

ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ.

Журавлева К.Ю.

студент 6 курса МГТУ им. Н.Э.Баумана

Российская Федерация, г. Москва, Московский Государственный Технический Университет им. Н.Э.Баумана, кафедра «Материаловедение»

Научный руководитель: В.Ф.Терентьев

доктор технических наук, профессор лаборатории прочности и пластичности металлических и композиционных материалов и наноматериалов Института Metallургии и Материаловедение им. А.А.Байкова

Материалы с характерным размером микроструктуры от 1 до 100 нм называют наноструктурными, если же размер зерен составляет несколько сотен нанометров, то материал считается ультрамелкодисперсным. Бывает, что классификацию материалов проводят по физическим свойствам. Так, например, переход от субмикроскопического масштабу происходит при проявлении квантовых свойств частицы. Экспериментальное исследование структуры малых частиц методами просвечивающей электронной микроскопии показало отсутствие в них дислокаций.

На сегодняшний день существует множество методов получения материалов, размер зерна в котором составляет порядка 100 нм. Самые распространенные из них: кристаллизация из аморфного состояния, интенсивная пластическая деформация и методы порошковой металлургии. Методы порошковой металлургии позволяют получать объемные нано и ультрамелкодисперсные материалы как с нагревом (прессование при повышенных температурах), так и без нагрева (прессование порошков при комнатной температуре).

К примеру, размер зерен технически чистого отожженного титана составляет 15 мкм, меди – 80 мкм. Методы порошковой металлургии позволяют получить ультрамелкозернистый материал, размер зерна которого будет в несколько раз меньше, а свойства в несколько раз лучше, чем у исходного материала. Средний размер зерна титана после спекания его нанопорошка, составляет 0,25 мкм, меди – 0,22 мкм. Это существенно отражается на свойствах материала. Сравнение свойств указано в Таблице 1.

Табл. 1. Сравнение свойств материалов.

№ п/п	Исследуемые материалы	$\tau_{\text{тн}}$, МПа	ρ_r , МПа	НВ
1.	Ti _(0,25 мкм)	685,0	1865	156,0
2.	Ti _(15 мкм)	480,0	1140	127,0
3.	Cu _(0,22 мкм)	135,0	1480	64,0
4.	Cu _(80 мкм)	118,0	1030	52,0

Существует несколько методов получения нанопорошка: метод испарения-конденсации, левитационно-струйный метод, электрохимический взрыв проводников и так далее.

Общим принципом получения нанопорошка различными методами является сочетание высокой скорости образования центров зарождения частиц с малой скоростью их роста.

Для проведения экспериментов был использован ультрамелкодисперсный никель. Основанием для выбора этого материала послужило то, что никель не окисляется, достаточно прочен и пластичен.

Нанопорошок был получен методом электрического взрыва проводника из чистого никеля в атмосфере аргона. Установка для получения порошков содержала взрывную камеру диаметром 300 мм и тракт сепарации и улавливания порошков, включающий инерционную ловушку и последовательно соединенные трубами циклон диаметром 260 мм и циклон диаметром 80 мм и тканевый фильтр. Использовалась электротехническая алюминиевая проволока (содержание Al – 99,7%) диаметром 0,45 мм, длина проволоки изменялась от 100 до 300 мм. Проволока вырывалась батареей конденсаторов емкостью 3,2 мкФ, зарядное напряжение изменялось от 15 до 33 кВ. Индуктивность разрядного контура составляла 0,5 мкГ.

Порошки аттестовали по удельной поверхности S методом ВЕТ (сорбция-десорбция азота из смеси с гелием) при температуре активации 300⁰С. Фазовый состав исследовался рентгенофазным анализом (РФА) на дифрактометре ДРОН-4 в медном излучении с монохроматором на вторичном пучке.

Содержание кислорода во взрывной среде, определенное при импульсном восстановительном плавлении в потоке гелия, составило 0,6% масс. Средний размер частиц порошка, измеренный методом просвечивающей электронной микроскопии, составил 72 нм. Частицы в порошке агломерированы, размер агломератов до 10 мкм. Насыпная плотность 0,66 г,см³.

Прессовки из нанопорошка никеля, массой 25 грамм, полученный методом гидростатического прессования и имеющие плотность около 60% от теоретической плотности никеля, обрабатывали по режиму: нагрев до 500⁰ за 4 часа, выдержка в течение 2 ч при 500⁰С, нагрев до 700⁰С за 2 часа и охлаждение с печью. Процесс термической обработки проводили в потоке водорода 90 л/час, охлаждение - в потоке аргона 60 л/час. Плотность образцов измеряли методом гидростатического взвешивания и делением массы на объем. После спекания плотность никелевых прессовок составила 8,3 г/см³, что составило 93,5%.

