения под высоким давлением, предложенный П. Бриджманом в 30-х годах XX века, получил широкое применение в исследовательской практике – прежде всего, при изготовлении образцов для исследования наноструктурного состояния.

Образец в виде диска диаметром 10–20 мм и толщиной не более 2,5–3,0 мм зажимается между бойками, один из которых прокручивается вокруг своей оси с приложением высокого давления. При этом силы поверхностного трения создают касательные напряжения, вызывающие сдвиговую деформацию в приконтактной зоне образца.

Степень деформации зависит от числа оборотов бойка. Образец даже из малопластичного материала не разрушается при достижении большой степени деформации благодаря созданию схемы всестороннего сжатия. По закону Кулона величина касательных напряжений в образце определяется $\tau = \phi \cdot p$, где ϕ – коэффициент трения по контактной поверхности; p – удельное усилие прижима.

Полное осевое усилие прижима

$$P = p \cdot \pi \cdot R^2 = \pi \cdot R^2 \cdot \frac{\tau_s}{\phi},$$

где τ_s – предельное касательное напряжение; R – радиус заготовки.

Снижение усилия прижима достигается увеличением коэффициента трения в результате тщательной очистки контактных поверхностей заготовки и отсутствия смазки [7].

Основными причинами особого поведения материалов с наноструктурой считают малый размер зерен и неравновесное состояние границ с высокой плотностью дефектов, внесенных ИПД. Даже кратковременный отжиг такого материала при температурах, близких к температуре начала рекристаллизации, обеспечивает прохождение возврата и перевод в равновесное состояние с незначительным увеличением среднего размера зерна и аномальным ростом отдельных зерен. В результате формируется разнотернистая структура с преобладанием мелких зерен.

Важной особенностью наноструктурных материалов считается их способность интенсивно растворять значительные количества фаз и химических соединений, присутствующих в структуре в процессе пластической деформации [8]. Наиболее вероятной причиной растворения является взаимодействие включений с межкристаллическими и межфазными границами, объем которых в наноструктурных материалах составляет до 10–15% общего объема и может достигать 50% при размере зерна 5 нм [9].

Перспективным совершенствованием процессов ИПД является применение комбинированных процессов, включающих применение операций регламентированного отжига и дополнительной пластической деформации при температурах ниже температуры начала рекристаллизации, – такая обработка обеспечивает сохранение мелкозернистой структуры, сформированной предшествующей сдвиговой деформацией, и повышение пластичности при сохранении высокой прочности.

Представляет практический интерес формирование наноструктурного поверхностного слоя, который позволит увеличить износостойкость, сопротивление усталости, проводить диффузионную сварку в состоянии низкотемпературной сверхпластичности.

Важным этапом дальнейших исследований является изучение поведения наноструктурных материалов и стабильности структурного состояния при различных температурах и сроках эксплуатации, применении дополнительных технологических операций и других факторах.

Необходимо определить также объекты возможного применения наноструктурных металлов и сплавов с учетом достигаемого технико-экономического эффекта, создания условий организации их промышленного производства и т. п.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петухов А.Н. Роль деформационных и структурных факторов в формировании прочности деталей ГТУ // Конференция в машиностроении. 2006. №6. С. 5–6.
2. Аналитический обзор // Металлургический бюллетень. 2009. №10(108). С. 36–40.
3. Валитов В.А., Мухтаров Ш.Х., Раскулова Ю.А. Формирование нанокристаллической структуры при интенсивной деформации и термической обработке и ее

- влияние на сверхпластические свойства никелевых сплавов с неизоморфным выделением второй фазы //ФММ. 2006. Т.103. №1. С. 93–104.
4. Сегал В.М. Процессы обработки металлов интенсивной пластической деформацией //Металлы. 2006. №5. С. 130–141.
 5. Сегал В.М., Резников В.И., Дробышевский А.Е., Копылов В.И. Пластическая обработка металлов простым сдвигом //Известия АН СССР. Металлы. 1981. №1. С. 115–123.
 6. Безетной В.П. Технологический анализ равноканального углового прессования заготовок //Технология легких сплавов. 2007. №1. С. 109–117.
 7. Колмогоров Г.Л. Технологические особенности получения наноструктурных материалов методом интенсивной пластической деформации кручением //Известия ВУЗов. Черная металлургия. 2008. №9. С. 8–10.
 8. Васильев Л.С., Ломаев И.А. О возможных механизмах эволюции наноструктур при интенсивной пластической деформации металлов и сплавов //ФММ. 2006. Т. 101. №4. С. 417–424.
 9. Чутман М.Ю., Миноелян К.Н., Овидько И.А. Рост зерен и миграция границ при пластической деформации нанокристаллических материалов //Физика твердого тела. 2008. Т. 50. Вып.7. С. 1216–1229.

УДК 669.018.821:669.717

Ю.М. Панченко, П.В. Стрекалов, Д.В. Чесноков,
А.Д. Жирнов, В.П. Жиликов, С.А. Каримова, Т.И. Тарараева

ЗАВИСИМОСТЬ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СПЛАВА Д16 ОТ ЗАСОЛЕННОСТИ И МЕТЕОПАРАМЕТРОВ ПРИМОРСКОЙ АТМОСФЕРЫ

Обсуждаются результаты двухлетних атмосферных коррозионных испытаний сплава Д16 в представительных приморских районах в естественных условиях и условиях искусственной седиментации морской соли, соответствующих интервалу засоленности от 0 до 300 мг Cl/(м²·сут).

Ключевые слова: *алюминиевый сплав, коррозионная стойкость, метеопараметры, приморская атмосфера, хлорид-ионы, скорость коррозии, математическое моделирование.*

Алюминиевые сплавы наиболее подвержены влиянию хлорид-ионов, поэтому в непромышленных районах интенсивная коррозия сплавов наблюдается на территориях, примыкающих к морским побережьям. При повышенной относительной влажности воздуха из-за адсорбции влаги солями на поверхности возникает пленка электролита, в которой развивается электрохимический коррозионный процесс, вызывающий питтинговую, общую, расслаивающую коррозию и коррозионное растрескивание [1–3].

Седиментация морских солей на поверхность специфична для каждого конкретного места проведения испытаний и не постоянна во времени [1, 2, 4–8]. Коррозионные потери алюминиевых сплавов в этих районах не пропорциональны засоленности атмосферы, а зависят от поверхностной концентрации хлоридов и продолжительности увлажнения поверхности.

Учитывая, что на металлы воздействует множество метеорологических и аэрохимических факторов, влияние на коррозию непосредственно хлорид-ионов можно оценить при испытании металлов в одном климате, но при различных уровнях засо-