

PACS numbers: 68.65.-k, 81.20.Ev, 81.20.Wk, 81.40.Ef, 81.65.Ps, 81.70.Cv

Нанокристаллизация металлических поверхностей методами интенсивной пластической деформации (обзор)

М. А. Васильев, Г. И. Прокопенко, В. С. Филатова

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Цель настоящего обзора заключается в рассмотрении основных направлений модификации структуры и свойств металлических поверхностей путем интенсивной пластической деформации, приводящей к формированию наноструктурного состояния в поверхностной области. Рассмотрены результаты исследований изменения структуры и свойств поверхностных слоев, как чистых металлов, так и различных сплавов после таких способов интенсивной механической обработки, как вибрационный наклеп шариками, пескоструйная обработка, обработка металлической щеткой, многократная прокатка, трение, ультразвуковая ударная обработка. Особое внимание в обзоре уделяется также механизмам формирования наноструктурного состояния по глубине модифицированного поверхностного слоя в результате таких обработок.

Мета цього огляду полягає в розгляді основних напрямків модифікації структури і властивостей металевих поверхонь шляхом інтенсивної пластичної деформації, що призводить до формування наноструктурного стану в поверхневих шарах. Розглянуто результати досліджень зміни структури і властивостей поверхні як чистих металів, так і різних сплавів після таких способів інтенсивної механічної обробки, як вібраційний наклеп кульками, піскоструйна обробка, обробка металевою щіткою, багаторазове плющення, тертя, ультразвукова ударна обробка. Особлива увага в огляді надається також механізмам формування наноструктурного стану по глибині модифікованого поверхневого шару в результаті таких обробок.

The paper reviews the principal paths of modification of the structure and properties of the metallic surfaces by the intense plastic deformation leading to the formation of nanostructure states in the near-surface region. The outcomes of investigations of modified structure and properties of surface layers are considered for both pure metals and different alloys after such

ways of intense machining treatment as a vibrational cold-work hardening by globules, sandblasting, processing by the metal hog, repeated rolling, friction, ultrasonic impact processing. The special attention is also given to mechanisms of fabrication of nanoscale structures in depth of modified surface layer as a result of such processings.

Ключевые слова: наноструктура, пластическая деформация, вибрационный наклеп шариками, пескоструйная обработка, трение, ультразвуковая ударная обработка.

(Получено 8 сентября 2004 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что многие эксплуатационные свойства металлических материалов, такие, как усталостная прочность, фриттинг-разрушение, трение, износ и коррозия, зависят от структуры и свойств поверхностного слоя материала. Часто разрушение изделий начинается с поверхностных трещин, образование которых зависит от структурного состояния как самых верхних, так и более глубоких поверхностных слоев материала. Поэтому оптимизация поверхностной структуры имеет большое значение для улучшения срока службы материалов. В этой связи большой интерес представляют новые технологии обработки металлических поверхностей, основанные на создании нанокристаллической структуры в поверхностных слоях.

В последние несколько лет материалы с размерами зерен в диапазоне от десятков до нескольких сотен нанометров являются объектами повышенного интереса у исследователей и практиков [1–6]. Создание микроструктуры путем управляемого изменения размеров зерен в нанометровом диапазоне (< 100 нм) явилось мощным средством конструирования новых функциональных материалов с уникальными свойствами и эксплуатационными характеристиками. Всесторонние исследования нанокристаллических (НК) материалов показали, что многие из их свойств существенно отличаются от свойств соответствующих крупнокристаллических материалов, что обусловлено их специфической микроструктурой. К НК металлам и сплавам принято относить поликристаллические материалы с размерами зерен менее 100 нм, к ультратонким (УТ) — в пределах 100–1000 нм, а к микрокристаллическим (МК) — с размерами зерен порядка микрометра и более. НК металлы и сплавы характеризуются более высоким пределом прочности и текучести, более высоким сопротивлением износу и лучшим формообразованием при низких температурах по сравнению с их МК аналогами.

Изменение напряжения пластической деформации в зависимости от среднего размера зерен в диапазоне от нано- до микрометровой величины схематически представлено на рис. 1 [5].

Установлено также, что в НК материалах могут быть изменены даже фундаментальные, обычно структурно-нечувствительные характеристики, такие, как температуры Кюри, Дебая, упругие модули, намагниченность насыщения и другие. Таким образом, НК металлы являются новым классом материалов, представляющих огромный интерес для современного инженерного материаловедения.

Создание массивных НК материалов сталкивается с существенными технологическими трудностями [7–11]. В этой связи в последние годы получили развитие способы создания НК состояния в поверхностных слоях металлических материалов. Одним из наиболее известных способов формирования нанокристаллических поверхностных слоев (НКПС) является нанесение различных покрытий, например, методами PVD и CVD. Альтернативным способом создания НКПС является измельчение зерен в поверхностном слое массивного материала до нанометрового размера. Недавние исследования показали, что НКПС можно сформировать, в частности, с помощью интенсивной пластической деформации поверхности, например, механическим истиранием, трением в контролируемой среде, дробеструйным, пескоструйным или ударным наклепом, прокаткой, лазерной обработкой [12–14].

Одним из способов поверхностной пластической деформации является ультразвуковая ударная обработка (УЗУО). Ее эффек-

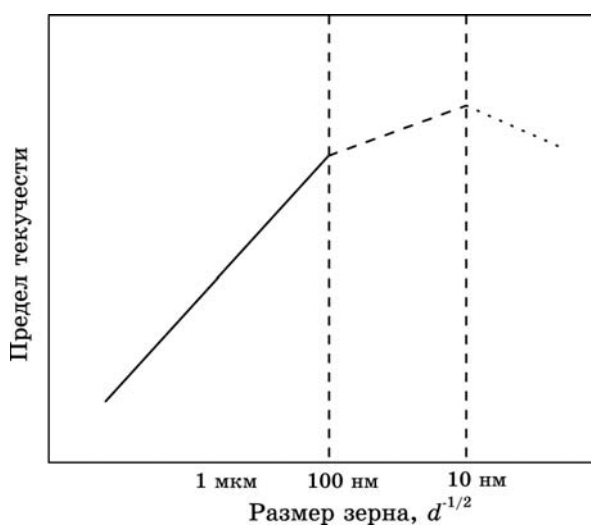


Рис. 1. Схема зависимости предела текучести от размера зерен различного масштаба [5].

тивность связана с многократным ударным нагружением металлов и с протекающими при этом различными физическими процессами. Наиболее важными из них являются снижение деформирующих усилий при прохождении ультразвуковых колебаний и высокочастотных ударных нагрузок и существенное повышение подвижности атомов, что приводит к аномальному массопереносу. Высокая степень пластической деформации при УЗУО локализуется в тонких поверхностных слоях, что в совокупности с повышением температуры при ударе способствует протеканию различных структурно-фазовых превращений в металлах и сплавах. Изучение влияния ультразвука большой интенсивности, в том числе и УЗУО на структуру металлов началось в 60-х годах прошлого века. Широко известны работы в этом направлении зарубежных и ответственных ученых Б. Лангенеккера, Б. Вайса, А. В. Кулемина, А. И. Маркова, О. В. Абрамова, М. С. Нерубая и других. С помощью ультразвука удалось добиться существенного повышения механических свойств конструкционных материалов, особенно усталостной прочности и износостойкости. Это дало возможность использовать ультразвуковые технологии в промышленности в таких процессах как ультразвуковая финишная обработка рабочих поверхностей деталей, ультразвуковая ударная обработка сварных соединений, механо-ультразвуковая обработка с целью получения так называемых белых слоев, ультразвуковая обработка свободными шариками лопаток турбин и другие. В подавляющем большинстве случаев ультразвук давал возможность получить наилучшие результаты, что безусловно было связано с особыми свойствами поверхностного слоя и с высоким уровнем остаточных сжимающих напряжений. Однако детальные структурные исследования тонких (до 25 мкм) поверхностных слоев практически не проводились. Только в последнее время в связи с повышенным интересом к нанотехнологиям появились работы по наноструктурированию поверхности металлов с помощью высокочастотного вибронаклепа свободными шариками [14, 15, 23].

Преимущество механической нанокристаллизации по сравнению с нанесением покрытий состоит в отсутствии проблемы формирования плавного перехода микроструктуры и свойств между поверхностным слоем и объемом материала, т. е. в этом случае отсутствует проблема адгезии, являющаяся важнейшим фактором эксплуатационных свойств защитных покрытий. Кроме того, механизм нанокристаллизации с помощью механической обработки не связан с изменением химического состава исходного материала. В ряде случаев после интенсивной пластической деформации в поверхностном слое возможен не только процесс измельчения зерен, но и формирование другого фазового состава, что также способствует упрочнению этого слоя.

Цель настоящего обзора заключается в рассмотрении основных направлений модификации структуры и свойств металлических поверхностей путем интенсивной пластической деформации, развиваемых в последние годы. Особое внимание в обзоре уделяется также механизмам формирования наноструктурного состояния по глубине модифицированного поверхностного слоя в результате такой обработки.

В настоящее время выполнены исследования изменения структуры и свойств поверхностных слоев, как чистых металлов, так и сплавов после таких способов интенсивной механической обработки поверхности, как вибрационный наклеп шариками, пескоструйная обработка, обработка металлической щеткой, многократная прокатка, трение.

2. ВИБРАЦИОННЫЙ НАКЛЕП ШАРИКАМИ

Основной путь реализации поверхностной само-нанокристаллизации заключается в создании в поверхностном слое большого количества дефектов и границ раздела, которые необходимы для перехода исходной микроструктуры в структуру с наноразмерными кристаллитами. При этом крупнозернистая структура в объеме материала должна оставаться неизменной. Одним из возможных способов реализации такого превращения является механическое истирание поверхности в результате вибрационного наклепа шариками (ВНШ) [13, 15, 16].

Суть такой обработки заключается в следующем. На рис. 2, *a*

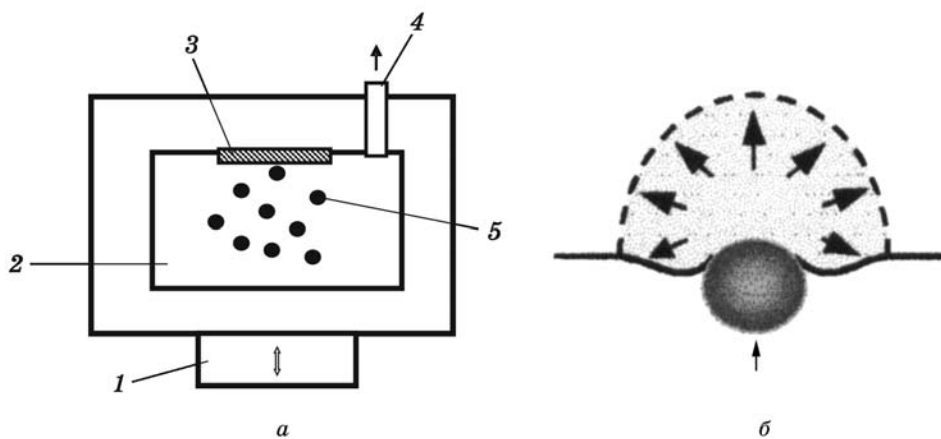


Рис. 2. Схема вибрационной установки (*a*) и поверхностной деформации (*б*) [17]. 1 — вибрационный генератор; 2 — вакуумная камера; 3 — образец; 4 — к насосу.

схематично показана принципиальная схема соответствующей установки. В вакуумную камеру (2), оснащенную вибрационным генератором (1), помещаются обрабатываемый образец (3) и стальные шарики (обычно из нержавеющей стали) с гладкой поверхностью (5). Шарики имеют размеры в диапазоне 1–10 мм в зависимости от обрабатываемого материала. Частота вибрации камеры может изменяться в пределах от 20 Гц до 20 кГц. В процессе обработки поверхности шарики резонируют и ударяются о поверхность за очень короткий промежуток времени. Скорость шариков зависит от частоты генератора, расстояния между шариком и поверхностью образца, а также размера шарика, и может изменяться от 1 до 20 м/с. Направления удара шариков о поверхность являются случайными, поскольку направления их полета в вибрационной камере носят также случайный характер. Каждый удар шарика вызывает пластическую деформацию поверхностного слоя с высокой скоростью деформации (рис. 2, б). Как следствие, повторяющиеся удары под различными углами относительно поверхности, приводят к интенсивной пластической деформации, обуславливающей процесс измельчения микрокристаллических зерен до нанометрового размера в поверхностном слое определенной толщины. При этом может происходить и нагрев этого слоя до температур от 50 до 100°C в зависимости от интенсивности ударов и свойств обрабатываемого материала.

Метод ВНШ имеет некоторые отличия от известного процесса упрочнения поверхности, в основе которого лежит дробеструйный наклеп. В последнем случае используются более мелкие шарики (диаметром 0,2–1 мм), чем в методе ВНШ (несколько миллиметров). Кроме того, в методе ВНШ шарики должны иметь полированную поверхность. При дробеструйном наклепе шарики имеют более шероховатую поверхность, что приводит к износу и разрушению наноструктурного состояния в поверхностном слое в процессе ее обработки. При указанной обработке скорость полета шариков существенно выше (около 100 м/с), чем при ВНШ. В отличие от ВНШ, при обычной дробеструйной обработке направление движения потока шариков к поверхности практически фиксировано и, во многих случаях, близко к 90°. Как отмечалось выше, именно хаотическое распределение направлений ударов шариков о поверхность является необходимым условием протекания процесса само-нанокристаллизации.

В настоящее время исследуются возможности двух вариантов метода ВНШ: низкочастотный (до 50 Гц) [17–22, 16] и высокочастотный (до 20 кГц) [14, 15, 23, 24].

Рассмотрим более подробно результаты исследования нанокристаллизации различных металлических материалов, обработанных низко- и высокочастотными методами ВНШ.

2.1 НИЗКОЧАСТОТНЫЙ ВНШ

2.1.1. Fe

В работе [17] исследовался образец чистого железа (99,95%), отожженного в вакууме при 1223 К 120 мин и имеющего средний размер зерен в пределах 100–150 мкм. Перед механической обработкой поверхность образца полировалась абразивной бумагой на основе порошка SiC. Частота вибрации вакуумной камеры составляла 50 Гц, размер шариков из нержавеющей стали равен 8 мм, механическая обработка проводилась в течение 60 мин. После обработки поверхность становилась более гладкой по сравнению с исходным образцом. Анализ поверхности методом позитронной аннигиляции показал отсутствие в поверхностном слое пор. Средний размер зерен после обработки определялся по уширению рентгеновских дифракционных рефлексов для ОЦК-Fe (110), (200), (211), (220), (310) и (222).

С помощью РЭМ установлено, что морфология структуры изменяется после обработки на глубине до ~60 мкм. Это свидетельствует о неоднородности пластической деформации по толщине поверхностной зоны, т.е. пластическая деформация имеет гетерогенный характер. По данным рентгеноструктурного анализа средний размер зерен на глубине до 5 мкм составляет 12 нм; микронапряжения равны 0,12%.

На рис. 3 приведено изображение поперечного шлифа в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) после обработки слоя толщиной, приблизительно, 1 мкм. Микроструктура характеризуется ультратонкими равноосными зернами с хаотической кристаллографической ориентацией. По данным микроэлектронной дифракции средний размер зерен равен около 7 нм и единственной фазой в образце является ОЦК-Fe. Изменение размера зерен после механической обработки по данным различных методов

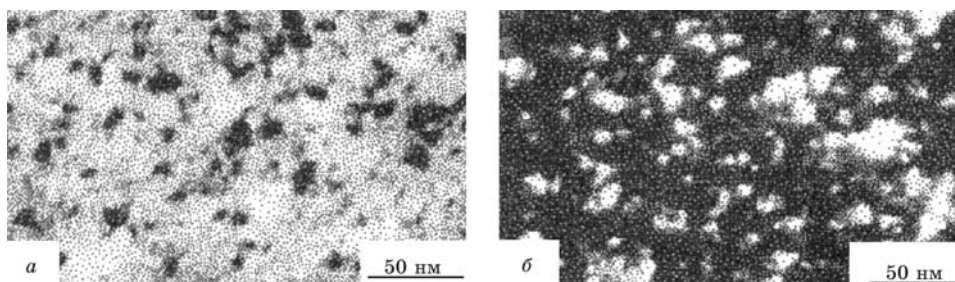


Рис. 3. Светлопольное (а) и темнопольное (б) изображения после механической обработки поверхности Fe [17].

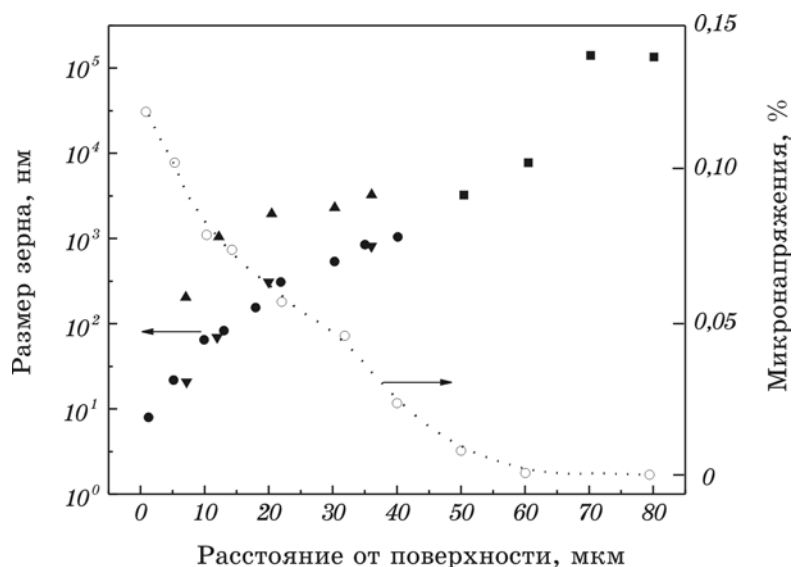


Рис. 4. Распределение в поверхностном слое размера зерен/ячеек и микронапряжений: \circ — средние значения микронапряжений (РДА); \bullet — размер зерна/ячейки (ПЭМ); \blacktriangledown — размер ячейки (короткая ось, ПЭМ); \blacktriangle — размер ячейки (длинная ось, ПЭМ); \blacksquare — размер ячейки (РЭМ) [17].

приведено на рис. 4. Можно выделить четыре области с различным размером зерен: наноструктурная область (0–15 нм); субмикронная область (15–40 мкм); микрометровая область (40–60 мкм) и исходная объемная структура с частично деформированными слоями (60–110 мкм).

Более подробные данные об особенностях структурного строения деформированного поверхностного слоя получены с помощью ПЭМ, в частности в областях с различными остаточными напряжениями. Авторами работы [17] выявлены следующие структурные особенности, обусловленные пластической деформацией:

1. Обнаружены однородно распределенные дислокационные линии в плоскостях скольжения $\{110\}$ $\{112\}$ $\{123\}$ в зависимости от ориентации зерен. Плотность дислокационных линий снижается по мере удаления от самого верхнего поверхностного слоя в глубь образца.

2. Внутри некоторых зерен сформированы параллельные дислокационные стенки вдоль $\{110\}$ плоскостей, разделенные однородным пространством. В зависимости от ориентации зерна расстояние между ними меняется от микрона до нескольких микронов. Формирование дислокационных стенок обусловлено аккумуляцией дислокаций, что обеспечивает минимизацию полной свободной



Рис. 5. Изображение в ПЭМ плотных дислокационных стенок в $\{110\}$ плоскостях [17].