Затем образцы подвергли отжигу при разных температурах. Отжиг проводился при температуре 350, 400, 450 и 500⁰С. Отожженные образцы были механически отполированы. Полировка необходима для зрительного контроля скорости роста трещины: тонкая усталостная трещина хорошо заметна только на зеркальной поверхности. При полировке применялась окись хрома.

В образцах были сделаны два симметричных надреза с помощью электроэрозионной резки. Надрезы располагались по центру образца и имели длину 4 мм. Диаметр проволоки составил 0,20 мм. Окончательный вид образцов схематично представлен на рисунке 1.

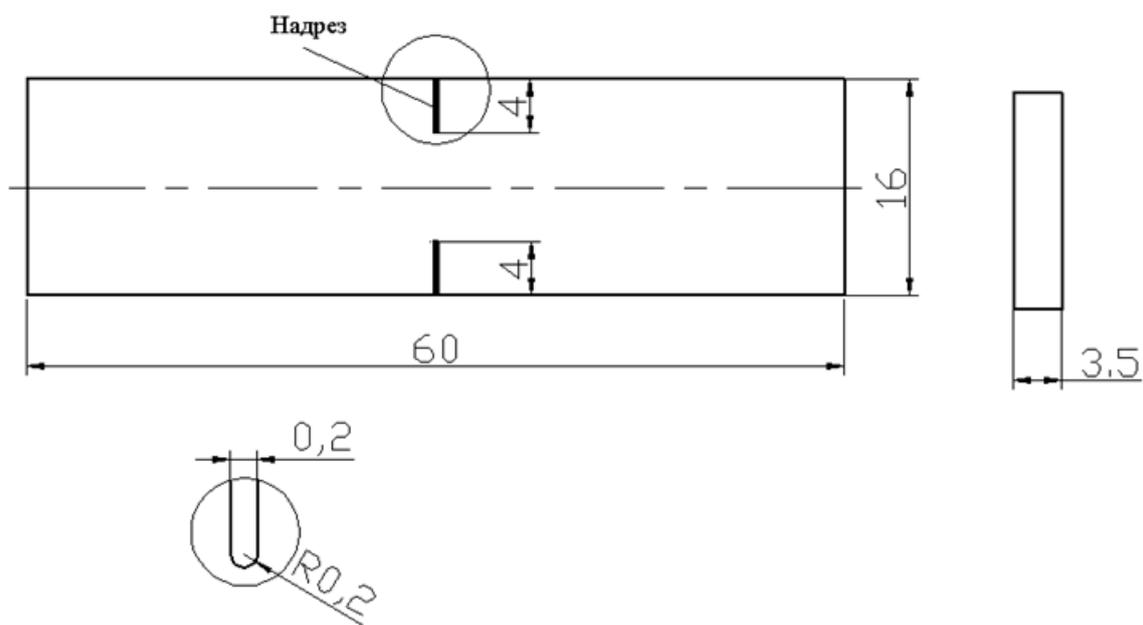


Рис. 1. Схематическое изображение образца

Из литературных данных была составлена сравнительная таблица свойств крупнозернистого (размер зерна 50 мкм) и ультрамелкодисперсного (размер зерна 150 нм) никеля. Были рассмотрены данные по образцам никеля, полученным методом спекания нанопорошка при повышенной температуре. Данные представлены в таблице 2.

Табл. 2. Сравнительная таблица свойств никеля.

УМЗ Ni				Крупнозернистый Ni			
σ_T	529 МПа	KCU	66-63 Дж/см ³	σ_T	80 МПа	KCU	203-198 Дж/см ²
σ_B	623 МПа	I _C	-	σ_B	400 МПа	I _C	49,6 МПа*м ^{1/2}
δ	22%	K _C	82,3 МПа*м ^{1/2}	δ	40%	K _C	51,7 МПа*м ^{1/2}

Из сравнения данных по прочности видно, что ультрамелкозернистый никель превосходит крупнозернистый почти в два раза. Однако крупнозернистый никель менее хрупкий и менее чувствителен к наличию концентраторов напряжения.

