

На правах рукописи



Тажибаева Гаухар Баранбаевна

**ТВЕРДОФАЗНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВАХ
НА ОСНОВЕ Ni ПОД ДЕЙСТВИЕМ МЕХАНИЧЕСКОЙ НАГРУЗКИ**

Специальность

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Барнаул - 2010

Работа выполнена в Восточно-Казахстанском техническом университете им. Д. Серикбаева (Республика Казахстан) и Политехническом институте Сибирского Федерального университета Минобразования РФ

Научный руководитель:	кандидат физико-математических наук, доцент ВКГТУ им. Д.Серикбаева (Казахстан) Абылкалыкова Р.Б.
Официальные оппоненты:	доктор физико-математических наук, профессор Плотников В.А.
Ведущая организация:	кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Института Физики СО РАН им. Л.В. Киренского Быкова Л.Е. Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк

Защита состоится «23» декабря 2010 года в 12 часов на заседании диссертационного совета Д 212.004.04 при Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова» по адресу: 656038, г. Барнаул, пр. Ленина, 46, гл. корпус, ауд.528.

Тел./факс (3852) 290852

E-mail: <genphys@mail.ru>

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова».

Автореферат разослан « 11 » ноября 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат физико-математических наук

 Романенко В.В.

Примечание: отзывы на автореферат, заверенные гербовой печатью организаций, просим посылать в 2-х экземплярах на адрес университета.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Проблемы твердофазных превращений, инициированных механическим воздействием, всегда привлекали внимание исследователей. Однако механизм и кинетика твердофазных превращений до конца не поняты и, в большинстве случаев, происходит накопление экспериментальных данных. Твердофазные превращения можно разделить на два типа: твердофазные реакции и процессы рекристаллизации. Одной из возможностей реализации твердофазных реакций является возникновение структурных нестабильностей сплавов с мартенситными превращениями. Свойства композиционных материалов зависят не только от физико-химических свойств компонентов, но и от прочности связи между ними. Максимальная прочность достигается, если между матрицей и арматурой происходит образование твердых растворов или химических соединений. Очевидно, что для образования новых фаз необходимо перераспределение составляющих компонент сплава, которое может быть осуществлено только диффузией. Но классическая диффузия требует времени для ее протекания, а при пластической деформации, как правило, нагрузки воздействуют очень непродолжительно. Следовательно, для образования новых фаз в таких условиях в сплавах должна иметь место аномальная диффузия.

В настоящей работе под аномальной диффузией понимается диффузия, для которой среднее от квадрата смещения частицы пропорционально времени в дробной степени. Она наблюдается в аэрозолях, гелях, электронно-ионной плазме, в системах, описываемых статистической физикой открытых систем.

Явления, связанные со структурно-фазовыми превращениями в металлах и сплавах, протекающими в условиях экстремальных механических воздействий, до конца не изучены.

Сплавы никеля с титаном и алюминием широко используются в технике благодаря эффекту памяти формы, проявляющемуся при мартенситном переходе. Если этот переход инициирован механическим воздействием, то имеют место фазовые превращения с образованием новых фаз, в том числе и магнитных. Смена атомом ячейки Вигнера-Зейтца происходит за время скачка порядка 10^{-13} с. Если число скачков составляет более 100, то температура локального атомного окружения может соответствовать температуре плавления, а, следовательно, организации новой ячейки Вигнера-Зейтца. Такая ячейка может представлять, собой плотную упаковку тетраэдров или структуру Франка-Каспера, поскольку на ее формирование требуется меньше энергии. Процессы структурно-фазовых превращений приводят к образованию наноструктуры, соединяющей элементы конструкции. Наноструктура, представляющая собой тетраэдрическую плотную атомную упаковку, построенную на основе критерия: максимизации количества связей при минимизации объема, может обеспечить высокую прочность соединения.

Решение проблем выявления природы структурообразования, механизмов твердофазных реакций важно для создания новых конструкционных материалов, используемых в машиностроении, а также для решения проблемы

соединения металлических конструкций (диффузионная сварка). Внешние механические воздействия способны вызывать многочисленные фазовые переходы, приводить к изменениям фазового и химического состава вещества при достаточно низких температурах. Задача выявления твердофазных эффектов в сплавах на основе никеля под воздействием механической нагрузки, а также установление корреляции структуры с физическими свойствами являются актуальными.

Тема диссертации соответствует «Перечню приоритетных направлений фундаментальных исследований, утвержденных Министерством образования и науки РК и президиумом РАН (раздел 1.2 «Физика конденсированных состояний и вещества»). Работа выполнена в рамках договора о творческом сотрудничестве между Сибирским Федеральным университетом (РФ) и Восточно-Казахстанским государственным техническим университетом им. Д. Серикбаева (РК), а также договора РНП-7 (Развитие научного потенциала высшей школы РФ).

Цель диссертационной работы заключается в выявлении физических механизмов кинетических процессов, протекающих в условиях локализации деформации в сплавах на основе Ni при твердофазных превращениях, инициированных механической нагрузкой.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Определить продукты реакций, протекающих при твердофазных превращениях в двухслойных Ni-Ti, Ni-Al системах, многослойной NiTi-ZrSiO₄-NiTi системе и в системе никелид титана - нержавеющей сталь.

2. Изучить механизмы и кинетику формирования атомно-упорядоченной структуры в нанокристаллических пленках NiTi и в массивных образцах NiTi, NiTiAl при мартенситных превращениях в условиях механического нагружения. Установить корреляции между различными характеристиками структурной упорядоченности и магнитными параметрами в сплаве NiTi.

3. Исследовать влияние структурной неустойчивости системы никелид титана - нержавеющей сталь, претерпевающей мартенситные переходы с образованием мартенсита деформации, на возможность прохождения механохимических реакций под действием механической нагрузки.