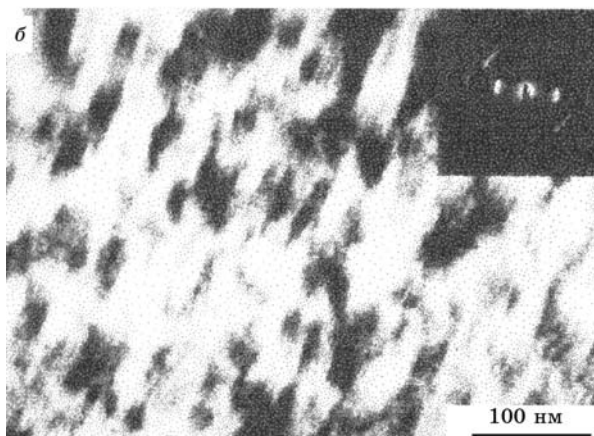
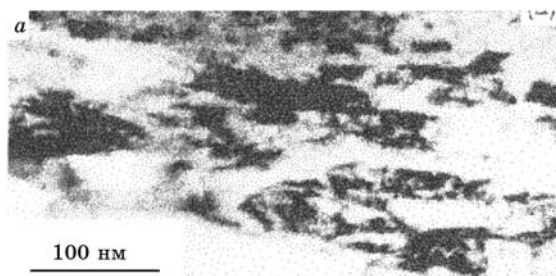


Рис. 6. Изображения в ПЭМ: ламинарные нанокристаллы (*a*); равноосные нанокристаллы с малым углом разориентации (*б*) [17].

энергии. Наблюдается также пресечение дислокационных линий вдоль $\{112\}$ плоскостей с дислокационными стенками в $\{110\}$ плоскостях. В некоторых зернах наблюдается также пересечение дислокационных стенок, при условии их одновременного формирования в различных плоскостях скольжения.

3. В тех зернах, где плотность дислокаций чрезвычайно высока, возможно образование дислокационных петель, не связанных с определенными плоскостями скольжения и их распределение носит случайный характер.

В микроразмерной приповерхностной области (на глубине 40–60 мкм) большинство первичных зерен состоят из равноосных ячеек (блоков) микронного размера. На рис. 5 показано изображение в ПЭМ ячейки с регулярной формой в виде параллелограмма, разделенные дислокационными стенками в $\{110\}$ плоскостях. Такие стенки разделяют исходное зерно на микроблоки, между которыми есть небольшая разориентация (менее 1°). Ячеистая структура ламинарной формы имеет ширину 400–1000 нм и длину несколько микрон. Ламинарные ячейки разделены четкими границами (субграницами) вдоль длинной оси (вдоль $\{110\}$ плоскости). Эти границы более резкие и уже, чем дислокационные стенки. Кроме того, они характеризуются большей степенью разориентации (несколько градусов) по сравнению с дислокационными стенками. Указанные субграницы развиваются из исходных дислокационных стенок, благодаря аккумуляции и аннигиляции большого количества дислокаций. Поглощая все больше и больше дислокаций, дислокационные стенки трансформируются в субграницы (т. е. в малоугловые границы) с большей разориентацией.

Наноразмерная структура наблюдается на глубине до, примерно, 15 мкм. На рис. 6 приведены типичные структуры, характерные для этой приповерхностной области. Как видно из рис. 6, а ламинарные зерна имеют длину 50–100 нм и толщину 10–50 нм. Внутри ламинарных нанокристалликов существуют меньшие равноосные нанозерна. На рис. 6, б видно, что размер таких зерен составляет 30 нм. Микроэлектронная дифракция показывает наличие небольшой разориентации среди этих зерен. Очевидно, что наноразмерные ламинарные зерна образуются в результате аккумуляции дислокаций и развития субграниц, как это происходит в микрометровой области. С увеличением деформации разориентация между нанозернами постепенно увеличивается.

2.1.2. Al-сплавы

В работе [18] исследовался Al-сплав 7075, имеющий состав: (в вес.%) 2,5 Mn; 5,6 Zn; 2,2 Cu; 0,23 Cr, остальное Al. Исходный размер зерна составлял около 80 мкм. Обработка поверхности образ-

цов производилась в вакуумной вибрирующей камере, заполненной шариками диаметром 7,5 мм из нержавеющей стали. Обработка осуществлялась в течение 5, 10 и 15 мин, соответственно.

На рис. 7 приведены ПЭМ изображения и микродифракционные картины для образца, обработанного в течение 15 мин. На этих рисунках видна эволюция микроструктуры по глубине, обу-

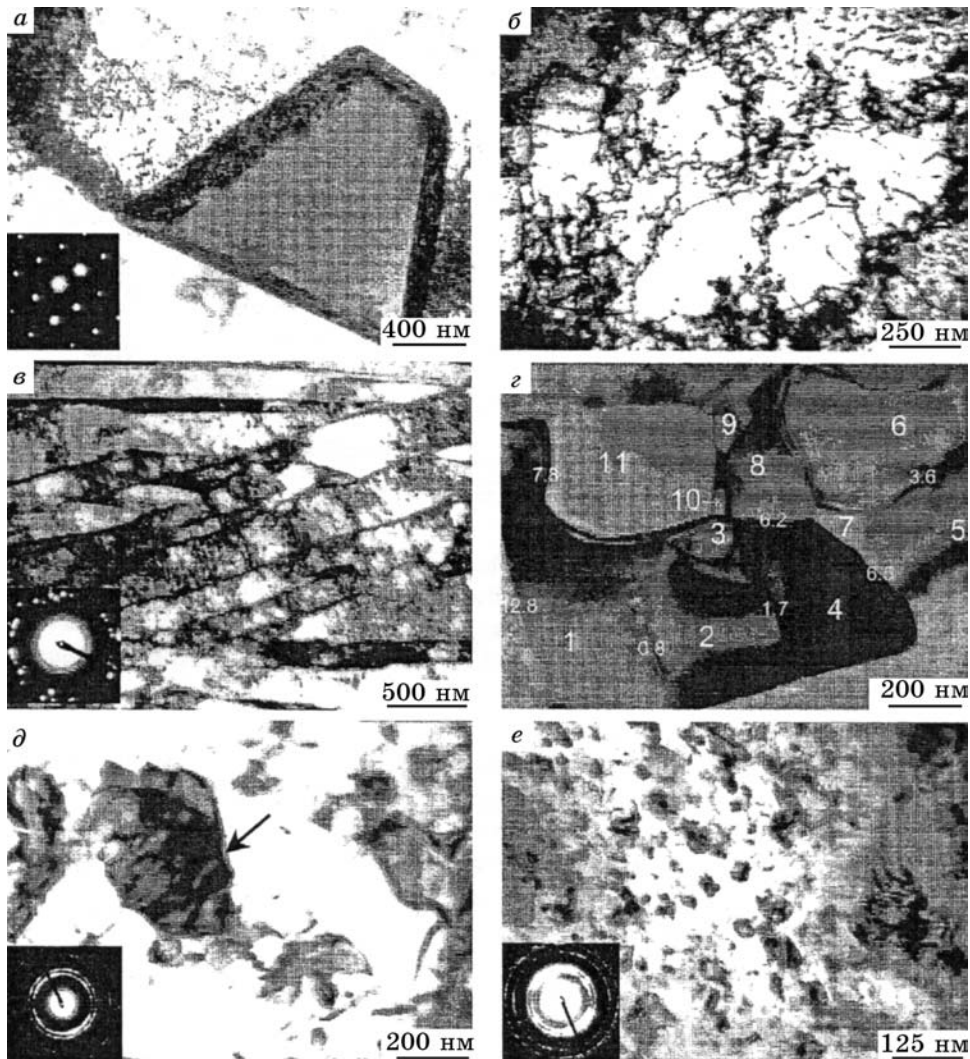


Рис. 7. Микроструктура Al-сплава 7075 на различных глубинах: *a* — источник дислокаций; *б* — дислокационные петли и ячейки; *в* — микрозоны вытянутых субзерен; *г* — разбиение зерен; *д* — субзерна; *е* — нанозерна [18].

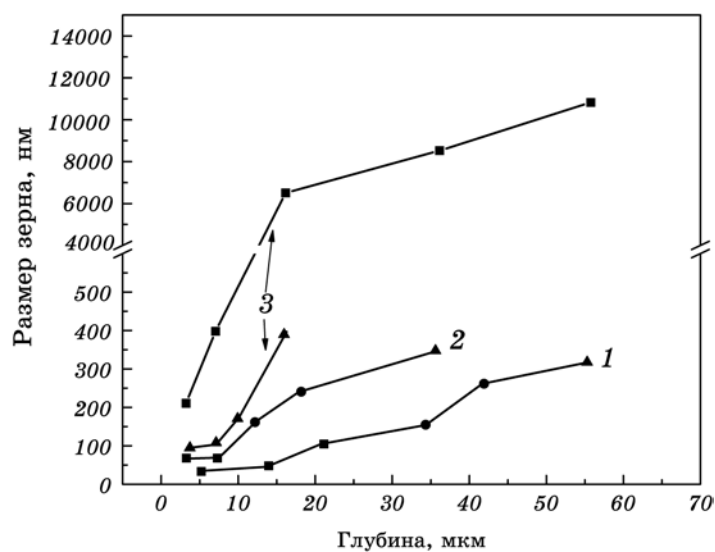


Рис. 8. Распределение размера зерен по глубине в зависимости от времени обработки: 1 — 15 мин, 2 — 10 мин, 3 — 5 мин. ● — равноосные зерна; ▲ — короткая ось; ▼ — длинная ось [18].

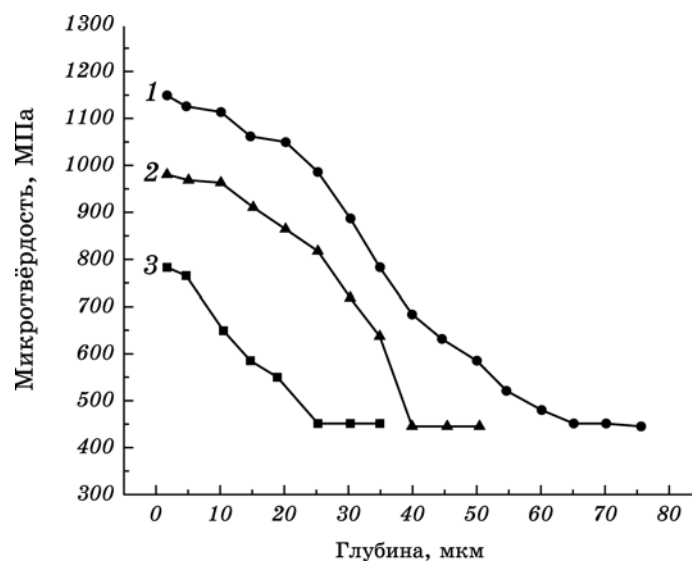


Рис. 9. Распределение микротвердости по глубине для разного времени обработки: 1 — 15 мин, 2 — 10 мин, 3 — 5 мин [18].

словленная изменением степени деформации и уровнем остаточных напряжений по мере удаления от самого верхнего поверхностного слоя образца. На глубине около 65 мкм структура характеризует матрицу (объем), в которой отсутствуют деформационные напряжения. Следующая область имеет низкий уровень напряжений (рис. 7, а). Частицы дисперсной фазы Al_2Cu являются источником большого количества дислокаций, которые при большем увеличении видны в виде дислокационных сеток и петель (рис. 7, б).

На глубине около 59 мкм от поверхности (с большим уровнем напряжений) наблюдаются ламинарные микрозоны вытянутых субзерен. Эти зоны имеют ширину до 0,4–1,0 мкм и длину 3–15 мкм и характеризуются различной ориентацией, зависящей от направления деформации. Приведенные микроэлектронные дифракционные картины свидетельствуют о том, что микрозоны содержат малоугловые разориентировки.

На глубине до 50 мкм происходит деление исходных зерен на субзерна и наблюдается эволюция разориентации границ внутри больших зерен (рис. 7). В приповерхностной области с более высоким уровнем напряжений (глубина до 35 мкм) видны равноосные субмикронные зерна. Внутри больших зерен (до 300 нм) видны меньшие субзерна размером до 100 нм (рис. 7, е). Большинство границ зерен не имеют четкого изображения из-за высокого уровня внутренних напряжений. Дифракционные картины свидетельствуют о существовании большого числа мелких зерен с высокой разориентацией границ. На рис. 7, ж приведено изображение наиболее близкой к поверхности области (до 5 мкм), где видны равноосные нанозерна с высокой разориентацией границ.

На рис. 8 приведены зависимости размера зерен от времени механической обработки. Из этого рисунка видно, что с увеличением времени растет толщина модифицированного слоя и уменьшается размер зерен. Изменение микротвердости в зависимости от толщины слоя показано на рис. 9. С увеличением времени обработки отмечается существенный рост твердости на большей глубине.

2.1.3. Нержавеющая сталь AISI 304

Исследованию механизма измельчения зерен в поверхностном слое материала с очень низкой энергией дефекта упаковки ($16,8$ мДж/м²), к которому относится серийная нержавеющая сталь AISI 304, посвящена работа [19]. Это значение энергии дефекта упаковки значительно ниже по сравнению с другими ГЦК-металлами, например, Al (166 мДж/м²), Ni (128 мДж/м²), Cu (78 мДж/м²). Исходная структура отожженной стали состоит из зерен размерами 100–200 мкм и двойников отжига в некоторых зернах. Подробности механической обработки описаны в работе [17]. Об-

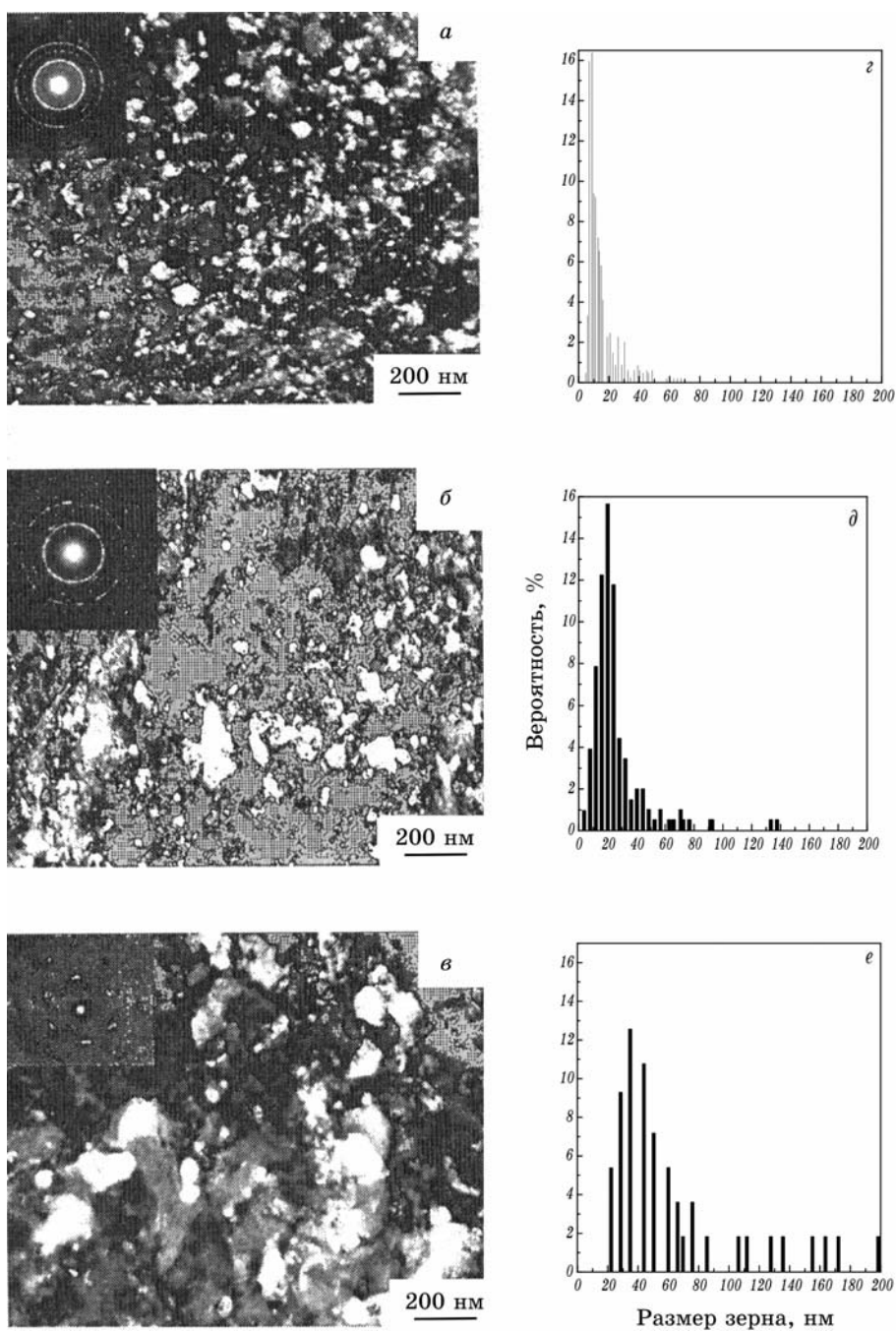


Рис. 10. Изображения в ПЭМ на разных расстояниях от поверхности стали AISI 304: *a* — верхний поверхностный слой; *б* — на глубине 15 мкм; *в* — на глубине 30 мкм [19].

разцы из нержавеющей стали обрабатывались в вакууме при частоте вибрации рабочей камеры 50 Гц в течение 15 мин.

Рентгеноструктурный анализ показал присутствие в отожженных образцах только аустенитной ГЦК-фазы с параметром решетки 0,361 нм, а после обработки в поверхностном слое образуется ОЦК-мартенситная фаза с параметром решетки 0,2865. В последнем случае обработка рентгенограмм дает средний размер зерен около 11 нм и незначительный уровень остаточных внутренних напряжений.

По данным ПЭМ микроструктура верхних слоев состоит из равномерно распределенных нанокристаллических зерен (рис. 10). Электронная микродифракция обнаруживает присутствие только мартенситных зерен со случайной ориентацией. Гистограмма распределения зерен по размерам носит нормальный логарифмический характер с диапазоном от 8 до 60 нм в наиболее узкой зоне распределения. Средний размер зерна составляет, приблизительно, 10 нм, что близко к результатам рентгеноструктурного анализа. На рис. 10 приведена структура более глубокой приповерхностной области (до 15 мкм глубины). В этой области зерна имеют значительно больший размер по сравнению с верхней приповерхностной зоной. Электронная микродифракция показывает присутствие как аустенитной, так и мартенситной фазы. Гистограмма распределения зерен по размерам демонстрирует довольно широкий диапазон величины зерен (от 8 до 140 нм) со средним размером ~30 нм. На глубине около 30 мкм (рис. 10, с) средний размер зерна составляет уже 60 мкм. В структуре на этой глубине обнаружены аустенитные и мартенситные зерна с небольшой разориентацией.

Таким образом, после интенсивной пластической деформации в поверхностном слое возможен не только процесс измельчения зерен, но и формирование другого фазового состава, что также способствует упрочнению этого слоя. Так при обработке нержавеющей стали аустенитного класса возникает структура мартенсита, появление которой вызвано напряжениями при пластической деформации. Более подробно механизм формирования такой структуры в нержавеющей стали AISI 304 изучен в работе [24].