Твердость образцов была измерена на микротвердомере HVS-1000. Для получения наиболее точных значений твердости образцов использовались разные нагрузки: 50, 100 и 150 грамм. В результате полученные данные были обработаны, было получено среднее значение твердости для каждого образца. Полученные значения представлены в таблице 3.

Табл. 3. Твердость материала

Температура отжига, °С	350 ⁰	400 ⁰	450 ⁰	500 ⁰
HV	326	323	300	278

График зависимости твердости образца от температуры отжига показан на рисунке 2.

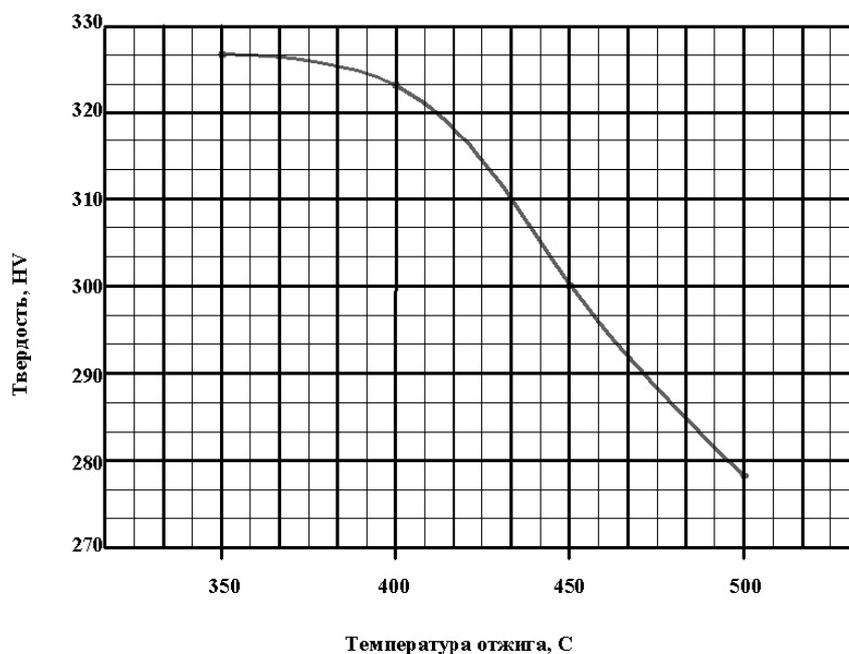


Рис. 2. График зависимости твердости образца от температуры отжига.

Образцы были исследованы на усталость с помощью оборудования фирмы Instron. Из опыта предыдущих работ и литературных данных, было выбрано напряжение 100 МПа. Приложенная сила рассчитывалась по сечению образца:

$$F = P \cdot S$$

где S – площадь сечения

$$S = 8,5 \cdot 3,5 = 29,75 \text{ мм}^2$$

P – выбранное напряжение. Отсюда приложенная сила

$$F = P \cdot S = 29,75 \cdot 100 = 2975 \text{ Н}$$

Так как по ходу эксперимента сечение образца изменялось, то можно считать приложенное напряжение не постоянным. Чем больше длина трещины L , тем меньше площадь сечения образца, которая воспринимает нагрузку. Следовательно, постоянная сила, действующая на образец равна 2975 Н, а приложенная нагрузка меняется (увеличивается).

Образец был закреплен вертикально, верхний захват – подвижен. Частота нагрузок составила 20 кГц. База образца составила 10 мм. Испытания проводились в открытой атмосфере при комнатной температуре. Измерения длины трещины проводились каждые 20 000 циклов. Измеряли трещину с помощью микроскопа Neofot-30.

Измеренную длину трещины наносили на график, который показал скорость роста трещины: зависимость длину трещины от количества циклов. Были получены данные для трех образцов с разной температурой отжига: 400° , 450° и 500° С. Эти кривые представлены на рисунке 3.