Научная новизна

1. Впервые проведен анализ продуктов твердофазных реакций, протекающих под действием механической нагрузки, превышающей предел прочности, в двухслойных Ni-Ti, Ni-Al, сплавах NiTi, NiTiAl, многослойной NiTi-ZrSiO₄-NiTi структуре и в системе никелид титана - нержавеющей сталь. Выявлены наноструктурные образования в зоне локализации деформации.

2. Установлено, что продуктами реакции в системе Ni-Ti, наряду с известными фазами, являются фазы с тетраэдрически плотноупакованными структурами Франка-Каспера, нехарактерные для равновесного состояния двух- и многокомпонентных сплавов. Такие структуры могут формироваться при аномально быстрых процессах направленной диффузии, протекающих при механическом нагружении.

3. Обнаружены ферромагнитные свойства в никелиде титана и в сплаве NiTiAl после многократных циклов мартенситных превращений, инициированных механическим нагружением.

Значение полученных результатов для теории и практики

Диффузия атомов в твердом теле - одно из основных фундаментальных свойств, на котором базируется понимание многих явлений. Величины, входящие в уравнения для параметров диффузии (коэффициентов диффузии, скорости диффузии), приобретают свое конкретное содержание лишь при известном атомном механизме этого процесса. Именно такие механизмы рассмотрены в работе.

Твердофазные превращения в зоне локализации деформации могут быть использованы для получения соединений материалов Ni-Ti, NiTiAl и других в зоне их контактов. Тонкие покрытия из никелида титана толщиной несколько десятков микрон на нержавеющей стали, полученные прокаткой, могут быть использованы для получения коррозионноустойчивых и износостойких деталей. Такие материалы могут быть рекомендованы для диффузионной сварки как составляющие компоненты с меньшей энергией сцепления.

На защиту выносятся следующие положения:

- твердофазные превращения с образованием продуктов реакции под действием механической нагрузки в областях локализации деформации в двухслойных системах Ni-Ti, Ni-Al и многослойной системе NiTi-ZrSiO₄-NiTi;

- эффект старения в результате распада сплава NiTiAl, подвергнутого циклическим мартенситным превращениям в условиях механического нагружения;

- эффект локального плавления в зоне контактов на поверхности образцов нержавеющая сталь - никелид титана, нержавеющая сталь - твердый сплав 67KH5Б, подвергнутых совместной пластической деформации.

Достоверность полученных результатов и обоснованность выводов подтверждается:

1) применением современных методов исследования в физике конденсированного состояния: просвечивающая и растровая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, прецизионные методы рентгеноструктурного анализа, магнитометрические методы;

2) сопоставлением полученных результатов с современными данными других авторов.

Сформулированные в диссертации выводы не противоречат известным положениям физики конденсированного состояния.

Публикации и апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях, симпозиумах и семинарах: VI Международная конференция «Ядерная и радиационная физика» (Алматы, 2006); 10 Международный симпозиум «Ordering in Minerals and Alloys» «OMA-10», «Упорядочение в минералах и сплавах» (Сочи, 2007); Международный симпозиум «Low dimensional Systems LDS». «Физика низкоразмерных систем» (Сочи, 2008); I Международная Российско-Казахстанско-Японская

конференция «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» (Усть-Каменогорск, 2008); Международная научно-практическая конференция «Роль университетов в создании инновационной экономики» (Усть-Каменогорск, 2008); IV Международная школа-семинар «Высокотемпературный синтез новых перспективных наноматериалов» АлтГТУ «СВС-2008» (Барнаул, 2008); I открытая школа-конференция стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы» (Уфа, 2008); III – Байкальская международная конференция «Магнитные материалы. Новые технологии» (Иркутск, 2008); III International Conference «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies» (Новосибирск, 2009); VII Международная Российско-Казахстанско-Японская научная конференция «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» (Волгоград, 2009); Международная школа-семинар для магистрантов, аспирантов и молодых ученых посвященной памяти профессора Хорста Герольда (Усть-Каменогорск, 2009); Международный симпозиум «Наноматериалы для защиты промышленных и подземных конструкций» и XI Международная конференция «Физика твердого тела» (ФТТ- XI) (Усть-Каменогорск, 2010).

Результаты проведенных исследований опубликованы в 12 статьях и 10 тезисах. В том числе Изв. РАН, серия физическая, 2009, том 73, № 11, с. 1642–1644; Поверхность, 2010, № 7, с. 85-90; Электронный журнал Test_Poverh_2011_-_1.

Личный вклад автора состоит в формулировке проблемы, определении цели и задач исследований, в решении поставленных задач, выполнении основной части исследования, анализе полученных результатов и их интерпретации.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. В ней содержится 150 страниц машинописного текста, 77 рисунков, 17 таблиц и 168 ссылок на литературные источники. Нумерация формул, таблиц и рисунков ведется по главам и пунктам. В конце каждой главы сделаны выводы. Общие выводы приведены в конце работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, дана характеристика изученности проблемы, определены цель и задачи работы, показаны научная новизна и практическая ценность полученных результатов, а также сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В **главе 1** выполнен краткий аналитический обзор литературы по теме диссертации. Даются основные понятия и определения, связанные с процессами твердофазных и механохимических реакций; краткий обзор существующих моделей диффузии. Особое внимание уделяется модели структурных превращений внутри «сдвиговой трансформационной зоны» и «жидкой зоны».

Согласно Джону Гилману механохимические реакции являются одним из видов твердофазного синтеза, в которых механическое движение управляет химической реакцией, производя сближение молекул. Механический удар может быть источником энергии активации химических реакций. Образование любой новой фазы требует перемещения атомов, следствием чего является локальное изменение химического состава сплава.