Нержавеющая сталь марки AISI 304 (0,049 C, 19,20 Cr, 8,64 Ni, 1,04 Mn, 0,021 Si, Fe-стальное, мас.%) имела в исходном состоянии в основном ГЦК-аустенитную фазу с размерами зерен в диапазоне от 20 до 150 мкм. Основными технологическими параметрами такой обработки были следующие: частота вибрации камеры 50 Гц; диаметр шариков из нержавеющей стали AISI 304 равен 8 мм; время обработки составляло 5, 15, 30 и 60 мин [13].

Мёссбауэровские спектры были записаны при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния с использованием ^{57}Co

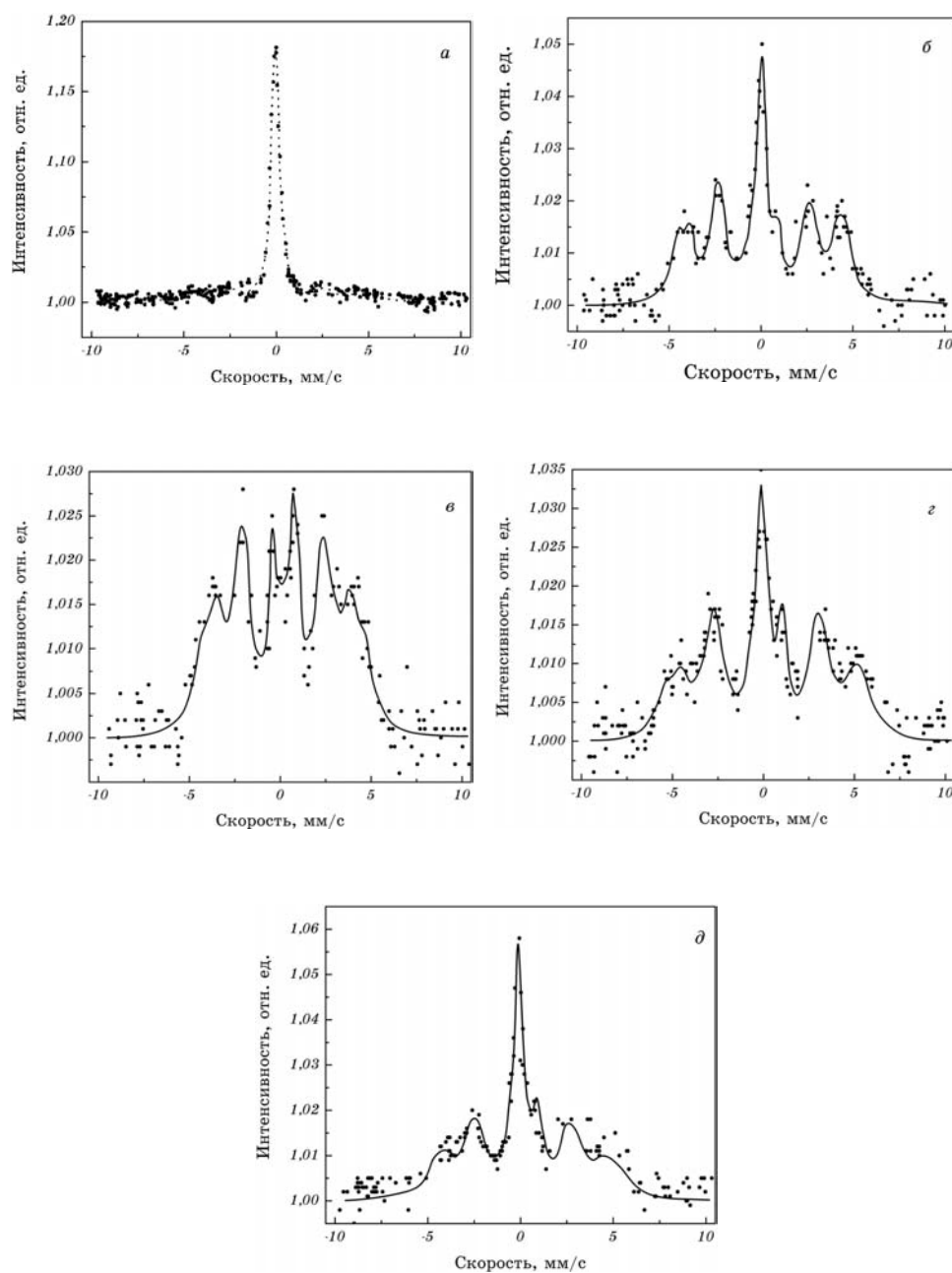


Рис. 11. Мёсбауэровские спектры для разных времен обработки поверхности: *a* — исходный спектр; *б* — 5 мин; *в* — 15 мин; *г* — 30 мин; *д* — 60 мин [24].

источника. Информация о структурном состоянии с помощью данного метода могла быть получена только для толщины поверхностного слоя более 10 нм.

В процессе обработки поверхность образца испытывает интенсивную пластическую деформацию за счет непрерывных ударов шариков. В результате возникновения высоких напряжений в поверхностном слое происходит превращение аустенита в мартенситную фазу. На рис. 11 приведены мессбауэровские спектры, полученные до и после обработки. На рис. 11, *a* спектр показан в виде синглета и секстета. Изомерный сдвиг для синглета соответствует ГЦК-аустенитной фазе [25]. Секстет относится к мартенситной фазе, изначально присутствующей в образце из-за недостаточного отжига. По мере повышения времени обработки наблюдаются значительные изменения в спектрах (рис. 11, *b–e*). Анализ различий в сверхтонких магнитных полях (СТМП) $B_{hf}(T)$ показал присутствие двух типов мартенситной фазы (МФ). Секстет *A* и секстет *B* принадлежат к первой и второй МФ, соответственно. Секстет *A* характеризует смесь исходного мартенсита и мартенсита, возникшего после обработки. Со временем обработки наблюдается незначительное повышение величины $B_{hf}(T)$, которая равна 29,9 Т после 60 мин обработки. СТМП для секстета *B* остается практически неизменным (25,0 Т) с ростом времени обработки. Образование обоих типов мартенсита является следствием высоких внутренних напряжений, вызванных интенсивной пластической деформацией. Распределение и уширение секстетов обусловлено вариациями в координационном окружении изотопа ^{57}Fe в обоих типах мартенсита. Синглетный пик не претерпевает изменение в результате обработки, так как он принадлежит ГЦК-аустениту. Парамагнитный дублет, наблюдаемый в обработанном образце, принадлежит оксиду железа, который образуется при механической обработке [26].

Рентгеновская дифрактограмма показана на рис. 12. Рефлексы для необработанного образца показывают присутствие в образце ГЦК-аустенита и небольшое количество ОЦК-мартенсита. Уширение рефлексов после обработки обусловлены возникновением микронапряжений и уменьшением размера зерен. После 15 мин обработки рефлекс от мартенситной фазы достигает максимальной интенсивности. Анализ рентгенограмм показывает, что средний размер зерен после 15 мин обработки для аустенита и мартенсита равен около 20 и 10 нм, соответственно. Таким образом, образование мартенситной фазы является важным фактором в процессе измельчения зерен. Изменение количества мартенсита в зависимости от времени обработки по данным двух методов показано на рис. 13. Через 15 мин обработки количество этой фазы достигает максимального значения (91%) и при дальнейшей обработке от-

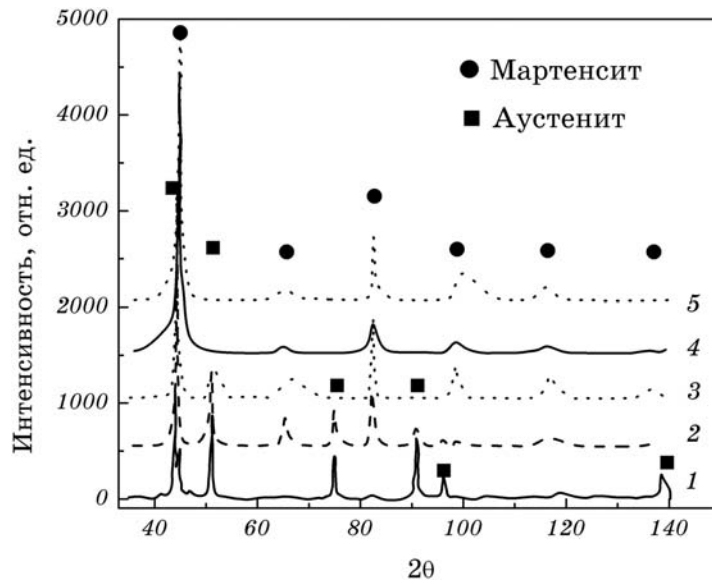


Рис. 12. Рентгенограммы для различных времен обработки поверхности: 1 — исходное состояние; 2 — 5 мин; 3 — 15 мин; 4 — 30 мин; 5 — 60 мин [24].

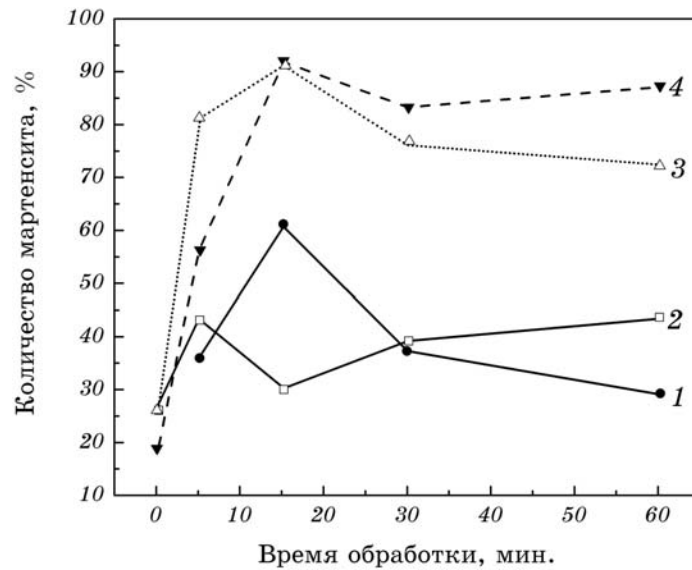


Рис. 13. Зависимость количества мартенсита от времени обработки поверхности: 1 — мартенсит второго типа; 2 — мартенсит первого типа; 3 — общее количество мартенситной фазы; 4 — общее количество мартенсита по данным РДА [24].

мечается небольшое снижение ее количества. Аналогичный эффект наблюдался и в работе [27]. В данной работе обнаружены два типа мартенсита с различными значениями сверхтонких полей. С целью объяснения этого эффекта был проведен теоретический анализ координационного окружения изотопа ^{57}Fe в мартенсите. По данным работ [28, 29] распределение СТМП обусловлено изменением спиновой плотности, вызванной различным координационным распределением примесей. СТМП пропорциональны числу ближайших соседей примесных атомов и сверхтонкие поля уменьшаются в случае, если координационное число для них увеличивается [30]. Авторы работы [24] предполагают, что примесные атомы распределены случайным образом, а изменение СТМП происходит как за счет эффекта ближайших соседей, так следующих соседних примесных атомов. На основании полученных результатов можно заключить, что мартенсит первого типа имеет меньшее число ближайших соседей из немагнитных атомов, чем мартенсит второго типа и подтверждают неоднородный характер распределения немагнитных атомов в мартенситной фазе. Причиной последнего эффекта может служить сегрегация элементов на границах вновь формируемых мартенситных зерен при интенсивной пластической деформации поверхностного слоя.

2.1.4. Малоуглеродистая сталь

В работе [16] нанокристаллический поверхностный слой получен в низкоуглеродистой стали методом ВНШ. Образец в виде пластины толщиной 1,5 мм после отжига при 1193 К 30 мин состоял из зерен размером около 30 мкм. Образцы обрабатывались стальными закаленными шариками (диаметром 8 мм) в камере, вибрирующей с частотой 20 Гц. Время обработки составляло 30 мин. Шероховатость поверхности (R_a) для отожженного и обработанного в камере образца, была равна 0,67 и 0,59 мкм, соответственно.

По данным ПЭМ и электронной микродифракции (рис. 14) микроструктура самого верхнего поверхностного слоя обработанного образца состоит из равноосных зерен феррита, имеющих случайную ориентацию. Размер зерен распределен в диапазоне от 10 до 20 нм. На глубине около 10 мкм (рис. 14, б) вместе с мелкозернистым ферритом (размер зерен около 150 нм) присутствуют измельченные зерна цементита. Можно предположить, что в самом верхнем слое цементитные частицы полностью распадаются в ферритной матрице под влиянием интенсивной деформации. На рис. 15 приведено послойное распределение размера зерен по данным ПЭМ и рентгеновского дифракционного анализа (РДА). Условно, приповерхностный слой можно разбить на три размерных области: наноструктурная область, субмикронная область и микро-

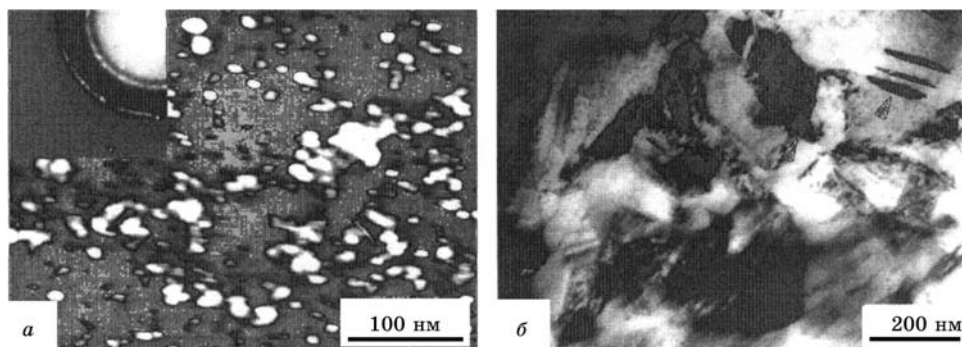


Рис. 14. Изображения в ПЭМ наклепанных слоев в малоуглеродистой стали: *a* — темнопольное изображение верхнего поверхностного слоя; *б* — светлопольное изображение для глубины 10 мкм от поверхности [16].

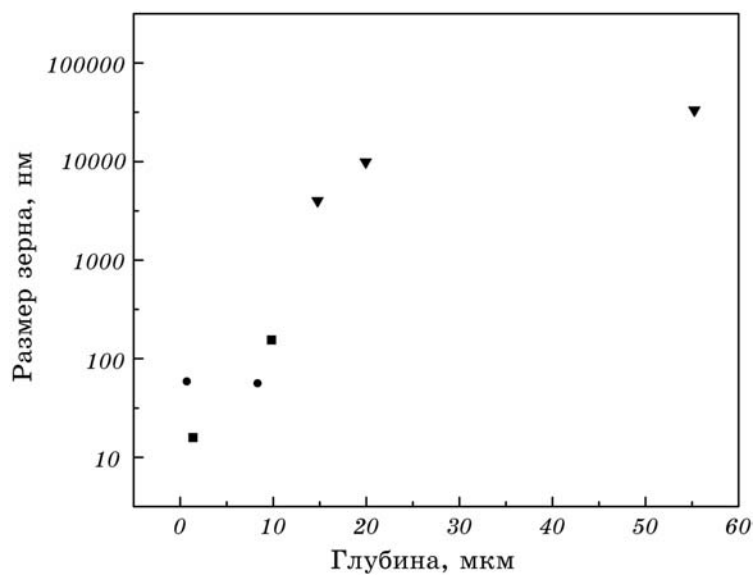


Рис. 15. Изменение размера зерен по глубине: ■ — ПЭМ; ▼ — оптический микроскоп; ● — РДА [16].

размерная область (около 10–20 мкм).

Изменение твердости по глубине получено на косых шлифах. На рис. 16 приведены послойные изменения микротвердости. Из этого рисунка видно, что твердость постепенно снижается по глубине от 3 до 1,85 ГПа. Повышение твердости в результате механической обработки можно связать с существенным измельчением зерен [31–33]. Испытания на сухое трение и износ проводились в условиях лабораторной среды (20°C, влажность 45%). Противотелом служил алмазный наконечник с радиусом 50 мкм; частота перемещения его составляла 50 циклов/мин при ходе 15 мм; нагрузка при истирании была равна 2, 4, 6 и 8 Н; время испытания 10–60 мин. На рис. 17 приведена зависимость коэффициента трения от нагрузки на алмазный наконечник. Видно, что коэффициент трения для нанокристаллической поверхности существенно ниже по сравнению с необработанным образцом.

На рис. 18 показано изменение потери веса за счет износа при трении для исходного и обработанного образцов. Для обоих образцов потеря веса растет с увеличением нагрузки, однако для наноструктурной поверхности он существенно ниже. По сравнению с исходным образцом снижение коэффициента трения и улучшение сопротивления износу после механической обработки поверхности объясняется повышением твердости нанокристаллической структуры.

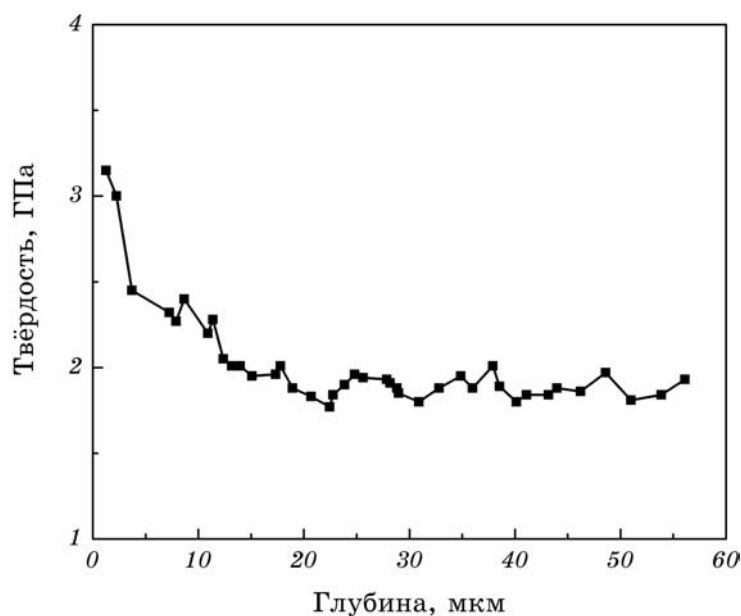


Рис. 16. Изменение микротвердости по глубине [16].

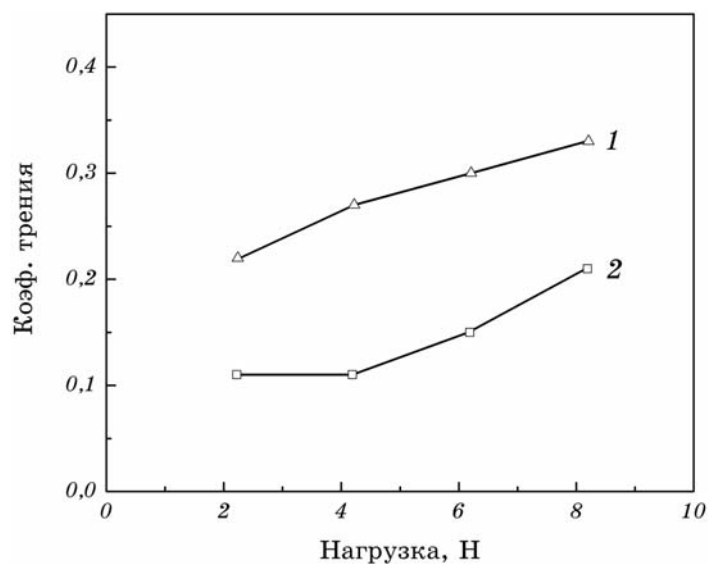


Рис. 17. Зависимость коэффициента трения от нагрузки: 1 — исходный образец; 2 — после обработки [16].