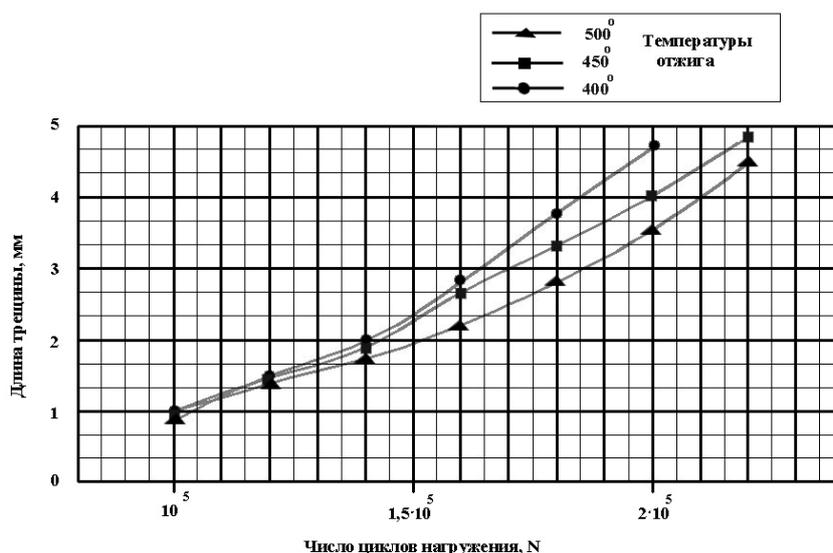


Рис.3. Зависимость длины трещины от числа циклов.

Кроме того, были получены данные о стойкости образцов при данном циклическом напряжении и при разных температурах отжига. Эти данные представлены в таблице 3.

Табл. 3. Циклическая прочность

Температура отжига, °С	400 ⁰	450 ⁰	500 ⁰
Число циклов	2,4 · 10 ⁵	2,36 · 10 ⁵	2,3 · 10 ⁵

По данным о скорости роста трещины и по заданной нагрузке можно посчитать реальное напряжение в образцах для каждого момента времени. Кривые, построенные по посчитанным данным представлены на рисунке 4.

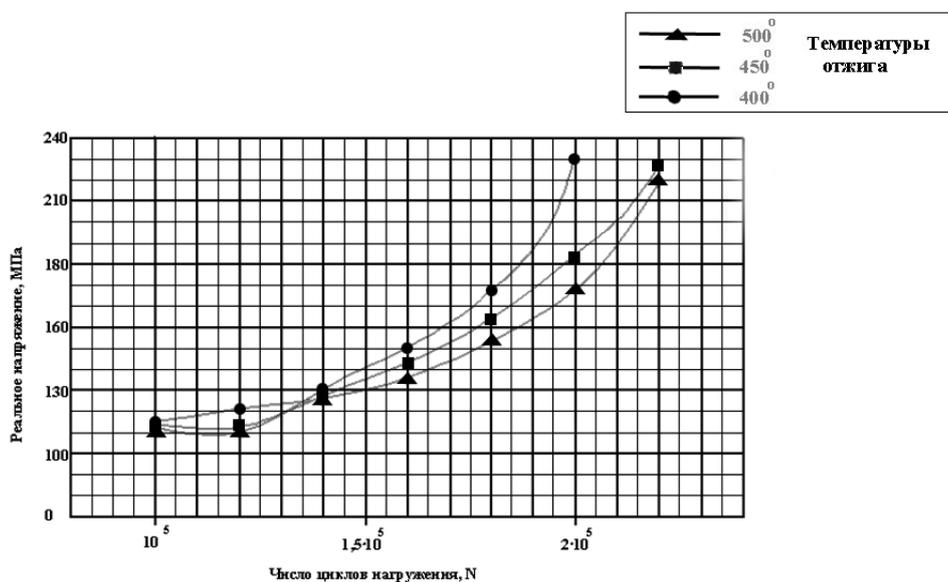


Рис .4. Зависимость реального напряжения от числа циклов нагружения.

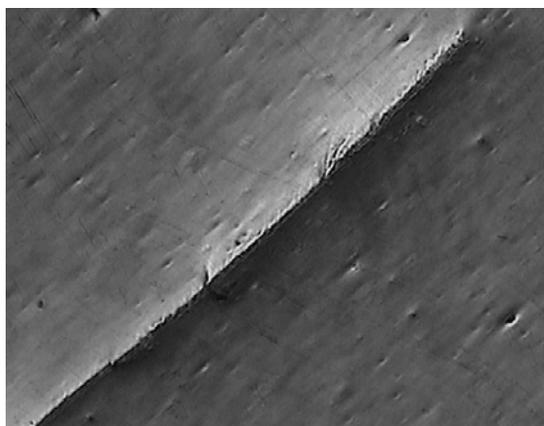


Рис. 5. Вид усталостной трещины на микроскопе Neofot при увеличении в 40 раз.

По фотографии трещины на рисунке 5, сделанной на микроскопе Neofot, можно судить о том, как происходил ее рост.