Из анализа цитируемой литературы можно заключить, что особенности процессов быстрой диффузии и твердофазного превращения на уровне межатомных взаимодействий могут быть описаны в рамках современной теории сдвиговой трансформационной зоны. Для вероятности перегруппировки частиц (трансформации) R_{\pm} (см. рис. 1 а, б) и для скорости возрастания свободного объема используются следующие уравнения:

$$R_{\pm} = R_0 \exp\left(\frac{-n_0}{n_f}\right) \exp\left(\frac{S}{\bar{\phi}}\right), \quad (1)$$

$$\left(\frac{dn_f}{dt}\right) = -E_1 \exp\left(\frac{-n_1}{n_f}\right) + A_V S \left(\frac{de^P}{dt}\right), \quad (2)$$

где n_0 – свободный объем вблизи зоны трансформации, необходимый для смещения частицы в поле напряжения сдвига, \bar{n} – средний свободный объем, n_1 – свободный объем, необходимый для смещения частицы при уплотнении структуры в отсутствие напряжения сдвига, (причем $n_1 < n_0$, поскольку при перегруппировке, связанной с уплотнением, требуется меньший свободный объем, чем при перегруппировке, обусловленной сдвигом), S – напряжение, e^P – пластическая деформация, $\bar{\phi}$ – некоторое усредненное напряжение, R_0 , E_1 и A_V – константы.

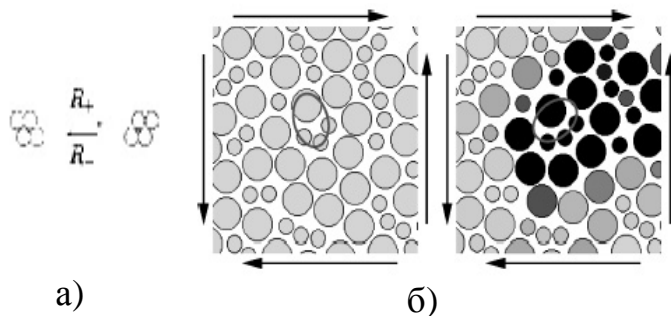


Рис.1 - а) Схематическая иллюстрация модели сдвиговой трансформационной зоны предложенная A.Lemaitre; **б)** Модель сдвиговой трансформационной зоны до и после деформации

Известно [Yuan X. J], что при пластической деформации возможно образование новых фаз в металлах. В нанометровых областях локализации деформации локальная температура кристаллического объекта может оказаться значительно больше температуры его плавления. Поскольку в металлах процессы переноса идут с достаточно высокой скоростью, то одновременно с теплоотводом могут проходить процессы диффузии. В зависимости от направления действия и распространения внешней нагрузки диффузия может носить направленный характер. Много работ посвящено порошковым и тонкопленочным материалам, в которых проходят твердофазные реакции. Особое внимание в этих работах обращается на сплавы, претерпевающие мартенситный переход. Если исходить из того, что диффузия – это любое

движение атомов, то возможна ситуация, когда атомы смещаются на расстояния, не превышающие межатомных расстояний. В этом случае существенного изменения химического состава не происходит. При таком движении атомов происходит переключение межатомных связей, в результате чего образуется новая фаза. Мартенситные переходы в никелиде титана и других сплавах с эффектом памяти формы могут служить ярким примером направленности диффузионных процессов в локализованных областях с повышенной концентрацией напряжений.

Энергия активации механохимической реакции равна работе смещения атомов на критическое расстояние и составляет величину, на порядок большую, чем теплота плавления. Например, в работах Носковой Н.И. энергия активации межзеренной ползучести наноструктурного никеля, составляет 115 кДж/моль. Согласно релаксационной теории стеклования энергия, заключенная в возбужденном объеме вещества, может максимально превышать теплоту стеклования примерно в 32 раза. Эти результаты подтверждаются более поздними работами Лангера по релаксации в твердофазных стеклах.

Вероятность R_{\pm} переключения химической связи при сдвиге в системе возбужденных атомов в твердом теле при низких температурах описывается уравнением (3).

$$R_{\pm} = R_0 \sqrt{T} e^{\frac{\pm as}{P}}, \quad (3)$$

где a - коэффициент трения, s - сдвиговое напряжение, P - давление.

Скорости таких процессов могут составлять до нескольких километров в секунду.

Глава 2 посвящена описанию образцов и методов эксперимента.

Для исследования были выбраны материалы, в которых выявлена структурная неустойчивость и, где возможно прохождение прямого и обратного мартенситных превращений.

Были взяты образцы сплавов Ni-Ti (1:1) толщиной 0,1 мм, пластинки Ni (96%) и Al (96%) толщиной 0,1 мм, пластинки тройного сплава эквиатомного состава NiTiAl (1:1:1) прямоугольной формы размерами 15×55×2,5 мм, нержавеющая сталь марки 12X18Н, твердый сплав 67КН5Б. Образцы в исходном состоянии имели структуру аустенита, были гладко отполированы.

Для механического воздействия использовали следующие установки: электромеханический пресс (испытательный ПТС/500), твердомер по Бринеллю (ТШ-2М), установка для прокатывания (утонения) проволоки.

Экспериментальные исследования проводили на: оптическом микроскопе ММР-4, просвечивающем электронном микроскопе ПРЭМ-200, растровом электронном микроскопе РЭММА-202, JSM-6390LV, рентгеновском дифрактометре ДРОН-3, рентгеновском дифрактометре фирмы «Bruker», энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре (XRF), крутильном магнитометре (с чувствительностью 2,8 эрг/см³, поле от 300 до 17 кЭ).

Компьютерный анализ изображений осуществляли в программной среде SIAMS600demo.

В главе 3 приведены экспериментальные результаты по выявлению особенностей атомной структуры неравновесных фаз, возникающих в процессе твердофазных превращений в сплавах системы Ni-Ti.