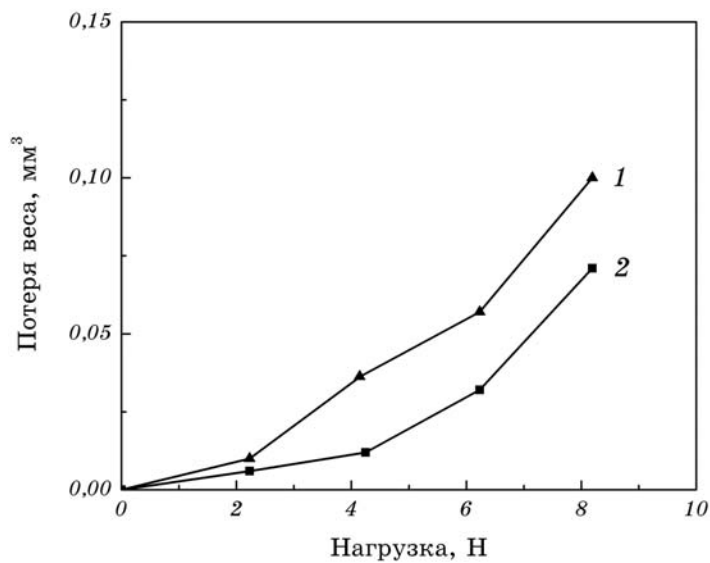


Рис. 18. Зависимость потери веса при испытании на износ от нагрузки: 1 — исходный образец; 2 — после обработки [16].

2.2. ВЫСОКОЧАСТОТНЫЙ ВНШ

2.2.1. Нержавеющая сталь 316L

Структурная трансформация в поверхностных слоях нержавеющей стали 316L после высокочастотной ВНШ исследована в работе [14]. Исходные образцы имели ГЦК-структуру аустенита со средним размером зерен 10–60 мкм. Параметры обработки: частота вибрации камеры с шариками 20 кГц; диаметр шариков — 3 мм; время обработки — 30, 90, 270 и 810 с.

Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что после обработки образцы имели ГЦК-структуру без следов мартенситной фазы. Можно предположить, что наклеп не создает напряжений, достаточных для мартенситного превращения. Средний размер зерен определялся по уширению рентгеновских рефлексов (табл. 1). В образцах, обработанных в течение 30 мин размер зерен равен около 20 нм. С увеличением времени обработки средний размер зерен в верхних слоях несколько изменялся. Уровень микронапряжений по данным рентгеноструктурного анализа составлял около 0,18–0,24%. С учетом длины экстинкции рентгеновского излучения, приведенные в табл. 1 данные, соответствуют толщине поверхностного слоя около 6 мкм.

Изменение морфологии зеренной структуры исследовалось путем анализа поперечных сечений в растровом электронном микроскопе (РЭМ). Следы влияния деформации после обработки в течение 810 с обнаружены на глубине около 100 мкм. Однако пластическая деформация по глубине является неоднородной (рис. 19). Если вблизи поверхности наблюдаются многократные следы скольжения, то в более глубоких слоях имеются только единичные скольжения (рис. 19, а). Вблизи поверхности обнаружены также микрзоны шириной 100 нм, в которых наблюдаются меньшие структурные единицы (рис. 19, б). На рис. 19, с, в можно наблюдать формирование микрзон на глубине от 5 до 30 мкм. По данным РЭМ наиболее сильная пластическая деформация и процесс измельчения зерен происходит на глубине до 30 мкм. На

ТАБЛИЦА 1. Средний размер зерна (D) и средние значения микронапряжений (ϵ) в поверхностном слое стали 316L (по данным РДА) для разных времен обработки [14].

Время обработки, с	Размер зерна, D , нм	$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$, %
30	20 ± 4	$0,231 \pm 0,004$
90	15 ± 4	$0,235 \pm 0,003$
270	17 ± 3	$0,182 \pm 0,004$
810	17 ± 4	$0,238 \pm 0,002$

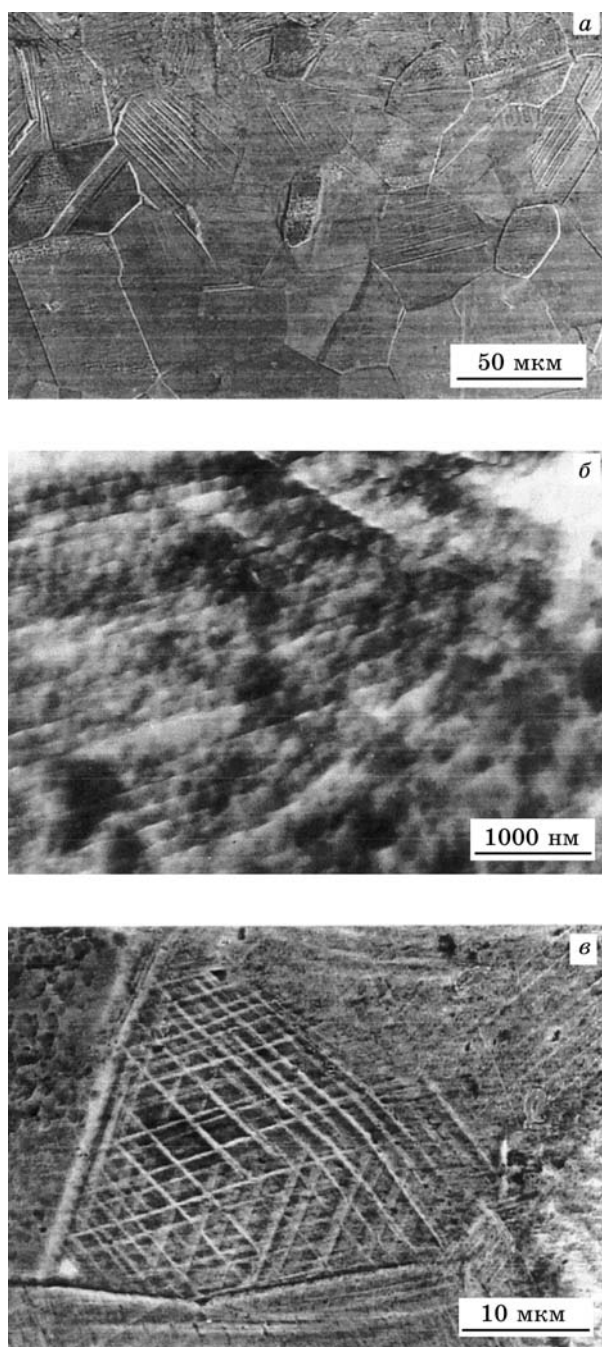


Рис. 19. Изображения поверхности в РЭМ нержавеющей стали 316L: *a* — время обработки 810 с; *б* — микрзоны в приповерхностной области; *в* — многократные скольжения в приповерхностной области [14].

рис. 20, *a* и *б*, приведены снимки в ПЭМ поверхностного слоя до 5 мкм, для образцов, обработанных в течение 30 и 810 с, соответственно. Нанокристаллические зерна имеют случайные кристаллографические ориентации, о чем свидетельствуют микродифракционные картины. Средний размер зерен в приповерхностной области равен 10 и 15 нм для образцов, обработанных 30 и 810 с, соответственно. Небольшой рост зерен при более длительной обработке связан, по-видимому, с выделением тепла при более интенсивной обработке, т. е. с большим числом столкновений шариков с образцом. В более глубоких слоях (5–30 мкм от поверхности) после 30 с обработки не обнаружено измельчение зерен. При увеличении времени до 810 с на ПЭМ снимках видны различные элементы микроструктуры (рис. 21). Типичная микроструктура включает в себя субзерна и зерна размерами от 10 до 100 нм (рис. 21, *a* и *б*). Форма зерен носит нерегулярный характер и содержит большое количество дислокаций. Наблюдаются также наноразмерные области сдвига и двойники (рис. 21, *в* и *г*). ВНШ приводит к многократным и разносным нагрузкам с высокой скоростью

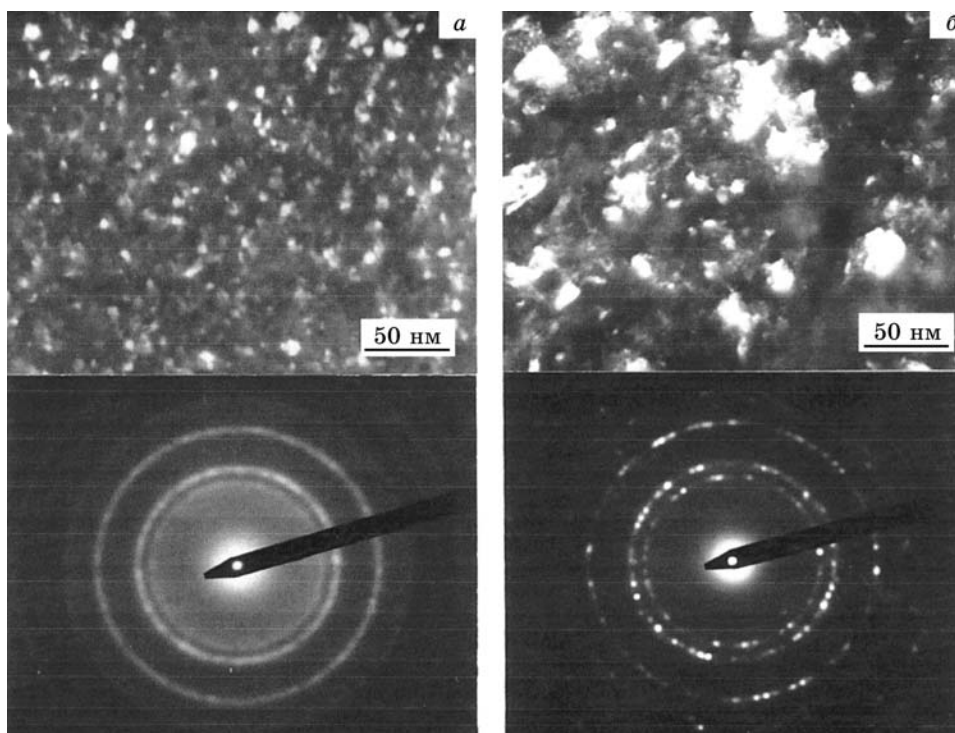


Рис. 20. Темнопольное изображение в ПЭМ после различных времен обработки поверхности: *a* — 30 с; *б* — 810 с [14].

в поверхностном слое материала. В самых верхних слоях (до ~5 мкм) интенсивная и быстрая деформация приводит к формированию наноразмерных зерен. В нижележащих слоях эволюция структуры обусловлена активностью дислокаций. При увеличении нагрузки генерируются все большее и большее количество дислокаций, которые затем аннигилируют и рекомбинируют в малоугловые границы, разделяющие субзерна. Такие зерна еще содержат большое количество дислокаций (рис. 21, *а*) и могут в дальнейшем стать нанозернами. Обмен внутренними напряжениями может быть полезным для превращения субзерен в нанокристаллические зерна. Кроме того, измельчение зерен может быть связано и с процессом сдвиговой деформации, вызванной концентрацией локальных напряжений. В этом случае нанозерна могут возникать в полосах скольжения [14] (рис. 21, *в*). Если полосы сдвига обусловлены двойникованием, то в результате такой однородной сдвиговой деформации не наблюдается существенного

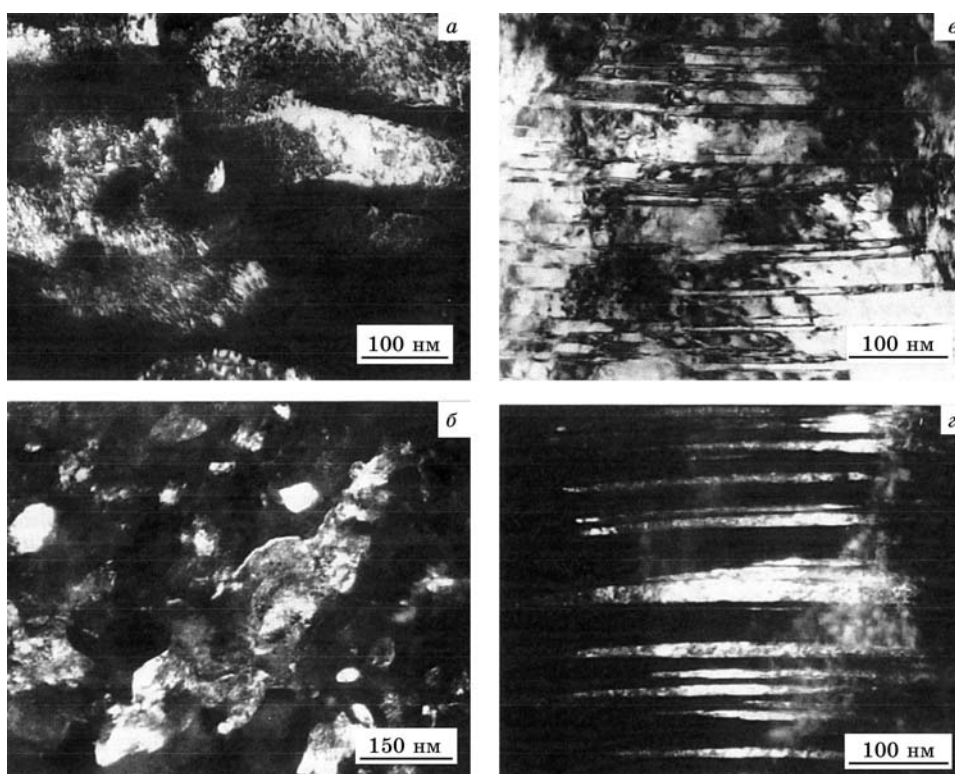


Рис. 21. Изображения в ПЭМ после 810 с обработки: *а, б* — нанозерна размерами от 10 до 100 нм, соответственно; *в, г* — полосы сдвига и двойники [14].

измельчения зерен.

Способ ВНШ приводит к возникновению в поверхностных слоях поля сжимающих остаточных напряжений. Такие напряжения оказывают сильное влияние на свойства материала, имеющего нанокристаллическую структуру. Применение традиционного рентгенодифракционного метода для измерения остаточных напряжений в случае нанокристаллических материалов связано с определенными трудностями при анализе дифракционных пиков. Механические методы определения остаточных напряжений в нанокристаллических материалах являются в настоящее время наиболее достоверными. В работе [17] было установлено, что модуль Юнга не претерпевает изменения в результате нанокристаллизации. В работе [21] использован метод оптической муаровой интерферометрии для измерения остаточных напряжений в нержавеющей стали AISI 316L. С целью релаксации остаточных напряжений применяли два механических способа: обработка резанием и сверление отверстия.

Режимы обработки: частота вибрации камеры 20 кГц, диаметр шариков 2 мм, время обработки 960 с. Толщина модифицированного поверхностного слоя составляла около 15 мкм. Модуль Юнга по толщине слоя не изменялся и был равен объемному значению 193 ГПа.

На рис. 22 приведена зависимость изменения остаточных напряжений по толщине приповерхностного слоя, определенная по ме-

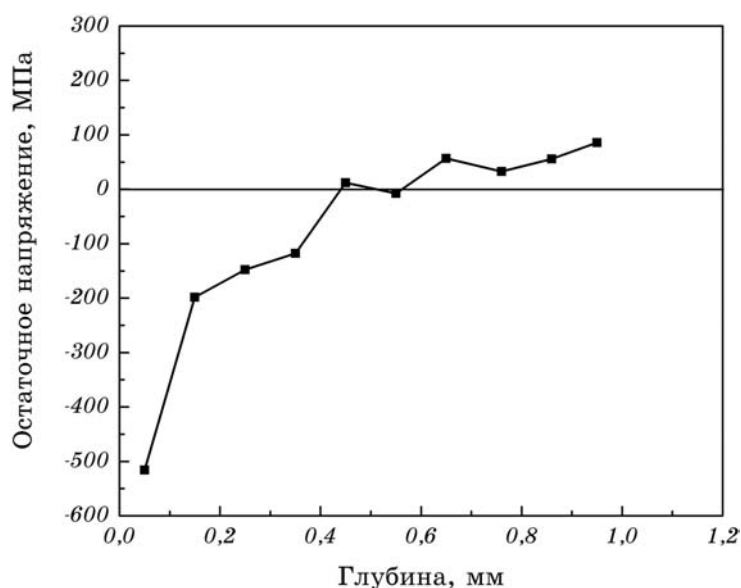


Рис. 22. Распределение остаточных напряжений по глубине [21].

тоду сверления. Максимальное значение сжимающих остаточных напряжений наблюдаются для толщины до 0,1 мм, которая включает в себя как нанокристаллический, так и промежуточный слой. Среднее значение сжимающих остаточных напряжений равно 517 МПа; знак его меняется на глубине около 0,42 мм. Величина растягивающих остаточных напряжений в объеме материала равна, приблизительно, 100 МПа.

2.2.2. Малоуглеродистая сталь

В работе [15] исследовалась нанокристаллизация в поверхностном слое малоуглеродистой стали с исходным размером зерен в пределах 20–40 мкм. Высокочастотный ВНШ осуществлялся при следующих параметрах: размер стальных шариков 8 мм, частота вибрации рабочей камеры 3 кГц, время обработки 30, 60, 90 и 180 мин, соответственно. Размер зерен после обработки определялся по уширению рентгеновских рефлексов (200), (211), (220), (310) и (222). В табл. 2 приведены средние значения размера зерен и напряжений для разных времен обработки. Для наименьшего времени размер зерен составлял 30 нм; с ростом длительности обработки наблюдается незначительное увеличение размера зерен. Средняя величина микронапряжений равна 0,01–0,1%.

Для структурного анализа более глубоких слоев применяли химическое травление. Результаты для времени обработки 180 мин приведены в табл. 3. На глубине около 20 мкм средний размер зерен равен 46 нм и по мере дальнейшего углубления он быстро достигает микронных размеров. С другой стороны, среднее значение напряжений резко падает на глубине 10–20 мкм. Таким образом, можно заключить, что толщина наноструктурного слоя составляет не менее 20 мкм. Однако толщина деформированного слоя имеет значительно большую протяженность и достигает 50 мкм. ПЭМ изображения самого верхнего слоя приведены на рис. 23. Средний размер зерна здесь равен 8 нм и они характеризуются равноосной формой.

ТАБЛИЦА 2. Средний размер зерна (D) и средние значения микронапряжений (ϵ) в поверхностном слое малоуглеродистой стали после обработки (по данным РДА) в зависимости от времени обработки [15].