Трещина на образце пошла только с одной стороны, что говорит о хрупком разрушении образца. Прямолинейный характер трещины, отсутствие зубцов на ней говорит о том, что мы испытывали ультрамелкодисперсный материал. Трещина не встретила на своем пути преград, поэтому на всем ее пути не было никаких отклонений от прямолинейной траектории. Это свидетельствует о том, что материал однороден, в нем нет посторонних примесей и включений.

После испытания на усталость, излом образцов изучили на сканирующем электронном микроскопе VEGA-II LMN. Место излома было предварительно очищено с помощью ультразвуковой чистки в ацетоне в течение 5 минут. Для ультразвуковой чистки использовался аппарат Branson 2200.

На изломе было выявлено два типа разрушения: хрупкое разрушение по типу скола и вязкий ямочный долом. В материале наблюдается две фазы. Вторая фаза представлена в виде сферических включений в никелевой матрице. Сферическая фаза хорошо отделяется от матрицы. Количество включений различно для каждого образца.

В обоих образцах наблюдалось две зоны: зона роста усталостной трещины и зона статического долома. В области долома наблюдалось вязкое ямочное разрушение. Такой тип разрушения характерен для ластичных, вязких материалов. Область долома показана на рисунке 6.

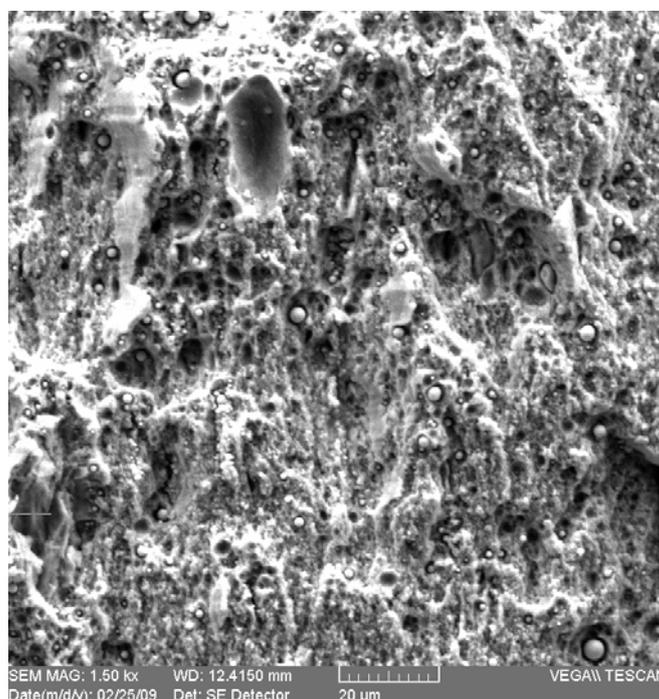


Рис. 6. Вязкий ямочный долом.

Предположительно, сферические включения являются оксидами и именно с них начинается разрушение. Образование ямочной структуры можно объяснить тем, что связь оксид-металл в материале наиболее слабая, поэтому рвется первой. Оксиды оказываются на дне ямок. Последней рвется связь металл-металл, что обуславливает выступы, края ямок.

Главное отличие двух образцов в том, что первый из них (отожженный при температуре 500°C), имеет четкую границу между усталостным и статическим характером разрушения. Образец, отожженный при температуре 400°C имеет переходную зону между двумя типами разрушений, поэтому по внешнему виду шлифа сложно сказать, где начался долом. На рисунке 7 показаны снимки переходных областей между двумя видами разрушения.