Твердофазные реакции в двухслойной системе Ni-Ti. На пластинку титана (толщина 0,1 мм) укладывали таблетку никеля (толщина 1,5 мм, диаметр 2 мм), все это помещали на держатель из стали 110Г13Л и нагревали в печи до температуры 500 °С. Затем переносили на установку для измерения твердости по Бринеллю и опускали шарик с помощью автоматического включения установки. Шарик вдавливался в таблетку никеля с усилием 3000 кг на площадь 3 мм² ($\approx 1 \cdot 10^{10}$ Па) приблизительно за 1 секунду, образуя ямку в стальном образце. В результате Ni прочно связался с Ti (рис.2).



Рис. 2 - Фотография образца Ni-Ti после реакции

После отслоения таблетки Ni от Ti продукт реакции соскабливали и помещали на сеточку-объектодержатель просвечивающего электронного микроскопа ПРЭМ-200.

Картина микродифракции (рис. 3, б) указывает на образование наночастиц новой фазы. При расшифровке электронограмм, полученных с зоны реакции, удалось обнаружить и расшифровать структуру (рис. 3, в), которая соответствует тетраэдрически плотноупакованной структуре типа Франка-Каспера FK12+FK16 (фаза Лавеса типа MgCu₂).

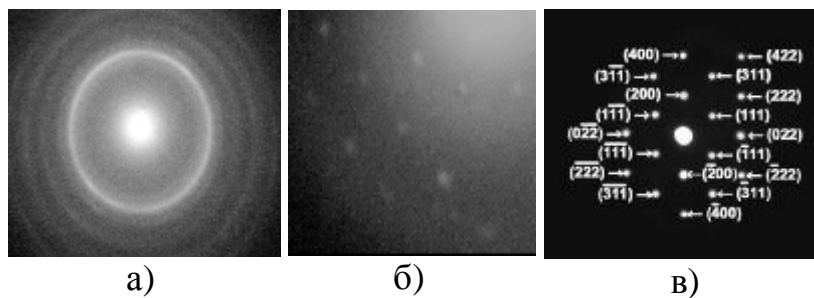


Рис. 3 - а) Электронная микрофотография, картина дифракции; б) картина микродифракции электронов в зоне реакции никеля и титана; в) схема её расшифровки

На электронной микрофотографии зоны реакции Ni с Ti (рис. 4, а) можно увидеть изгибные контуры, переходящие от одного зерна к другому. Это служит доказательством того, что в процессе нагрева и механического воздействия происходит переориентация зерен и изгиб атомных плоскостей.

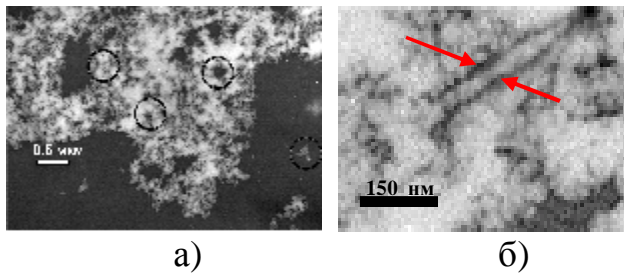


Рис. 4 - а) Электронная микрофотография зоны реакции Ni с Ti; б) Микрофотография изгибных контуров

Была проведена оценка величины искривления атомных плоскостей. В нашем случае величина внутреннего изгиба атомных плоскостей оказалась порядка 60 градусов на микрон, что указывает на образование внутренних напряжений, значительно превышающих значения, допустимые теорией упругости. Изгиб кристаллической решетки обеспечивает пластическое течение, в результате которого возникают тетраэдрически плотноупакованные кластеры (структуры Франка-Каспера).

Таким образом, результаты исследований показали, что при термомеханическом воздействии в зоне реакции Ni с Ti произошли мартенситные превращения и образовались новые фазы, имеющие структуру типа Франка-Каспера.

Исследование особенностей мартенситного перехода в сплавах на основе Ni-Ti. Образцы никелида титана, разрезанные в виде пластинок толщиной 2-2,5 мм после металлографической обработки, были подвергнуты статическому растяжению до разрыва.

Микроструктура утоненной фольги аустенитной фазы никелида титана была исследована методом просвечивающей электронной микроскопии и микродифракции на микроскопе ЭМ-200 при ускоряющем напряжении 125кВ. Картины микроструктуры тройного стыка зерен и микродифракции представлены на рис.5. Показано два светлых зерна А и В со структурой В2. На электронограмме, вставленной в рис.5, а видна структура В2, ось зоны [111]. На поверхности третьего зерна С видны линии сдвига (рис.5, в), происшедшего в результате мартенситного превращения исходной структуры В2.

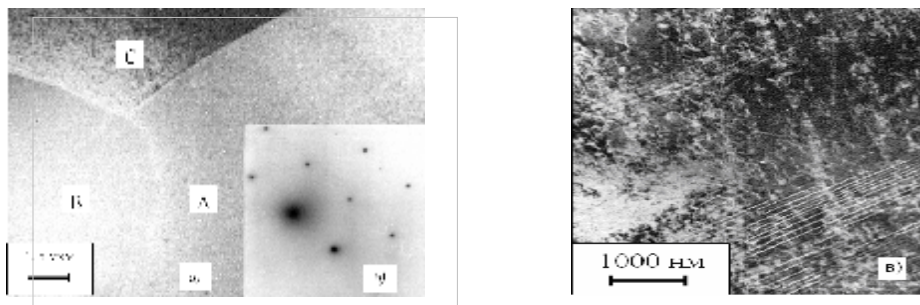


Рис. 5 - Микроструктура сплава Ni-Ti: а) А и В - зерна со структурой В2 (ОЦК-решетка); б) – микроэлектронограмма, полученная от зерна А при ориентировке структуры В2 с осью зоны [111], перпендикулярно плоскости рисунка; в) - фрагмент зерна С с полосами сдвиговой деформации

При переходе «сдвиг-поворот» возможны отклонения движения атомов при прямом обратном переходе от прямолинейной траектории. Такие отклонения носят случайный характер и приводят к фазовому распаду сплава на компоненты (никель). Известно, что распад в сплаве NiTi через атомное

упорядочение был обнаружен как один из типов спинодального распада. В результате термомеханического воздействия в локализованных областях NiTi образуются участки, содержащие никель. Доказательством этого является результат исследования образца в крутильном магнитометре (рис. 6).