Время обработки, с	Размер зерна, D , нм	$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$, %
30	33 ± 3	$0,0085 \pm 0,0021$
60	28 ± 3	$0,0860 \pm 0,0027$
90	23 ± 2	$0,0684 \pm 0,0039$
180	27 ± 3	$0,0979 \pm 0,0028$

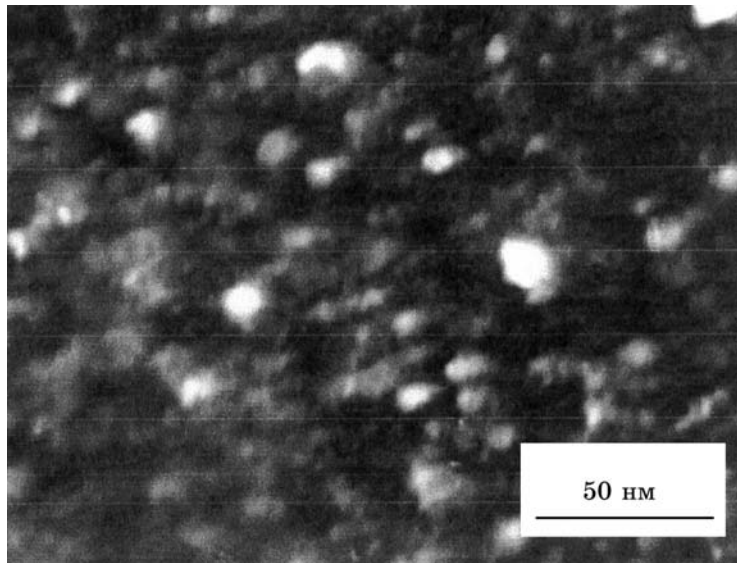


Рис. 23. Изображение в ПЭМ малоуглеродистой стали после 180 мин обработки [15].

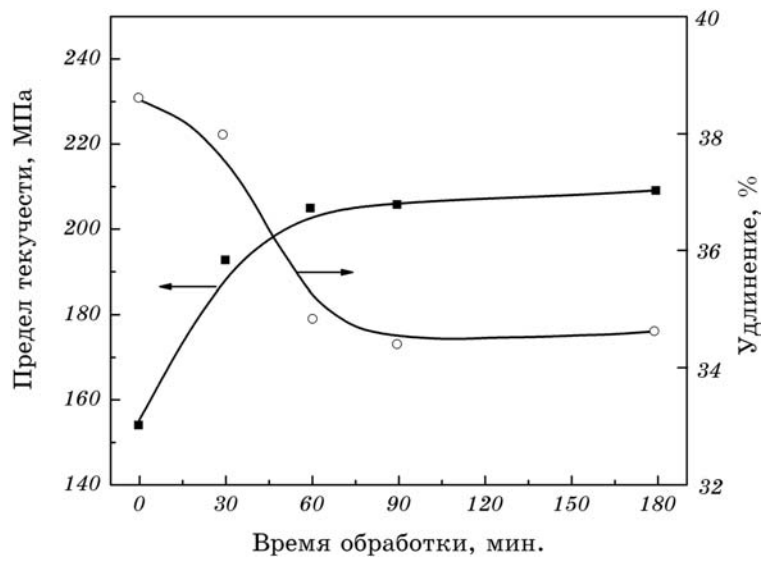


Рис. 24. Зависимость предела текучести (■) и относительного удлинения (○) от времени механической обработки [15].

ТАБЛИЦА 3. Средний размер зерна (D) и средние значения микронапряжений (ϵ) в поверхностном слое малоуглеродистой стали 316L по глубине. Обработка 110 мин. [15].

Глубина, мкм	Размер зерна, D , нм	$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$, %
5	32 ± 3	$0,0877 \pm 0,0026$
10	36 ± 4	$0,0826 \pm 0,0032$
20	46 ± 6	$0,0290 \pm 0,0069$
40	> 1000	$0,0002 \pm 0,0001$

Прочностные свойства образцов до и после обработки приведены на рис. 24. Видно, что предел текучести заметно растет без существенного снижения относительного удлинения после обработки в течение 30 мин. Дальнейшее увеличение времени обработки не приводит к изменению прочностных характеристик. Предел текучести повышается на ~35% после обработки, а удлинение изменяется от 38,6 до 34,6%. Рост прочности после обработки связан как с наклепом (деформационным упрочнением), так и наноструктурированием поверхностного слоя, который составляет только 3% от общей толщины образца. Таким образом, наблюдается существенное увеличение предела текучести без значительного падения пластичности и вязкости.

2.2.3. Al-сплав

В работе [23] исследовано изменение микроструктуры поверхностного слоя в Al-сплаве 7075 в результате высокочастотного ВНШ с помощью электронной просвечивающей микроскопии высокого разрешения. Состав исследованного сплава (вес.%): 2,5 Mg; 5,6% Zn; 2,2% Cu; Al — остальное. Исходный размер зерен составлял около 80 мкм. Для обработки использовались шарики из нержавеющей стали диаметром 7,5 мм; частота вибрации вакуумной камеры — 20 кГц. Более подробно технология данной обработки описана в работах [12, 35].

Изменение размера зерен по глубине представлено на рис. 25. Измельчение зерен до размера < 100 нм наблюдается на глубине до ~22 мкм. Для более глубоких слоев (до ~35 мкм) характерна субмикронная структура зерен (0,1–1 мкм). Следующий слой, предшествующий свободной от напряжений матрицы, представляет собой микрону, для которой характерны вытянутые субзерна с размером > 1 мкм. Полная толщина модифицированной поверхности равна, приблизительно, 62 мкм.

На рис. 26 приведена фотография в ПЭМ, иллюстрирующая присутствие равноосных кристаллов в нанометровой области.

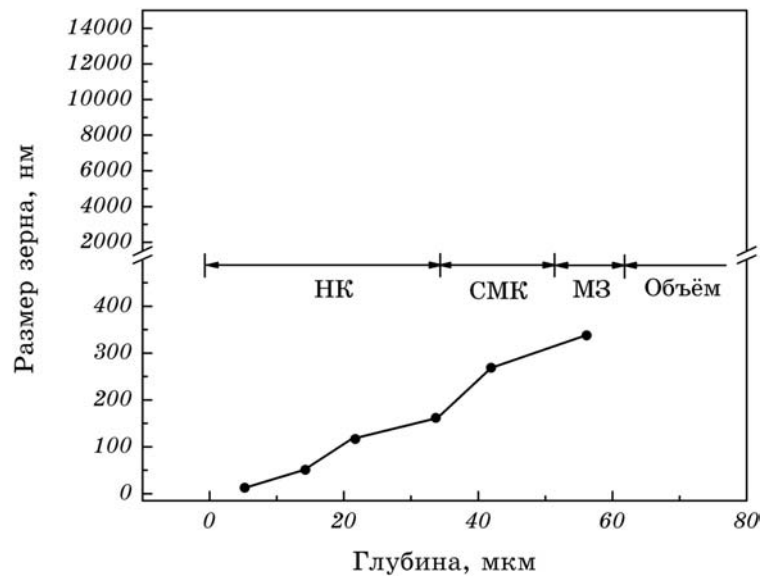


Рис. 25. Изменение размера зерен по глубине в Al-сплаве 7075: НК — нанокристаллы; СМК — субмикросталлы; МЗ — микросталлические зоны [23].

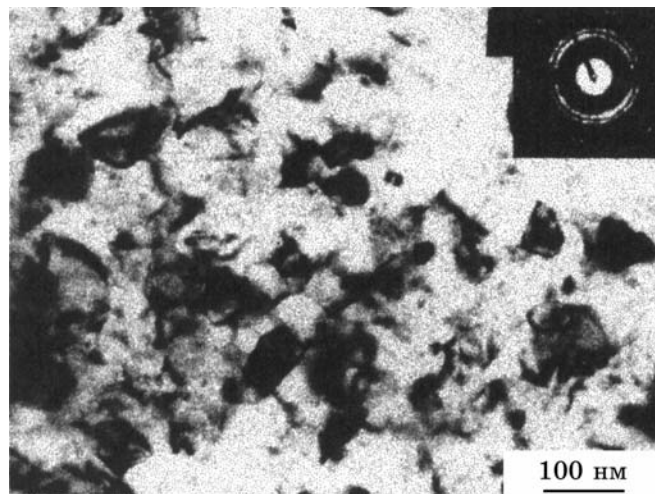


Рис. 26. Нанокристаллическая структура: изображение в ПЭМ [23].

Снимок сделан для глубины до 8 мкм. Средний размер зерен равен около 47 нм. Электронная микродифракция свидетельствует о высокой разориентации межзеренных границ.

Метод ПЭМ высокого разрешения позволил установить формирование в результате интенсивной пластической деформации трех структурных уровней в поверхностной области протяженностью до ~62 мкм: 1) параллельные и протяженные микрзоны с внутренними удлиненными субзернами и ячеистыми блоками; 2) структура из равноосных субмикронных зерен; 3) структура из равноосных нанозерен. Чем ближе к верхнему поверхностному слою, тем зерна становятся мельче, более равноосными и более равномерно распределенными.

3. ПЕСКОСТРУЙНАЯ ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

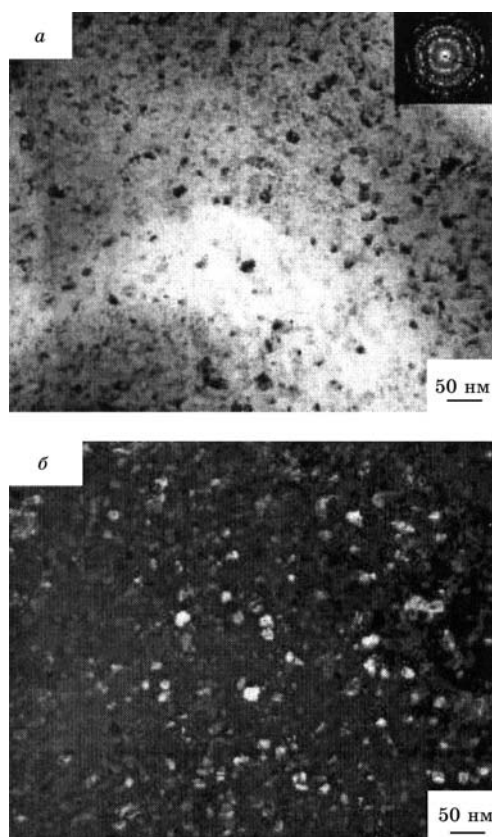
3.1. Латунь

Исследование влияния пескоструйной обработки и последующего отжига на возникновение наноразмерных зерен в латуни ($\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$) впервые проведено в работе [36]. Для пескоструйной обработки поверхности (ПОП) использовался порошок SiC, который подавался на поверхность образца под давлением 300 кПа в течение 10 мин. Скорость песчаного потока составляла 5 г/с. Средняя шероховатость обработанной поверхности была примерно 3 мкм. После ПОП образцы отжигались при температурах 150, 250, 350, 500 и 600°C 1 ч с последующим охлаждением на воздухе. Перед исследованием образцы полировались порошком оксида алюминия (0,05 мкм) и протравливались в растворе $\text{FeCl} + \text{HCl}$. Часть образцов подвергалась пассивации в растворе 3,5% NaCl 24 ч, после которой на поверхности латуни формируется пассивирующий слой из ZnO, CuCl и Cu_2O [37].

С помощью оптического микроскопа установлено, что толщина модифицированного поверхностного слоя составляет около 25 мкм. Однако этот метод не позволил определить размер зерен в образце, отожженном после ПОП при 150°C. С этой целью была использована просвечивающая электронная микроскопия. На рис. 27, а и б приведены светлопольные и темнопольные изображения в ПЭМ для поперечного сечения приповерхностной области. На этих снимках видны ультратонкие равноосные зерна, средний размер которых составлял около 20 нм. Данные электроннографического анализа показывают, что такие зерна имеют случайную ориентацию (рис. 27, а). После отжига при 250, 350, 500 и 600°C размер зерен существенно увеличивается (табл. 4). Средний размер зерен равен 0,5, 6, 30 и 80 мкм, соответственно. Для сравнения отметим, что средний размер зерна у необработанного

ТАБЛИЦА 4. Средний размер зерна, микротвердость и коэффициент для разных температур отжига [36].

Температура отжига, °С	Размер зерна, нм	<i>HV</i>	ζ , %
150	20	342,1	31,4
250	500	241,4	24,7
(поверхность)			
250	1200	232,9	23,1
(15 мкм от поверхности)			
350	6000	177,7	20,6
Исходный образец	25 000	154,2	17,9
500	30000	127,5	17,3
600	80000	115,1	16,1

**Рис. 27.** Светлопольное (а) и темнопольное (б) изображения нанокристаллического поверхностного слоя латуни [36].

образца составляет 25 мкм.

Результаты измерения микротвердости обработанной поверхности при нагрузке 30 мН приведены в табл. 4. Как видно из этой таблицы, образцы после ПОП имеют твердость в три раза выше, чем в исходных образцах. Оценки HV в зависимости от среднего размера зерна d показали, что эта зависимость является линейной для $d^{-1/2}$, однако, как видно из рис. 28, имеются два четких участка на графике $HV \sim d^{-1/2}$ с различным углом наклона при $d = 1, 2$ мкм. Ниже этого критического размера эффективность упрочнения с повышением плотности межзеренных границ становится слабее. Другими словами, наклон на графике $HV \sim d^{-1/2}$ в наноструктурном регионе уменьшается. Можно предположить, что этот эффект обусловлен повышением вероятности скольжения по границам зерен, когда размеры зерен снижаются до наноразмерной величины.

Как видно из табл. 4, нанокристаллизация в поверхностном слое увеличивает упругую характеристику η (рис. 29). Это объясняется тем, что предел упругости или предел текучести повышаются, так как границы нанозерен являются препятствиями движению дислокаций. Величина η повышается для образца с зернами в 20 нм практически в два раза по сравнению с образцом, отожженным при 600°C и имеющим зерна до 80 мкм.

Испытания на износостойкость проводилось методом царапанья алмазной иглой при постоянной нагрузке. Ширина и глубина образующихся канавок характеризуют износостойкость поверхностного слоя. Результаты таких испытаний показали, что наиболее узкие и резкие канавки получены для образца, отожженного при 150°C, тогда как более широкие и глубокие канавки получены после отжига при 600°C. Следовательно, при увеличении размера зерен от 20 нм до 80 мкм износостойкость поверхности существенно снижается.

В работе [36] исследованы также коррозионные характеристики латуни после ПОП. В хлоридной среде латунь приобретает пассивную поверхностную пленку, состоящую из CuCl , ZnO и Cu_2O [37–39]. Для металлических сплавов очень важно, чтобы такая пленка была устойчивой по отношению к электрохимическим реакциям. На рис. 30 приведены поляризационные кривые в процессе испытания в 3,5% растворе NaCl , полученные для латуни после ПОП. Из данного рисунка видно, что ПОП и отжиг при 150°C улучшают поляризационные характеристики, в частности, повышают потенциал коррозии (E_{corr}) и сдвигают как катодные, так и анодные токи коррозии в сторону более низких значений. Эти данные свидетельствуют о формировании поверхностной пленки с лучшими защитными свойствами для нанокристаллической поверхности.

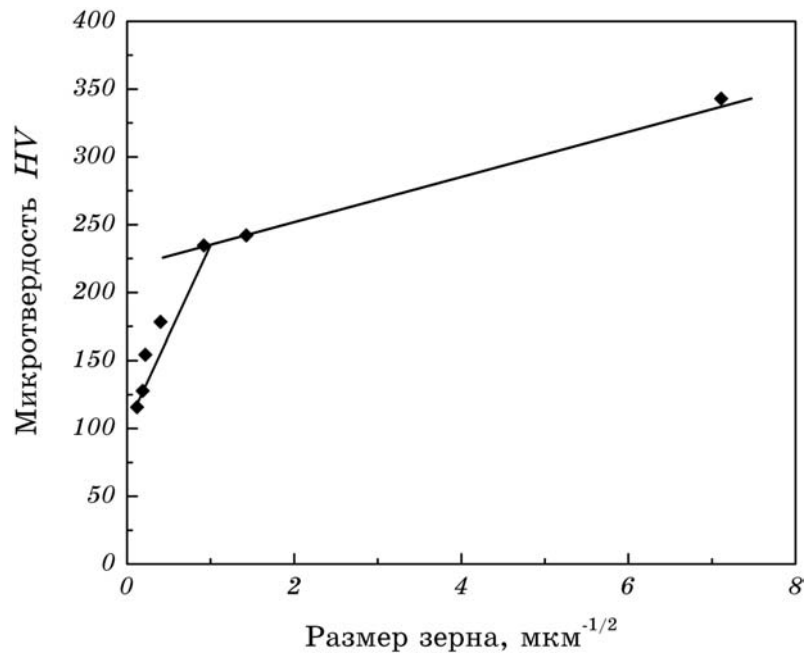


Рис. 28. Зависимость микротвердости от размера зерна [36].

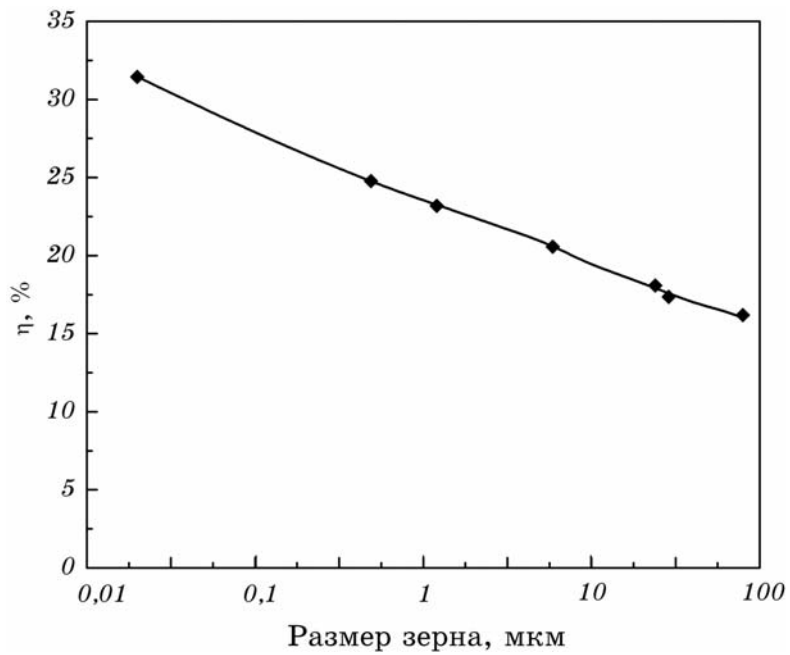


Рис. 29. Зависимость отношения упругой деформационной энергии к общей деформационной энергии (η) от размера зерен [36].

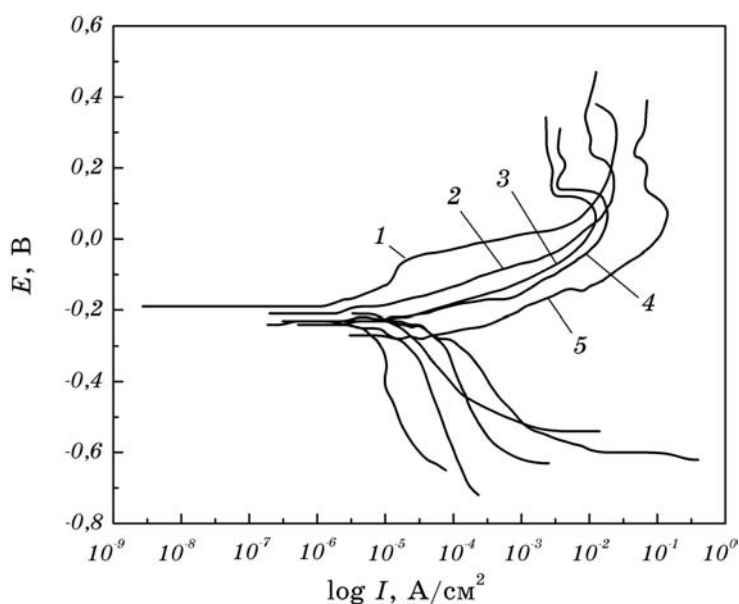


Рис. 30. Поляризационные кривые для образцов, отожженных при различных температурах: 1 — 150, 2 — 250, 3 — 350, 4 — 500, 5 — 500°C [36].