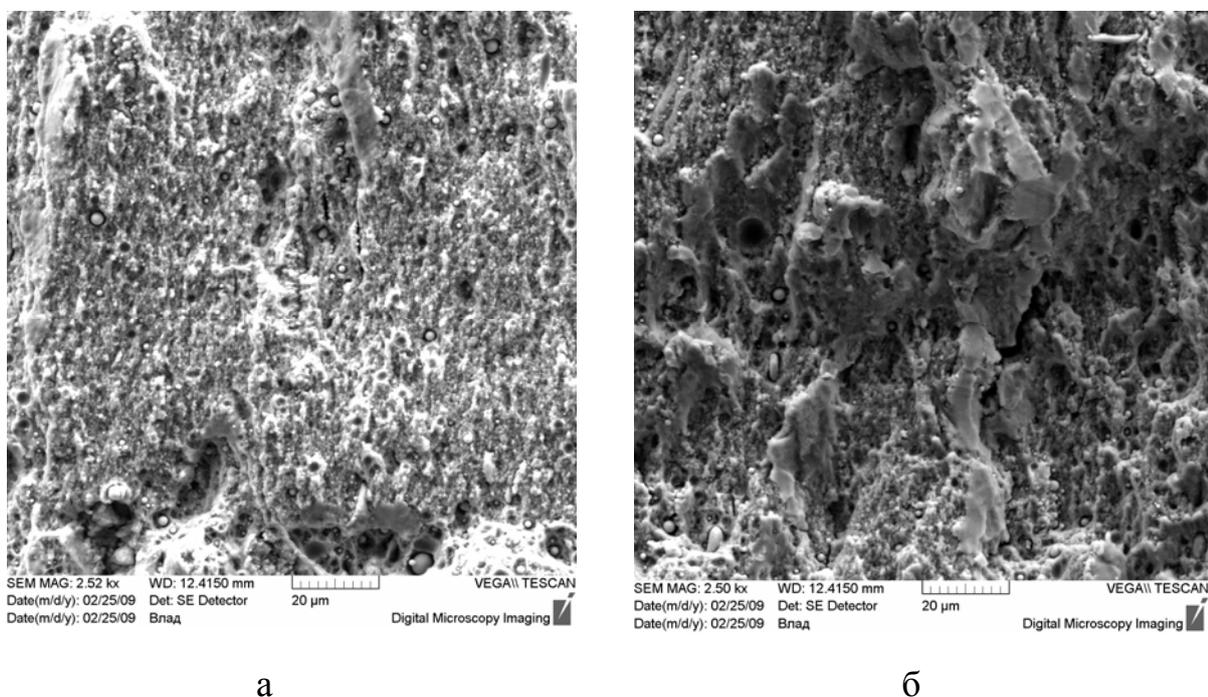


Рис. 7. Переход от зоны усталостного разрушения к зоне долома в образце, отожженном при (а) 500°C , (б) 400°C .

Проведенный эксперимент показал, что при увеличении температуры отжига уменьшается твердость материала и увеличивается его циклическая прочность. Однако для ультрамелкозернистого материала измерение твердости можно считать в определенной степени условным. Мы можем найти лишь тенденцию к уменьшению твердости при увеличении температуры отжига.

Несмотря на активное развитие методов измерения твердости материала все еще остается непонятной как природа твердости, которую они фактически измеряют, так и применимость этих методов в

конкретном исследовании. Так, например, при измерении твердости мы не знаем, куда перемещается объем материала, вытесненный индентором. То есть в понятие измеряемой твердости материала вмещается его упругость, пластичность, а возможно даже фазовые переходы. Для проведения исследований нужно знать, можно ли считать напряженное состояние одноосным (то есть материал уплотняется или разрыхляется непосредственно под местом внедрения индентора). Для наноструктурного материала подобные тонкости очень важны, ибо могут кардинально изменить данные.

Материал, отожженный при более высокой температуре, становится более пластичным, его зерна увеличиваются. Это приводит к тому, что материал, отожженный при температуре 500⁰С выдерживает большее число циклов нагружения, чем тот же материал после отжига при 400⁰С.

Необходимо отметить, что при пересчете на реальное напряжение материал, отожженный при температуре 500⁰С выдерживает меньшее напряжение, чем два других образца. Это может быть связано с тем, что он испытывает большее число циклов нагружения, чем два других образца. То есть, этот факт можно объяснить накоплением усталостных напряжений в образце. Для изучения данного явления более детально будут проведен дополнительный эксперимент статического и усталостного испытания образцов, отожженный при одинаковой температуре.

Список литературы:

1. *Arzt E.* Size effects in materials due to microstructural and dimensional constraints: a comparative review. *Acta Mater* 1998; 46(16): 5611–26.
2. *A. Hasnaoui, H. Van Swygenhoven and P. M. Derlet.* STRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF NANOCRYSTALLINE FCC METALS // *Phys. Rev. B* 4, 224105 (2001)
3. *S. Nestrovic, B. Milicevic, D. Marcovic.* Anneal hardening effect in sintered copper alloys // *Science of sintering*, 34 (2002), P.169-174.
4. Терентьев В.Ф., Колмаков А.Г., Просвирин Д.В. Усталостная прочность субмикро- и нанокристаллических сплавов железа, титана и никеля // *Деформация и разрушение материалов.* 2007. №9. С. 2-11.