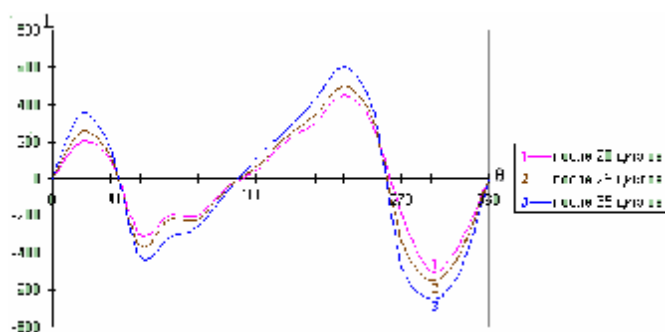


Рис. 6 - Кривые крутящих моментов, полученные (в поле $H=6кЭ$) в NiTi после циклических нагружений прямой-обратный мартенситный переход

$$L=M \cdot H \cdot \sin \eta$$

Согласно диаграмме фазовых равновесий ферромагнетизм в сплаве NiTi появляется при содержании никеля 90 атомных процентов. Согласно данным рентгеновского флуоресцентного анализа исследуемый образец имел эквиатомный состав.

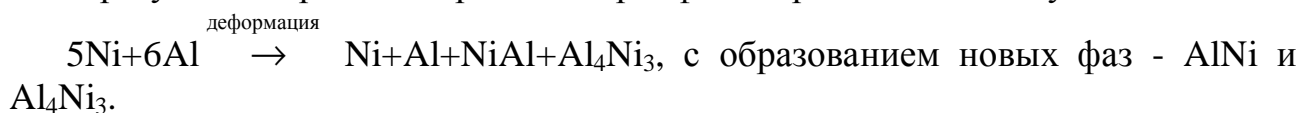
Распад сплава NiTi может быть описан в рамках: теории сдвиговой трансформационной зоны, модели вращательной диффузии, модели «сдвиг-поворот». Все предложенные модельные представления приводят к одному заключению: при механическом сдвиге реализуется механизм «переключения химической связи».

В **главе 4** приведены экспериментальные результаты по выявлению особенностей атомной структуры неравновесных фаз, возникающих в процессе твердофазного превращения в системе Ni-Al, NiTi-ZrSiO₄-NiTi, тройного сплава NiTiAl.

Твердофазные реакции в двухслойной системе Ni-Al.

Пластинки Ni и Al толщиной 0,1 мм помещали в установку для прокатывания (утонения) проволоки и совместно прокатывали при комнатной температуре.

В результате прокатки прошла твердофазная реакция по следующей схеме:



Из расшифровки рентгенограмм на базе данных ISTM (карта № 00-046-1037) определены структуры AlNi и Al₄Ni₃ (рис. 7). Механическое воздействие способствовало протеканию химической реакции Ni с Al с образованием, в основном, интерметаллического соединения NiAl, имеющего точку плавления 1638 °С. Энтальпия образования AlNi составляет 70-75 кДж/моль, что значительно превышает энтальпию образования других интерметаллических фаз никеля с алюминием. Фаза Al₄Ni₃ имеет значительно меньшую температуру плавления (640 °С).

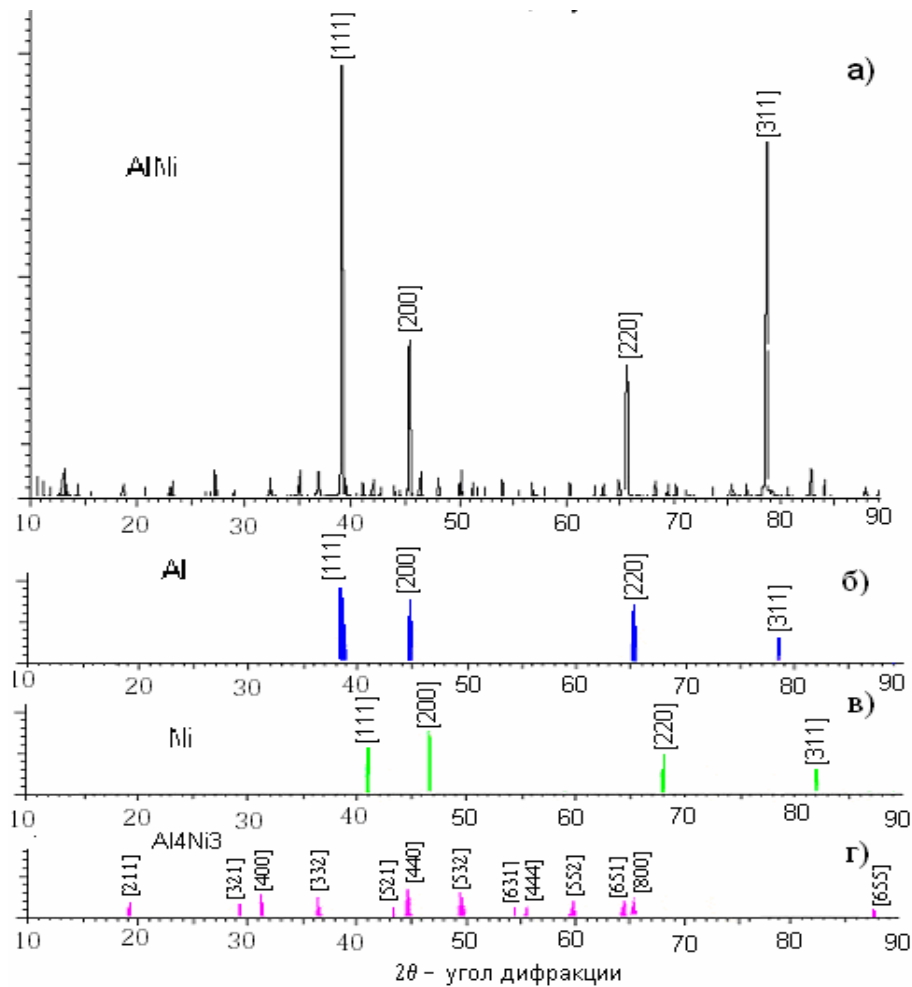


Рис. 7 - Рентгеноструктурный анализ продукта механохимической реакции в зоне контакта пластинок Ni-Al в установке для проката:

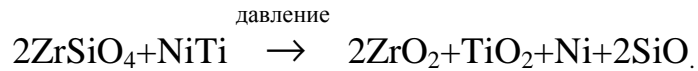
а) Al-Ni, б) Al, в) Ni, г) Al_4Ni_3

Таким образом, при прокатке сформировалась высокотемпературная фаза NiAl благодаря высокому тепловому эффекту, приводящему к локальному разогреву в зоне контакта. При этом весь образец нагревался до температуры, не превышающей $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Эти факты могут быть объяснены с помощью теории сдвиговой трансформационной зоны. Кроме того, протеканию реакции способствует высокая скорость диффузии, которая может быть обусловлена ротационным механизмом передвижения атомов.

Твердофазные реакции между пластинками NiTi и прослойкой из $ZrSiO_4$. Между пластинками NiTi (толщиной 2 мм) поместили порошок циркона $ZrSiO_4$, затем нагрузили электромеханическим прессом со скоростью 170 тонн/мин. В результате механического воздействия произошла реакция. Продукты этой реакции исследовали в оптическом микроскопе.

Исходная структура сплавов системы Ni-Ti идентифицирована как аустенитная фаза типа B2.

На картинах рентгеновской дифракции поверхности разорванного образца были обнаружены характерные линии для продуктов реакции: Ni, TiO_2 , ZrO_2 и т.д. Продукты данной химической реакции были получены согласно схеме:



Экспериментальные результаты свидетельствуют о возможности протекания твердофазной реакции в системе NiTi с прослойкой из ZrSiO₄ при комнатной температуре.

Исследование структурно-фазовых превращений при деформации тройного сплава NiTiAl подтверждает возникновение высоких температур в зоне пластической деформации.

Пластины представляли собой прямоугольники размерами ~ 15×55×2,5 мм. Закалку проводили от температуры 1150⁰С с целью получения высокой однородности образца по его химическому составу. После закалки проведен анализ микроструктуры на электронном микроскопе. Микроструктура образцов в исходном закаленном состоянии характеризуется дендритно-ячеистым строением, свидетельствующим о значительной скорости охлаждения образцов в процессе их кристаллизации (рис. 8, а).

При увеличении на границах зерен выявляются цветовые неоднородности, указывающие на дендритную ликвацию с достаточно сильной степенью. По границам зерен наблюдается выделение дисперсных включений неизвестной светлой фазы (рис. 8, б). Подготовленные образцы были подвергнуты термомеханическому воздействию - изгибу при комнатной температуре и нагреву до 150-200⁰С. При нагреве наблюдали возврат деформации, полученной образцом при низкой температуре. Однако, после 15 циклов термомеханического воздействия эффект возврата деформации исчезал.

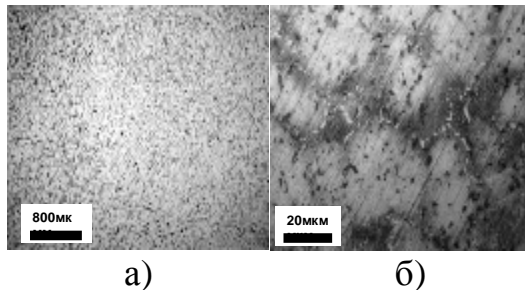


Рис. 8 - Микроструктура образцов тройного сплава NiTiAl после закалки: а) дендритно-ячеистая структура образца; б) выделения светлой фазы по границам зерен после деформации

Для исследования структурно-фазовых превращений в тройном сплаве NiTiAl в процессе термомеханического циклирования проводили анализ рентгеновских лучей до и после циклической обработки (рис. 9). Из расшифровки рентгенограммы на базе данных ISTM (карта № 50-1265,060057,18-0872) определена исходная структура Ni₃(TiAl). Рефлекс [200] (рис. 9, а) с межплоскостным расстоянием 1,82 Å уменьшил свою интенсивность и межплоскостное расстояние до 1,75Å (рис.9, б). Видно, что появилась серия новых пиков слева от рефлекса [111], а также рефлекс [211], не характерный для структур ГЦК и ГПУ (мартенсит деформации может формироваться в ГПУ фазу как результат двойникования). Это свидетельствует о перераспределении компонентов сплава и о выделении фазы с искаженной структурой B19'. Рентгеноструктурный анализ и магнитометрические

измерения (рис.10) показали необратимые структурно-фазовые превращения при мартенситных переходах с эффектом памяти формы.