3.2. НЕРЖАВЕЮЩАЯ СТАЛЬ 304

В работе [40] исследовали промышленную нержавеющую сталь AISI 304 (вес. %: С 0,08; Мн 2,0; Si 1,0; Р 0,04; Cr 19,0; Ni 9,0). После механической полировки образцы подвергались ПОП порошком оксида кремния (50–70 мкм) под давлением 200 кПа под углом 90° в течение 10 мин. После обработки образцы полировались порошком оксида алюминия для снятия шероховатостей от пескоструйной обработки, после чего отжигались при 350°C 60 мин.

Типичная исходная микроструктура обработанной поверхности приведена на рис. 31. По данным ПЭМ такая поверхность содержит большое количество дислокаций. После отжига первоначально сформированные дислокационные сетки или тончайшие субзерна (~20 нм) изменяются до наноразмерных зерен с резкими межзеренными границами. Отжиг не изменяет существенно размер нанозерен, но существенно снижает плотность дислокаций в поверхностном слое.

Механические свойства анализировали методом наноиdentации, т. е. вдавливанием алмазной пирамиды при разных нагрузках (500, 200 и 100 мН). Соответствующие кривые «нагрузка–глубина» приведены на рис. 32. Общая закономерность состо-

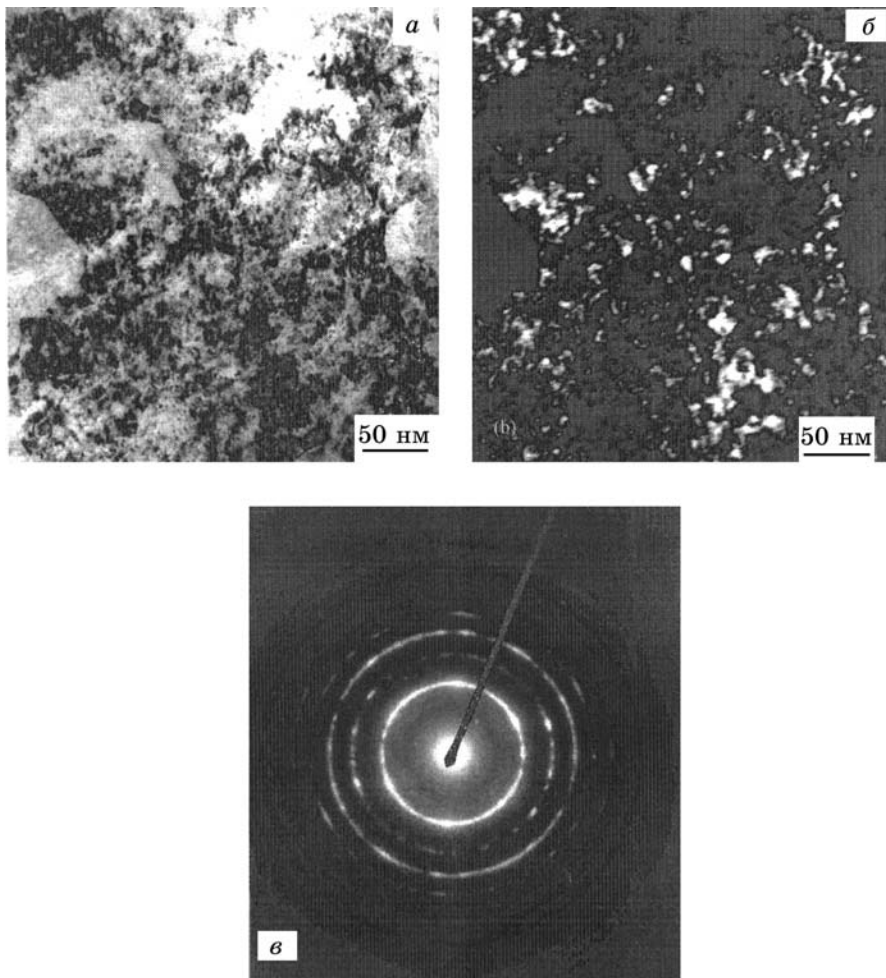


Рис. 31. Изображения в ПЭМ нержавеющей стали AISI 304: *a* — светлопольное, *б* — темнопольное; *с* — электронная микродифракция [40].

ит в том, что чем меньше нагрузка, тем больше величина микротвердости. Отношение (η) энергии обратимой деформации к общей энергии деформации является вкладом упругости в деформацию [41]. Площадь под кривой разгрузки и максимальная глубина соответствуют энергии обратимой деформации, тогда как площадь под кривой нагружения и максимальная глубина представляют общую энергию деформации. Чем больше коэффициент η , тем больше упругость материала. В табл. 5 представлены значения максимальной глубины, отношения η и микротвердости для различных состояний поверхности и различной нагрузки. Видно, что образец после пескоструйной обработки характеризуется наи-

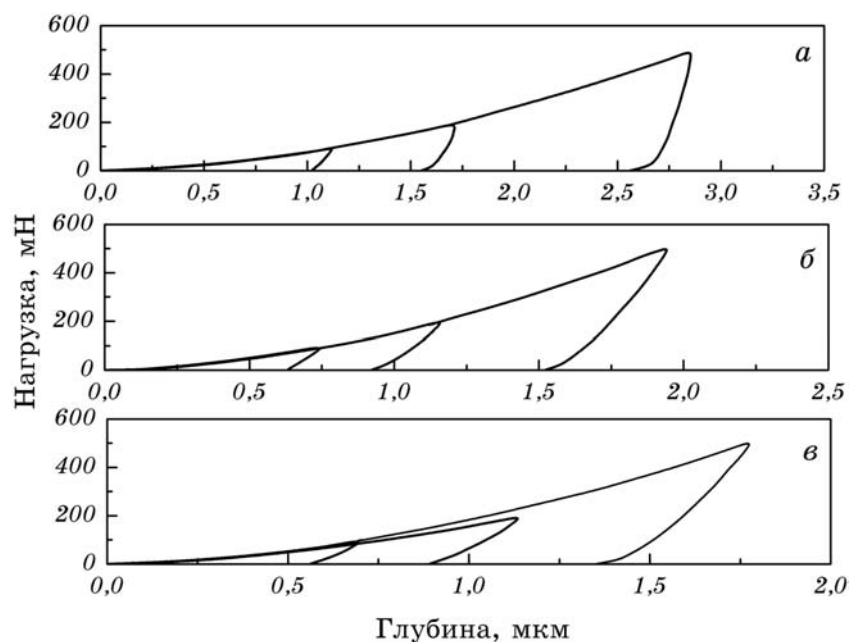


Рис. 32. Кривые нагрузка-глубина для разных нагрузок: 100, 200 и 500 мН, соответственно. *a* — исходный образец; *б* — после пескоструйной обработки; *в* — после пескоструйной обработки и отжига [40].

меньшей глубиной проникновения индентора и наибольшим значением отношения η , т. е. обладает лучшими прочностными свойствами по сравнению с исходным образцом. Измерение микротвердости (при нагрузке 500 мН) на поперечных шлифах позволило определить толщину слоя, модифицированного пескоструйной обработкой (рис. 33). Можно отметить значительное увеличение

ТАБЛИЦА 5. Изменение микротвердости и параметра η в результате пескоструйной обработки поверхности нержавеющей стали 304SS [40].

Состояние образца	Максимальная нагрузка, мН	Максимальная глубина, мкм	η , %	<i>HV</i>
До обработки	100	1,126	10,94	222,4
	200	1,719	10,41	198,8
	500	2,980	8,86	183,9
После ПОП	100	0,745	23,90	543,4
	200	1,162	24,98	494,9
	500	2,072	24,86	468,2
После ПОП и отжига	100	0,707	26,72	626,1
	200	1,156	31,73	566,9
	500	1,888	26,27	573,3

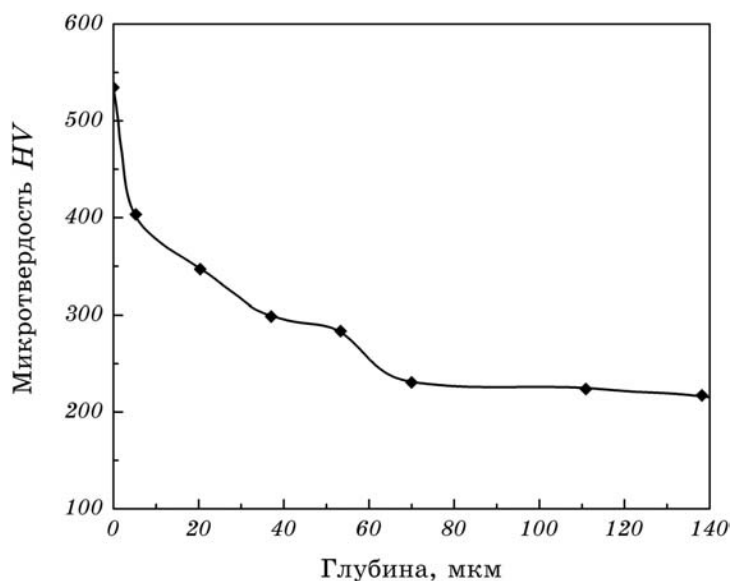


Рис. 33. Послойное изменение микротвердости [40].

микротвердости в верхних слоях. Толщина модифицированного слоя составляет, приблизительно, 70 мкм.

Как уже отмечалось ранее [42] интенсивная пластическая деформация аустенитной стали может вызвать мартенситное превращение, что оказывает влияние на изменение механических свойств. Однако при этом твердость изменяется от 88–96 HV (аустенит) до 95–97 HV (мартенсит). Поэтому наблюдаемый рост микротвердости и отношения η после пескоструйной обработки может быть связан с формированием нанокристаллического состояния. Сильно развитые границы зерен блокируют движение дислокаций и повышают предел текучести. Однако после такой обработки без последующего отжига образуются только дислокационные сетки, приводящие к формированию субзерен с диффузными границами. В таком состоянии материал еще не обладает максимальными механическими свойствами. Последние достигаются только после отжига, который способствует аннигиляции дислокаций и образованию более резких межзеренных границ и значительной разориентации между соседними зернами.

Нанокристаллизация поверхностного слоя оказывает влияние не только на улучшение механических характеристик, но и способствует росту коррозионной стойкости. На рис. 34 приведены потенциостатические поляризационные кривые в растворе 3,5% NaCl, полученные для исходного и обработанных образцов. Из этих данных следует, что нанокристаллизация и отжиг сущест-

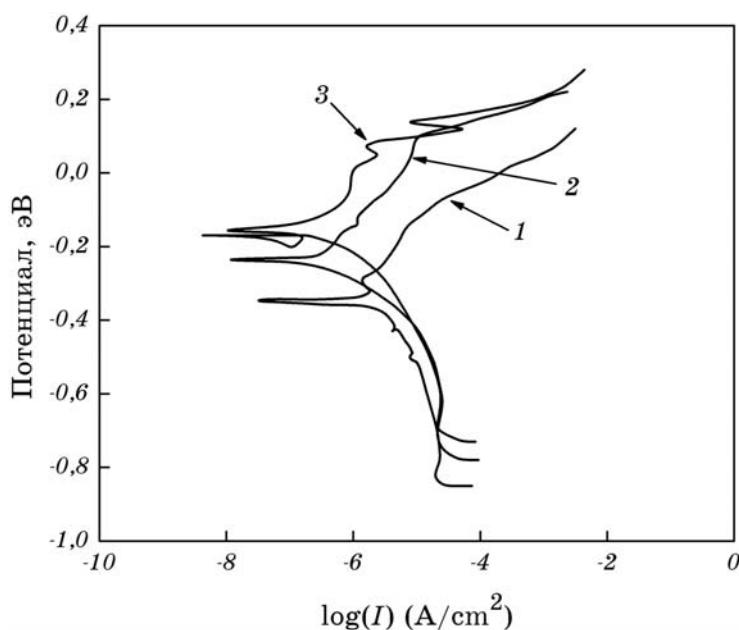


Рис. 34. Поляризационные кривые для разных состояний образцов: 1 — обработанная поверхность; 2 — исходное состояние; 3 — обработка и отжиг [40].

ТАБЛИЦА 6. Потеря веса ($\times 10^6$ нм³) при трении до и после поверхностной обработки нержавеющей стали 304SS [40].

Нагрузка, мг	Исходный образец	ПОП	ПОП и отжиг
20	6,35	6,42	4,47
30	7,99	7,23	5,26
50	16,99	13,42	9,25

венно улучшают поляризационные кривые, о чем свидетельствует повышение потенциала коррозии и снижение критического тока коррозии. Улучшение коррозионных характеристик можно связать с диффузией хрома по развитым межзеренным границам в нанокристаллическом слое, что приводит к формированию более богатого хромом пассивирующего слоя.

Характеристики износа определялись путем царапания поверхности при различных нагрузках и определении потери веса после этого. В табл. 6 приведены результаты таких испытаний. Из этих данных видно, что наилучшее сопротивление износу имеют образцы, отожженные после пескоструйной обработки.

4. ОБРАБОТКА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ЩЕТКОЙ

Нанокристаллизация поверхностного слоя путем обработки поверхности металлической щеткой была исследована для следующих материалов [43, 44]: низкоуглеродистая сталь с добавкой титана (холоднокатаная и отожженная); нержавеющая сталь (JIS-SUS304, после отжига); алюминий 99,99% (холоднокатаный); алюминий 99,5% (JIS-A1050-H24); алюминий 99% (JIS-A1100-O); Al-4,5% Mg сплав (JIS-A5083-O); Al-4% Cu сплав (холоднокатаный); Cu-Zn сплав (JIS-C2600-1/2H) и Pb-1,5% Sn сплав (холоднокатаный). Исходный размер зерен для этих материалов равен 18, 15, 17, 17, 10, 15, 4, и 6 мкм, соответственно. Обработка поверхностей производилась вращающейся металлической щеткой со скоростью 12000 обор./с. Число проволок диаметром 0,3 мм и длиной 14 мм равно 2500. Щетка перемещалась вдоль двух продольных направлений со скоростью 18–35 мм/с для всех материалов. Приложенное давление на щетку составляло 3–5 кгс для стали и медного сплава, 1–3 кгс для алюминиевых сплавов и 0,5 кгс для Pb-сплава.

ПЭМ изображения и микродифракционные картины обработанной поверхности образцов из различных материалов приведены на рис. 35. Во всех случаях наблюдается образование равноосных нанокристаллов. По данным электронной микродифракции нанокристаллы являются сильно разориентированными относительно друг друга. На рис. 36 приведены гистограммы распределения размера зерен в поверхностном слое обработанных образцов. Как видно из этих данных, размер зерен изменяется от 30 до 400 нм в зависимости от материала. Более узкий диапазон такого распределения характерен для SUS304, 5083Al-O, Al-4% Cu и Cu-Zn сплава. Для 5-ти алюминиевых сплавов разного состава размер зерен увеличивается в случае более чистых металлов. По данным ПЭМ толщина модифицированного поверхностного слоя равна около 20 мкм. На большей глубине наблюдается обычная крупнозернистая микроструктура, включающая дислокационную субструктуру. С целью испытания прочностных характеристик обработке подвергались обе стороны ленты и регистрировались кривые зависимости «деформация–напряжение» для марки 1100 Al. Анализ этих кривых показал, что предел прочности обработанного образца составил 53 МПа, тогда как для исходного образца эта величина равна 36 МПа. Если учесть, что объем модифицированной поверхностной области (при двухсторонней обработке) составляет всего 3% от общего объема образца, то оценка предела прочности этой области дает величину 602 МПа. Данные оценки сделаны для уровня деформации 0,2%. Таким образом, обработка поверхности щетками обеспечивает существенное увеличение прочности как поверхностного слоя, так и, благодаря этому, всего материала.

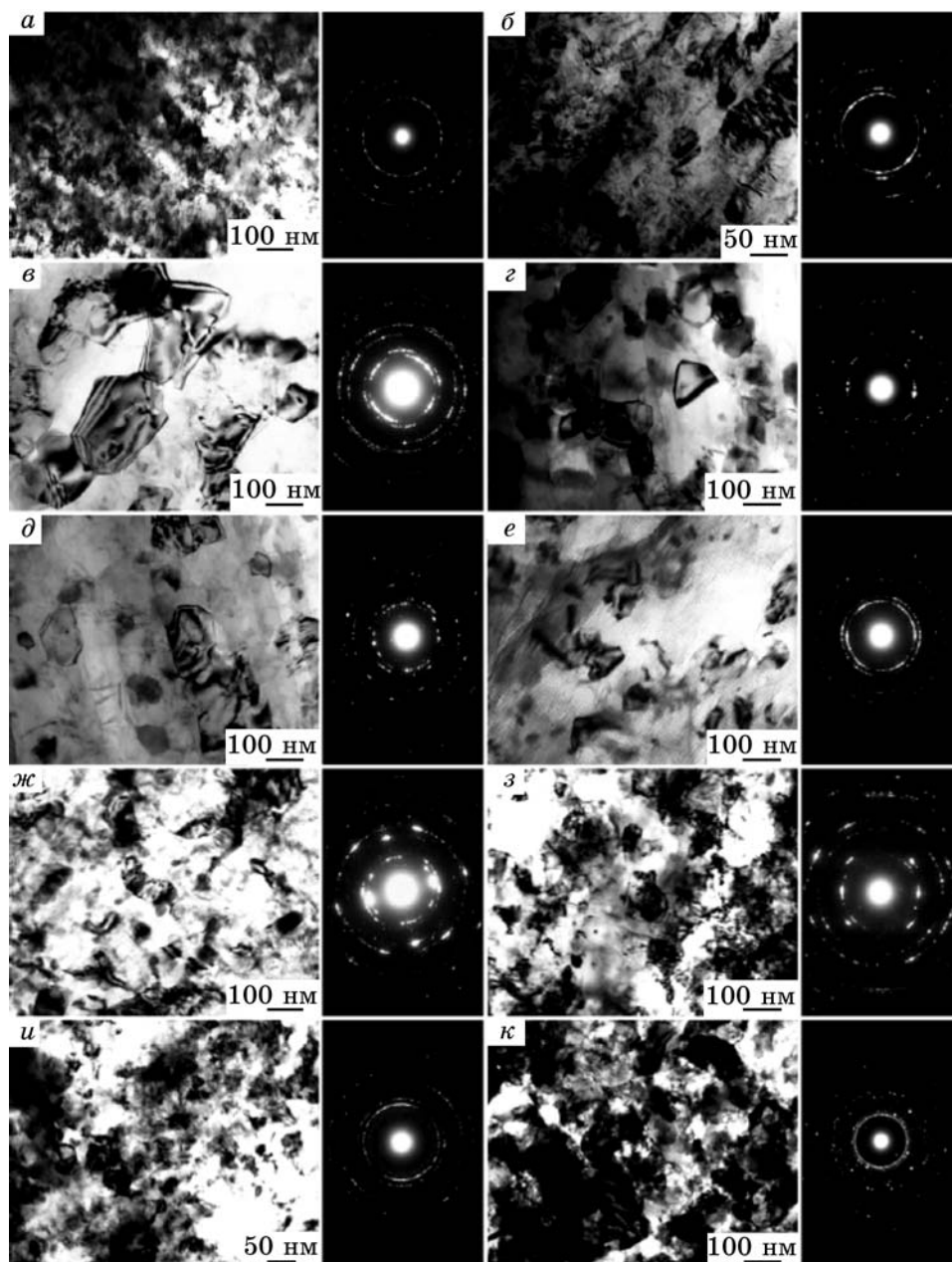


Рис. 35. Изображения в ПЭМ обработанной поверхности различных материалов: *a* — IF сталь; *б* — нержавеющая сталь AISI 304; *в* — 99,99% Al; *г* — 1050 Al-H24; *д* — 1100 Al-O; *е* — 5083 Al-O; *ж* — Al-4% Cu; *з* — OFHC-Cu-0,5 H; *и* — Cu-Zn-0,5 H; *к* — Pb-1,5% Sn [43].

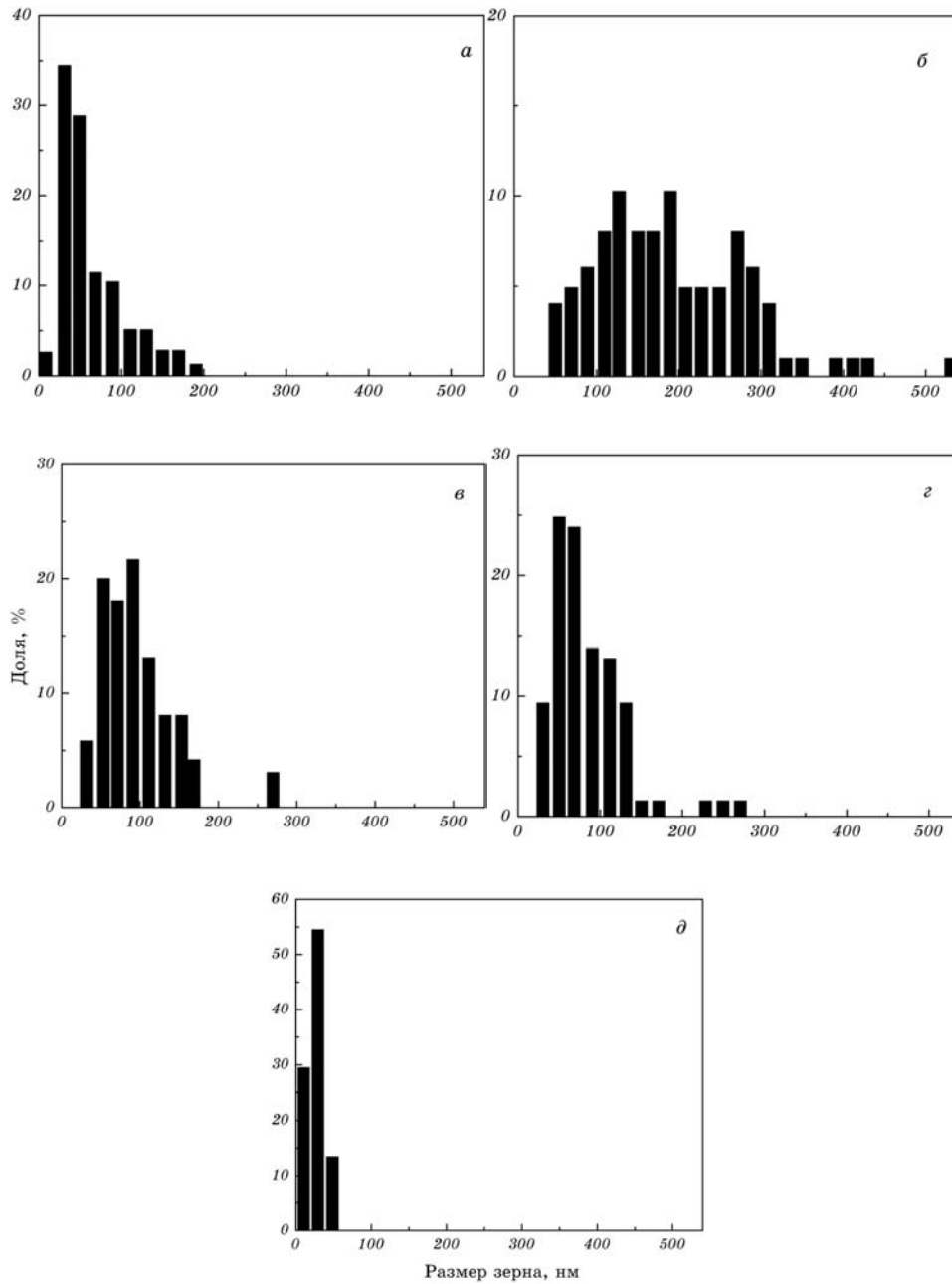


Рис. 36. Гистограмма распределения зерен по размерам для разных материалов: *а* — IF сталь; *б* — 99,99% Al; *в* — 1050 Al-O; *г* — Al-4% Cu; *д* — Cu-Zn-0,5 H [43].

5. ПОВЕРХНОСТНАЯ НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНЫХ РЕЛЬС

При взаимодействии колес сверхскоростного поезда с рельсами возникает многократное локальное давление до 1 ГПа. В результате трения и сдвиговых сил, а также локального нагрева, происходит значительная структурная перестройка материала рельс и образуется волнистая конфигурация поверхности железнодорожного полотна при длительной эксплуатации.

В работе [45] впервые сделана попытка исследовать микроструктуру образцов, вырезанных из рельсов после их эксплуатации в течение трех лет. Материалом рельс служила сталь с содержанием углерода от 0,6 до 0,8 вес.%, легированная Mn (0,8–1,7 вес.%). Предел прочности на разрыв для данного материала был не хуже 880 МПа/мм².

Характерной особенностью макрорельефа отработанной рельсы является наличие волнистой макроповерхности. Типичная длина волны и ее амплитуда составляли 32 мм и 100 мкм, соответственно. На гребне волны материал представлял собой, так называемый, металлографический белый слой толщиной до 100 мкм. Такие слои характеризуются высокой твердостью, хрупкостью, склонностью к трещинообразованию и отслаиванию [46–48]. Долгое время эти слои считались аморфными, поскольку используемые для их анализа методы не были достаточно структурно-чувствительными. До сих пор причиной структурных изменений в поверхностных слоях рельс в процессе их эксплуатации считаются высокотемпературные фазовые превращения, протекающие в результате интенсивного скольжения и трения между колесами и рельсами. При нагреве выше 700°C в месте контакта возможно формирование аустенита и растворение карбидов. Затем, при отсутствии контакта между колесом и рельсом в результате быстрого охлаждения в поверхностном слое имеет место мартенситное превращение [46–48]. Однако в работах [7, 50] оспаривается возможность протекания рассматриваемого фазового превращения и приводятся доказательства того, что основной причиной сильного изменения поверхностных свойств материала рельс является формирование твердых наноструктурных слоев.

Оптическая микроскопия поперечных шлифов показывает присутствие трех структурных образований по толщине образца: 1) «белый» слой (до 15 мкм); 2) «коричневый» слой (до 50 мкм) и 3) исходная матричная микроструктура в виде перлита с различной степенью деформации (до 200 мкм).

По данным ПЭМ структура слоя толщиной до 50 мкм представляет собой сильнодеформированный перлит с высокой плотностью дислокаций. Последние по глубине образца имеют следующую

щие плотности: $1,75 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$ (3000 мкм); $8,25 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$ (500–1000 мкм); 10^{13} см^{-2} (50 мкм). Сюда не входят дислокации, расположенные на интерфейсе перлит–цементит, а также дислокационные облака, формирующие стенки ячеистой структуры. На глубине 50 мкм дислокации формируют ячеистую структуру с расстояниями, сравнимыми с промежутками между цементитными пластинами, т. е. порядка 200–300 нм, и высокой разориентацией между ячейками (до 100). На рис. 37 приведено изображение в ПЭМ «белого» слоя до 1 мкм от поверхности. Изображения как в белом, так и в темном свете показывают наличие неоднородной микроструктуры. Наблюдаются области с постоянной ориентацией размерами от 20 до 500 нм. Границы зерен имеют неоднородные формы и окружены облаком дислокаций. Электронная микродифракционная картина соответствует отражениям от α -Fe и сильной разориентации между нанозернами. Карбидные выделения на данной глубине не обнаружены. По данным рентгеноструктурного анализа размер нанозерен равен около 25 нм.

Структурные исследования показали, что толщина деформированного слоя рельс составляет до 3 мм. Наиболее сильная пластическая деформация наблюдается по глубине до 500 мкм от поверхности, что сопровождается образованием ячеистой дислокационной структуры. На глубине более 50 мкм микроструктура представляет из себя сильно деформированный перлит с высокой плотностью дислокаций на интерфейсе между перлитными пластинами и матрицей. Микроструктура «белого» слоя является неоднородной с размером зерен от 25 до 500 нм. Границы зерен являются нерегулярными и окружены облаками дислокаций. Цементитные пластины не обнаружены.

Нанокристаллическая фаза имеет больший параметр решетки, соответствующий концентрации углерода 0,26 вес.%. Оставшаяся часть углерода (0,3%), возможно, сегрегирована на границах зерен и на ядрах дислокаций; или в виде малых выделений графита и малых оставшихся частиц цементита. Эффект распада цементита под действием интенсивной пластической деформации достаточно хорошо изучен [49, 51–53]. В случае условий типичных для эксплуатации рельс, такой распад возможен и при температурах ниже температуры существования аустенитной фазы. Движущей силой этого процесса является присутствие высоких напряжений на выделениях и высокая степень неравновесности на границах раздела цементит–феррит.

Изменение микротвердости по глубине образца из отработанного рельса приведено на рис. 38. Толщина слоя примерно до 1 мкм имеет твердость до 14 ГПа. Этот слой имеет нанокристаллическую структуру [57].

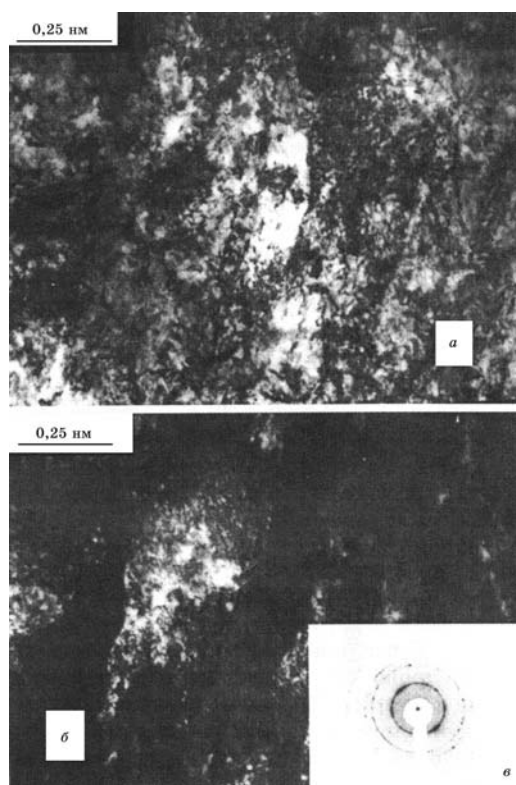


Рис. 37. Изображения в ПЭМ «белого слоя» рельсовой стали: *a* — светлопольное изображение, *б* — темнопольное изображение, *в* — дифракционная картина [53].

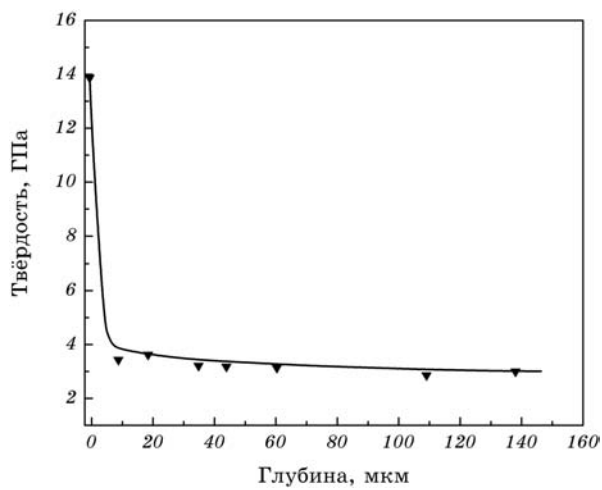


Рис. 38. Послойное распределение микротвёрдости [54].

6. УЛЬТРАЗВУКОВАЯ УДАРНАЯ ОБРАБОТКА (УЗУО) ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT22

Традиционные способы измельчения литого зерна в титановых сплавах базируются на различных сочетаниях предварительной пластической деформации и последующей термообработки. Пластическая деформация создает искажения структуры, которые ограничивают рост кристаллов β -фазы. Поэтому чем больше степень деформации и ниже температура силового воздействия, тем меньше размеры α - и β -фаз, образующихся в процессе термообработки.

Таким образом, эффективное упрочнение, высокие прочностные и пластические характеристики можно получить при комбинированном механико-термическом воздействии на сплавы титана по режимам, приводящим к формированию высокодисперсных структур с оптимальным распределением выделяющихся фаз. Эти положения нашли свое воплощение в создании различных способов механико-термической обработки титановых сплавов, в том числе сплавов с метастабильной β -фазой. Были разработаны специальные режимы термопластической обработки сплавов, сочетающие эффекты деформационного старения с субструктурным упрочнением по механизму полигонизации [58]. Наложение дополнительного эффекта полигонизации стабилизирует высокопрочное состояние сплавов и способствует сохранению повышенной пластичности. Предварительная холодная деформация существенно влияет на ход структурных превращений при термической обработке метастабильной β -фазы. Одним из мест преимущественного зарождения α -фазы при распаде β -фазы являются дислокации. Наличие высокой плотности дислокаций в деформированном сплаве титана значительно сокращает время достижения определенного уровня прочности. Применение высокочастотной ударной деформации вместо прокатки или другого вида холодной обработки может значительно увеличить эффект упрочнения поверхности [59]. Это может быть связано с тем, что при каждом новом ударе скольжение может происходить по другим плоскостям сдвига и субструктура измельчается [58].

С целью увеличения поверхностной твердости и долговечности высокопрочных титановых сплавов разработан способ поверхностного упрочнения деталей, работающих в условиях износа и циклических нагрузок [60]. Для исследований был выбран сплав VT22, относящийся к $(\alpha+\beta)$ -сплавам переходного типа с высоким содержанием β -стабилизаторов. При закалке таких сплавов образуется твердый раствор со значительным количеством β -фазы. Он обладает пониженной твердостью и высокой пластичностью. Это с одной стороны облегчает механическую обработку сплава, а с другой дает возможность получать большую глубину и степень наклепа.

В поверхностном слое после УЗУО значительно возрастает плотность дефектов, являющихся центрами зарождения новых фаз.

Образцы из сплава ВТ22 нагревали в вакууме до 1123 К и выдерживали при этой температуре 1 ч, а затем закаливали со скоростью не менее 10 град/с в воду. В результате закалки микротвердость снижалась с 40000 до 3200 МПа за счет фиксации более пластичной β -фазы. Затем контрольные образцы наклепывали с помощью ультразвука по оптимальному режиму до насыщения значений микротвердости. Для упрочнения поверхности использовалась схема со свободным цилиндрическим бойком, колеблющимся в зазоре 0,1 мм между поверхностью образца и торцом ультразвукового излучателя. Амплитуда ультразвуковых колебаний торца была постоянной и составляла 30 мкм.

Упрочненные образцы выдерживали при различных температурах от 373 до 973 К в течение 0,5 ч. Для сравнения старению подвергались также образцы, прошедшие стандартную термообработку и наклепанные дробью, а также упрочненные с помощью ультразвука и деформированные ковкой на 60% после закалки. Затем измерялась микротвердость образцов.

Результаты измерений приведены на рис. 39. Старение образцов, подвергшихся упрочнению дробью после стандартной обработки, практически не влияет на микротвердость. В то же время

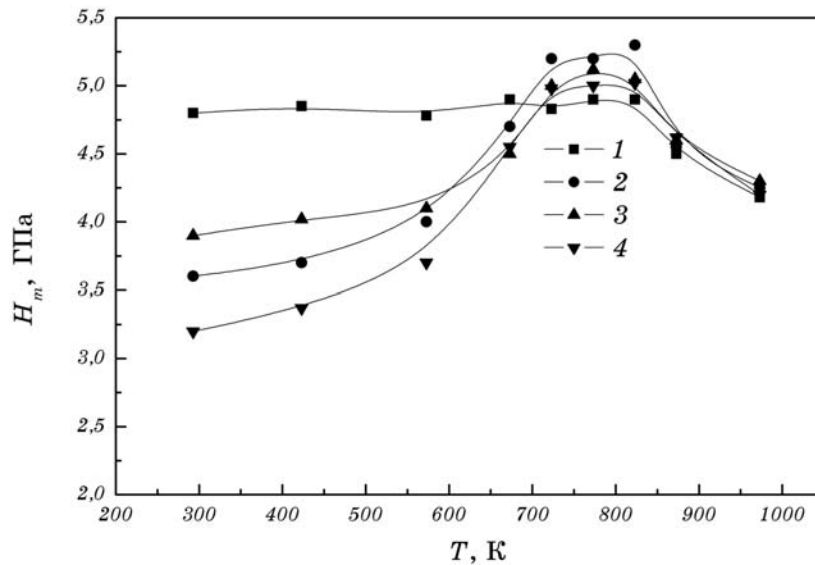


Рис. 39. Зависимость микротвердости от температуры старения ВТ22 для образцов с различным исходным состоянием: 1 — стандартная термообработка + дробеструйный наклеп; 2 — закалка + УЗУО + старение; 3 — холодная деформация $\epsilon = 60\%$ и старение; 4 — закалка и старение.

в закаленных и обработанных с помощью ультразвука образцах микротвердость существенно возрастает после старения в интервале температур 723–823 К. При более высоких температурах микротвердость во всех случаях уменьшается. Выдержка при температуре 773 К закаленных образцов в течение 0,5 ч, также приводит к росту микротвердости, которая достигает величины 5,0 ГПа. Холодная деформация закаленных образцов ковкой на 60% и последующее старение также дают прирост микротвердости, однако она не достигает значений, полученных после закалки, УЗУО и старения.