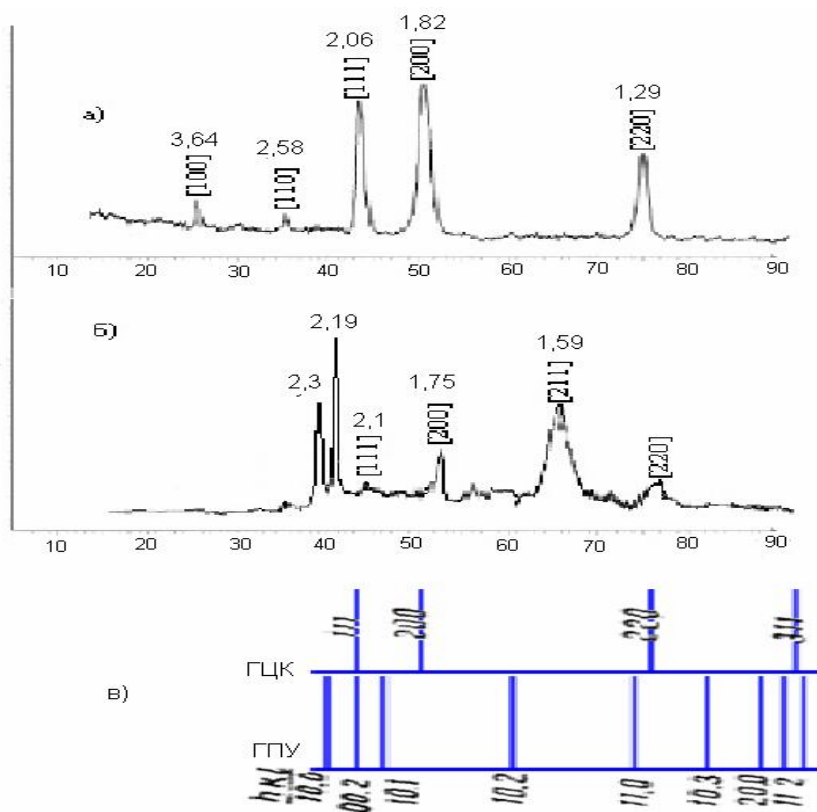


Рис. 9 - Рентгенограммы сплава NiTiAl:
 а) исходное состояние гомогенизированного отжигом от 850⁰С перед закалкой видны сверхструктурные рефлексы [100] и [110] исходной ГЦК фазы, свидетельствующие о частичном атомном упорядочении, прошедшем в процессе отжига;
 б) после проведения циклической пластической деформации появились рефлексы от мартенсита деформации, которые не соответствуют ни ГЦК структуре, ни ГПУ структуре;
 в) шкала взята из ISTM для ГЦК и ГПУ структур

Согласно диаграммам фазовых равновесий сплав NiTiAl является парамагнетиком. Очевидно, что в результате термомеханического циклирования в образце выделилась ферромагнитная фаза Ni. Для объяснения появления ферромагнетизма в сплаве NiTiAl были использованы результаты компьютерного моделирования процесса направленной или краудинной диффузии атомов никеля по образцу. Возможность образования ферромагнитных частиц из атомов никеля размером порядка микрон известна из литературы.

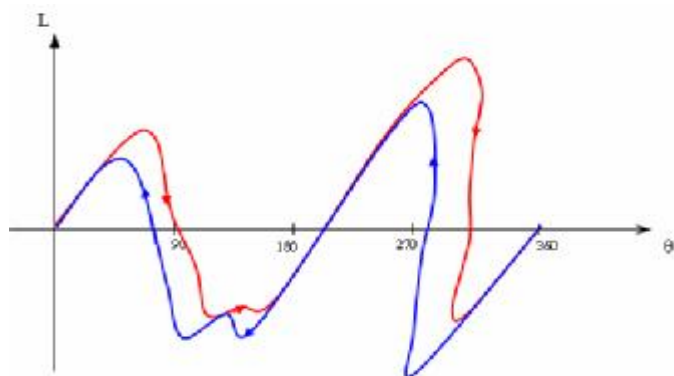


Рис. 10 - Кривая вращательного гистерезиса для образца NiTiAl после многократных циклов мартенситных превращений

Методом крутящих моментов в крутильном магнитометре в магнитном поле от 300 Э и выше было установлено наличие ферромагнитной фазы, появлявшейся в образцах после многократного мартенситного превращения (см. рис.10).

В главе 5 приведены экспериментальные результаты по выявлению особенностей anomalно быстрого массопереноса в зоне контакта сплавов NiTi и 12X18H (нержавеющая сталь); стали марки 12X18H и твердого сплава 67KH5Б, подвергнутых совместной пластической деформации.

Исследование твердофазной реакции в системе NiTi-12X18H. На поверхность нержавеющей стали помещали пластинки NiTi и Ni (размером ~ 10×25×3мм), которые вдавливали на электромеханическом прессе в нержавеющую сталь со скоростью 170 тонн/мин. В ходе такого механического воздействия при комнатной температуре произошла реакция, в результате которой пластинки NiTi прочно связались с пластинкой из нержавеющей стали. В то время пластинки Ni в условиях нагружения при комнатной температуре не образовали прочного соединения, хотя ударно-волновой импеданс (произведение плотности вещества на скорость звука в нем) практически одинаков для никеля, никелида титана и нержавеющей стали.

После проведения эксперимента образец никелида титана отделяли от нержавеющей стали. Для исследования продуктов механохимических реакций в образцах никелида титана при его совместной деформации с нержавеющей сталью проводились исследования химического состава и микроструктуры поверхности.

На рисунке (11, а) приведено изображение поверхности никелида титана при небольшом увеличении после отделения его от нержавеющей стали, связанного твердофазной реакцией.

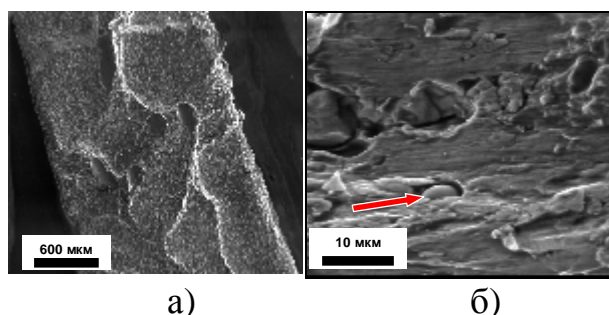


Рис. 11 - Изображение поверхности границы раздела соединения никелида титана с нержавеющей сталью; а) при небольшом увеличении, б) при большом увеличении видны закристаллизовавшиеся капли расплава

Видна поверхность с развитым рельефом. До помещения под пресс пластинка никелида титана была гладко отполирована и не имела шероховатостей. При исследовании поверхности никелида титана при больших увеличениях в электронном микроскопе были обнаружены закристаллизовавшиеся капли расплава (рис.11, б).