На рис. 40 приведены электронно-микроскопические снимки

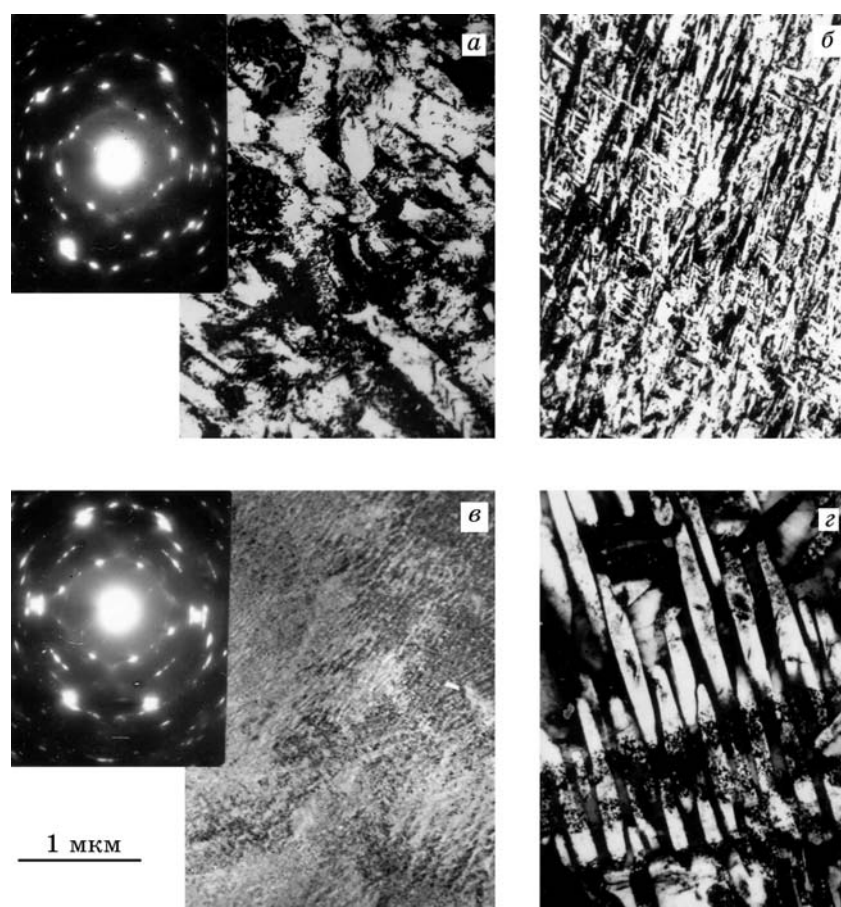


Рис. 40. Микроструктура сплава VT22 после различных режимов термо-механической обработки: *a* — после закалки 1173 К в воду; *б* — закалка и старение 773 К; *в* — закалка, УЗУО и старение 773 К; *г* — закалка, УЗУО и старение 973 К.

сплава VT22 после различных обработок. Сразу после закалки в структуре наблюдаются преимущественно пластины β -фазы толщиной 0,5 мкм (рис. 40, а). Старение закаленных образцов (рис. 40, б) измельчает структуру, однако на практике такой способ применяется редко, т.к. при этом образуются мартенситные фазы ω , α' , которые приводят к охрупчиванию титановых сплавов. Поэтому в промышленных технологиях перед ультразвуковой обработкой следует закаливать не всю деталь, а только ее тонкий поверхностный слой толщиной до 0,1 мм. Старение при 773 К закаленных и обработанных с помощью ультразвука образцов приводит к созданию в поверхностном слое весьма мелкодисперсной структуры с повышенной микротвердостью (рис. 40, в). Толщина этого слоя не превышает 50 мкм и под ним структура уже более крупнозернистая, состоящая из пластинок α - и β -фаз. Микродифракционная картина этой структуры показывает наличие кристаллитов. Увеличение температуры выдержки до 973 К способствует укрупнению структурных составляющих, что видно из микрофотографии на рис. 40, г. Соответственно этому снижается и микротвердость поверхностного слоя образцов VT22 (рис. 39).

В данном способе старение происходит после поверхностного наклепа закаленных образцов. Такую обработку можно применить и для других сплавов титана, при закалке которых фиксируется более 50% метастабильной β -фазы. Высокая степень пластической деформации поверхностного слоя при УЗУО позволяет ускорить распад β -фазы и сократить время старения, что дает возможность увеличить производительность при одновременном росте срока службы ответственных деталей.

7. СТРУКТУРНЫЙ МЕХАНИЗМ ПОВЕРХНОСТНОЙ НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Понимание механизма протекания процесса нанокристаллизации при поверхностной механической обработке (ПМО) необходимо для разработки оптимальных режимов технологии такой обработки. По аналогии с измельчением зерен при пластической деформации в массивных металлах, формирование зерен наноразмерного диапазона при ПМО также связано с активностью дислокаций и развитием новых межзеренных границ [5, 18, 19, 22, 23, 43]. Характер пластической деформации и подвижность дислокаций в металлах сильно зависят от их кристаллической структуры и энергии дефектов упаковки. Например, в металлах с высокой энергией дефектов упаковки формирующиеся дислокационные стенки и ячейки создают новые границы в пределах крупных зерен. В случае металлов с низкой энергией дефектов упаковки механизм пластической деформации может определяться как сколь-

жением дислокаций, так и механическим двойникованием (особенно, при высоких скоростях деформации и/или при низких температурах деформации) [54].

Ниже рассмотрены три типичных примера металлов с различными кристаллическими решетками и энергией дефектов упаковки для демонстрации процессов нанокристаллизации в поверхностных слоях при ПМО.

Fe является типичным ОЦК-металлом с достаточно высокой энергией дефектов упаковки γ (около 200 мДж/м²). После МПО в чистом Fe образуются сверхтонкие зерна размером около 10 нм (рис. 4) [17]. Размер зерен увеличивается по глубине от 10 нм до нескольких микрометров при толщине слоя около 60 мкм. Исследования в просвечивающем электронном микроскопе поперечных сечений обработанных образцов подтверждают формирование нанокристаллической структуры непосредственно после ПМО и позволяют сделать ряд заключений об элементарных процессах само-нанокристаллизации в металлах с высокой γ [17].

1. Развитие плотных дислокационных стенок (ПДС) и дислокационных петель (ДП). Релаксация пластической деформации осуществляется за счет подвижности дислокаций, которая приводит к формированию в исходных крупных зернах ПДС вдоль (110) плоскостей скольжения, а также случайных ДП в некоторых зернах (в зависимости от ориентации зерен). Развитие новых дислокационных конфигураций обуславливает образование в субзонах новых зерен путем формирования дислокационных ячеек, предварительно разделенных ПДС и ДП. Повторяющиеся удары о поверхность под разными углами могут привести к изменению системы скольжения с траекторией деформации даже внутри одного и того же зерна. Дислокации взаимодействуют не только с другими дислокациями в текущей активной системе скольжения, но и с дислокациями, возникшими в результате предыдущей деформации.

2. Превращение ПДС и ДП в субграницы с малыми разориентациями. Образование субзеренных границ внутри исходных зерен является результатом развития ПДС и ДП за счет аккумуляции все большего и большего количества дислокаций в процессе роста деформации. При определенном уровне деформации для минимизации общей энергии системы дислокации аннигилируют и перестраиваются внутри ПДС и ДП, в результате чего они превращаются в субграницы, разделяя отдельные ячейки. Такие субграницы имеют малые углы разориентации (несколько градусов), т. е. являются малоугловыми межзеренными границами.

3. Эволюция субзерен в зерна с сильно разориентированными границами. При дальнейшем росте уровня деформации растет число дислокаций, которые аннигилируют на субграницах, постепен-

но повышая их энергию и разориентацию. Ориентации зерен по отношению к их соседним зернам становятся совершенно случайными, что приводит к формированию высокоугловых границ зерен. Усиление разориентации между соседними зернами может быть вызвано аккумуляцией большего числа дислокаций с различными векторами Бюргерса, или, альтернативно, поворотами зерен (или скольжением межзеренных границ) относительно друг друга при определенном уровне деформации. Поворот границ становится более вероятным по мере уменьшения размера зерен в соответствии с известной размерной зависимостью [55]. При дальнейшей деформации описанный процесс измельчения зерен продолжает развиваться уже в новых субзернах, обеспечивая таким образом дальнейшее уменьшение размера зерен. Этот процесс продолжается до тех пор, пока не наступит равновесие между скоростью генерации новых вакансий и скоростью их аннигиляции. В этом случае дальнейшее повышение уровня деформации не приводит к процессу измельчения и размер зерен остается неизменным.

В Al с высокой энергией дефектов упаковки после ПМО предполагается аналогичный механизм нанокристаллизации [18, 22, 23, 43]. Нержавеющая сталь AISI 304 имеет аустенитную ГЦК-структуру с очень низкой энергией дефектов упаковки (17 мДж/м²). Благодаря последнему фактору поведение дислокаций в этом материале при деформации существенно отличается от указанных выше двух металлов. В этом случае механизм само-нанокристаллизации можно представить следующим образом [12, 19].

1. Формирование планарной дислокационной структуры и двойников. Дислокации, вызванные деформацией, в аустенитной фазе скользят в плоскостях {111}, формируя регулярные дислокационные сетки, вместо нерегулярных дислокационных ячеек (как в ГЦК-Al-сплаве) или плотных дислокационных стенок (как в ОЦК-железе). Это связано с низкой энергией дефектов упаковки в данной нержавеющей стали. Для формирования дислокационных ячеек в металлах с высокой энергией дефектов упаковки необходимо скольжение в пересекающихся плоскостях, т. е. поперечное скольжение. В ГЦК-металлах поперечное скольжение обеспечивается перемещением частичных дислокаций в их исходных плоскостях скольжения и их последующее распространение на пересекающихся плоскостях. С другой стороны, в металлах с низкой энергией дефектов упаковки имеет место значительное расслоение между частичными дислокациями, что не позволяет дислокациям осуществлять поперечное скольжение. В этом случае дислокации выстраиваются сами в плоские ячейки в исходных плоскостях скольжения {111}.

Другой механизм завершения скольжения дислокаций связан с процессом двойникования. Этот механизм является доминирую-

щим в большинстве пластически деформируемых металлах, характеризующихся средними и низкими значениями энергии дефектов упаковки. К таким материалам относится и нержавеющая сталь.

2. Деление зерен в результате двойникования и мартенситного превращения. Образование механических двойников приводит к формированию двойниковых границ в деформированных зернах. Такие границы имеют большие углы согласования и приводят к формированию субзерен. Параллельные двойники в одном направлении способствуют формированию альтернативных ламинарных блоков, разделенных двойниковыми границами. В том случае, когда для аккомодации деформации активируются две партии механических двойников, неизбежно пресечение двойник-двойник и формирование в результате этого ромбических блоков. При большем числе партий пересекающихся двойников возможно образование блоков различной формы. Таким образом, пресечение двойников является решающим фактором формирования субзерен в материалах с низкой γ .

Мартенситное превращение в нержавеющей стали AISI 304 в значительной мере зависит от величины и скорости деформации, а также от размера зерен [56, 57]. Количество мартенситной фазы растет с увеличением степени деформации и уменьшением размера зерен. В исследуемом материале методом РДА и ПЭМ показано, что мартенситная фаза формируется на пересечении двойников. Чем ближе к деформированной поверхности, тем больше степень и скорость деформации в результате чего существенно измельчаются зерна. Все эти факторы способствуют образованию в самом верхнем слое 100%-ной мартенситной фазы. Таким образом, пресечение двойников при пластической поверхностной деформации не только способствует измельчению зерен, но и инициирует протекание мартенситного превращения.

3. Формирование нанокристаллов. В самом верхнем поверхностном слое образующиеся наноразмерные мартенситные зерна имеют случайную взаимную ориентацию. Формирование наноструктуры обусловлено тремя важными факторами: 1) высокой степенью деформации; 2) высокой скоростью деформации (по оценкам около 10^3 – 10^4 с⁻¹); 3) разнонаправленной повторяющейся ударной нагрузкой. Высокая степень и скорость деформации способствует возникновению высокой плотности полисистемных механических двойников, приводящих к аккомодации деформации. При чрезвычайно высокой степени и скорости деформации толщина двойников может быть уменьшена до нанометрового размера. Такие сверхтонкие пересечения двойников приводят не только к формированию субзерен, но и инициируют мартенситное превращение в нанометровом объеме.

Работа выполнена в рамках проекта УНТЦ № 2469.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. G. Gleiter, *Acta Mater.*, **48**: 1 (2000).
2. С. І. Сидоренко, Ю. М. Макогон, С. М. Волошко, *Матеріалознавство тонкоплівкових наноструктур. Дифузія і реакції* (Київ: Наук. думка: 2000).
3. Р. З. Валиев, И. В. Александров, *Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией* (Москва: ЛОГОС: 2000).
4. А. П. Шпак, Ю. А. Куницкий, В. И. Лысов, *Кластерные и наноструктурные материалы* (Київ: Академперіодика: 2002).
5. K. S. Kumar, H. Van Swygenhoven, and S. Suresh, *Acta Mater.*, **5**: 5743 (2003).
6. В. В. Горский, А. Н. Грипачевский, В. В. Тихонович, В. Н. Уваров, *Успехи физ. мет.*, **4**: 271 (2003).
7. G. Baumann and H.-J. Fecht, *Nanostruct. Mater.*, **7**: 237 (1996).
8. K. Lu and J. Lu, *J. Mater. Sci. Technol.*, **15**: 193 (1999).
9. C. C. Koch, *Mater. Sci. Forum*, **88–98**: 243 (1992).
10. R. Z. Valiev, A. V. Korznikov, and R. R. Mulyukov, *Mater. Sci. Eng.*, **A168**: 14 (1993).
11. U. Erb, A. M. El-Sherik, G. Palumbo et al., *Nanostruct. Mater.*, **2**: 383 (1993).
12. K. Lu and J. Lu, *J. Mater. Sci. Technol.*, **15**: 193 (1999).
13. N. R. Tao, M. L. Sui, J. Lu et al., *Nanostruct. Mater.*, **11**: 433 (1999).
14. G. Liu, J. Lu, and K. Lu, *Mater. Sci. Eng.*, **A286**: 91 (2000).
15. G. Liu, S. C. Wang, X. F. Lou et al., *Scripta Mater.*, **44**: 1791 (2001).
16. Z. B. Wang, N. R. Tao, S. Li et al., *Mater. Sci. Eng.*, **A352**: 144 (2003).
17. N. R. Tao, Z. B. Wang, W. P. Tong et al., *Acta Mater.*, **50**: 4603 (2002).
18. X. Wu, Y. Hong, J. Lu et al., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **697** (2002).
19. H. W. Zhang, Z. K. Hei, G. Liu et al., *Acta Mater.*, **51**: 1871 (2003).
20. Z. B. Wang, N. R. Tao, W. P. Tong et al., *Acta Mater.*, **51**: 4319 (2003).
21. M. Ya, Y. Xing, F. Dai et al., *Surface Coat. Tech.*, **168**: 148 (2003).
22. Y. Wei, C. Zhu, and X. Wu, *Science in China Ser. G*, **47**: 86 (2004).
23. X. Wu, N. Tao, Y. Hong et al., *Acta Mater.*, **50**: 2075 (2002).
24. Z. Ni, X. Wang, J. Wang et al., *Physica B*, **334**: 221 (2003).
25. P. L. Mangonon and G. Thomac, Jr., *Metall. Trans.*, **1**: 1587 (1970).
26. K. Nomura and Y. Ujihira, *J. Mater. Sci.*, **25**: 1745 (1990).
27. H. Hung, J. Ding, and P. G. McCormick, *Mater. Sci. Eng.*, **A216**: 178 (1996).
28. C. E. Johnson, M. S. Ridout, and T. E. Cranshaw, *Proc. Phys. Soc.*, **81**: 1079 (1963).
29. G. K. Wertheim, V. Jaccarino, and J. H. Wernick, *Phys. Rev. Lett.*, **12**: 24 (1964).
30. D. C. Cook, *Metall. Trans.*, **18**: 201 (1987).
31. E. O. Hall, *Proc. Phys. Soc. Lond.*, **B64**: 747 (1951).
32. N. J. Petch, *J. Iron Steel Inst.*, **174**: 25 (1953).
33. Z. N. Farhat, Y. Ding, D. O. Northwood et al., *Mater. Sci. Eng.*, **A206**: 302 (1996).
34. B. J. Duggan, M. Hatherly, W. B. Hutchinsan et al., *Metal Sci.*, **12**: 343

- (1978).
35. L. Lu, M. L. Sui, and K. Lu, *Science*, **287**: 1463 (2000).
 36. L. Wang and D. Y. Li, *Surface Coat. Tech.*, **167**: 188 (2003).
 37. J. Morales, P. Esparza, G. T. Fernandez et al., *Corros. Sci.*, **37**: 231 (1995).
 38. K. M. Ismail, S. S. El-Egamy, and M. Abdelfatah, *J. Appl. Electrochim.*, **31**: 663 (2001).
 39. M. M. Osman, *Mater. Chem. Phys.*, **71**: 12 (2001).
 40. X. Y. Wang and D. Y. Li, *Wear*, **255**: 836 (2003).
 41. R. Liv, D. Y. Li, Y. S. Xie et al., *Scripta Mater.*, **41**: 691 (1999).
 42. M. C. Tsai, C. S. Chiou, J. S. Du et al., *Mater. Sci. Eng.*, **A332**: 1 (2002).
 43. M. Sato, N. Tsuji, Y. Yoritoshi et al., *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **5**: 145 (2004).
 44. N. Tsuji, M. Sato, Y. Minamino et al., *Surface Interface Nanostruct. Mater.*, (2004) in Press.
 45. G. Baumann, K. Knothe, and H.-J. Fecht, *Nanostruct. Mater.*, **9**: 751 (1997).
 46. T. S. Eyre and A. Baxter, *Tribol. Int.*, **5**: 256 (1972).
 47. M. W. Grabski and R. Korski, *Phil. Mag.*, **22**: 707 (1970).
 48. J. Moyar and D. H. Stone, *Wear*, **144**: 117 (1991).
 49. I. V. Ivanishenko, G. B. Baumann, H. Fecht et al., *Phys. Met. Metallogr.*, **83**: 303 (1997).
 50. G. Baumann, H. Fecht, and S. Liebelt, *Wear*, **191**: 133 (1996).
 51. A. V. Korznikov, Y. V. Ivanishenko, D. V. Laptinok et al., *Nanostruct. Mater.*, **4**: 159 (1994).
 52. S. B. Newcomb and W. M. Stobbs, *Mater. Sci. Eng.*, **A66**: 195 (1984).
 53. W. Lojkowski, M. Djahanbakhsh, G. Burkle et al., **A303**: 197 (2001).
 54. B. Bay, N. Nansen, D. A. Hughes et al., *Acta Metall. Mater.*, **40**: 205 (1992).
 55. H. van Swygenhoven, D. Farkas, and A. Caro, *Phys. Rev. B*, **62**: 831 (2000).
 56. V. Shrinivas, S. K. Varma, and L. E. Vurr, *Metall. Trans. A*, **26**: 661 (1995).
 57. W. Lojkowski, Y. Millman, S. I. Chugunova et al., *Mater. Sci. Eng.*, **A303**: 209 (2001).
 58. М. Х. Шоршоров, Л. К. Гордиенко, В. И. Антипов и др., *Термопластическое упрочнение мартенситных сталей и титановых сплавов* (Москва: Наука: 1971).
 59. Г. И. Прокопенко, *Действие ударных и знакопеременных нагрузок на физические и прочностные свойства металлов и конструкционных материалов* (Дисс. на соиск. уч. степени д-ра техн. наук) (Киев: 1991).
 60. Л. В. Тихонов, Г. А. Петрунин, Г. И. Прокопенко и др., *Способ обработки деталей из титановых сплавов*, А.с. 1261310 СССР МКИ4 С22F 1/18 (Опубл. 30.03.86.) (Бюлл. № 38).