Химический состав продуктов реакции исследовали методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. Из рентгеновских спектров можно видеть, что после прохождения реакции на поверхности нержавеющей стали произошло перераспределение компонентов и в достаточно большом количестве выявлен титан.

На рисунке 12, а представлена поверхность разрыва соединения никелид титана - нержавеющей сталь после прохождения твердофазной реакции. Расшифровки спектров энергодисперсионного анализа различных участков

поверхности разрыва соединения никелид титана - нержавеющая сталь приведены на (рис. 12, б).



а) б)
Рис. 12 – а) Электронно-микроскопическое изображение поверхности нержавеющей стали JSM-6390LV; б) Расшифровка спектров 1, 2, 3

Эти результаты свидетельствуют, что капли расплава содержат больше Ti (спектры 2 и 3), чем плоский участок образца (спектр 1). Эти результаты могут объяснить аномальную диффузию титана, активированную значительной пластической деформацией.

Можно предположить, что процессы на границе раздела никелид титана - нержавеющая сталь, как и в работах Метлова Л.С. и Мышляева М.М., протекают за счет двух релаксационных механизмов при пластической деформации. Первый тип - это потеря симметрии кристалла относительно направления воздействия. Второй тип связан с динамическими процессами, протекающими при генерации, аннигиляции и движениях дефектов кристаллической решетки. В работах Бейгельзимера Я.Е. дана трактовка аномально быстрой диффузии в пластически деформированных металлах на основе гипотезы о вихревом течении металлов при большой пластической деформации, идущей по схеме простого сдвига. Простой сдвиг и турбулентность в металлах взаимосвязаны. То есть, простой сдвиг может инициировать турбулентность в локализованных областях металлического сплава.

Исследование структурных особенностей деформирования поверхностных слоев твердого сплава 67КН5Б при механической обработке. На рисунке 13 показано изображение поверхности твердого сплава 67КН5Б, обработанной шариками из аустенитной стали 12Х18Н. Изображение получено в растровом электронном микроскопе (РЭМ) JSM-6390LV. Видны черные точки, морфология которых выявлена с помощью просмотра в режиме отраженных электронов (см. рис. 13, а).

Как и в предыдущем случае, оказалось, что это выпуклые закристаллизовавшиеся капли расплава. При рассмотрении отдельных капель можно увидеть различные варианты дендритной структуры (см. рис. 13, б). Эти участки содержат дендритные образования в зоне локализации деформации. Причем каждый дендрит собран из отдельных кусочков.

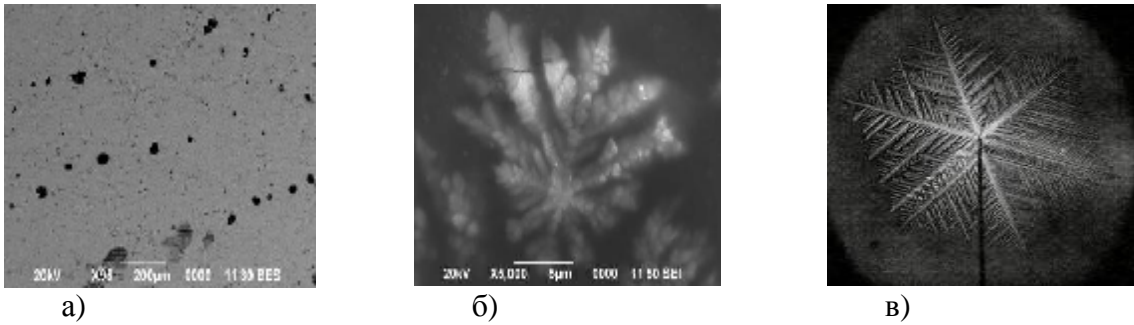


Рис.13-а) Изображение поверхности твердого сплава 67KH5B (обработанной шариками) в растровом электронном микроскопе JSM-6390LV в отраженных электронах; б) На большом увеличении; в) Фотография дендрита льда, растущего в воду при переохлаждении $\Delta T = -2,3$ °C получена [Langer J.S., Instabilities and pattern formation in crystal growth // Rev. Mod. Phys. 1980 V. 52, № 1, P. 1-28]

Как известно, дендритный рост осуществляется в области градиента температур в жидкой фазе. Последняя может образоваться в точках контакта шарика с поверхностью обрабатываемого сплава за счет локального давления, достигающего десятков ГПа. За счет хорошего отвода тепла из капли в металлический образец возникает градиент температуры, достаточный для роста дендрита. На рисунке 13, в для иллюстрации приведен пример, взятый из работы Лангера, где показан рост дендрита из жидкой фазы.

Возникновение жидкоподобного состояния при деформации давлением известно достаточно давно и широко описано в литературе. Причем в случае структурной неустойчивости превращения проходят при более низких давлениях. Из переохлажденной жидкости согласно уравнениям Лангера возникают дендриты (кристаллы льда), как результат взрывной кристаллизации. Движущей силой процесса взрывной кристаллизации из расплава являются: градиент температуры, градиент концентрации и градиент давления. В металлах при прокатке формируются межзеренные межграницные прослойки.

В дополнение к модели, предложенной В.Е.Паниным о движении элементов субструктуры по схеме «сдвиг-поворот» в процессе пластической деформации, можно предположить формирование жидкоподобной фазы в областях локализации давления. Такая фаза может значительно облегчить движение по схеме «сдвиг-поворот», наблюдаемый в эксперименте. Вероятно, каждый кусочек дендрита был подвержен сдвигу и повороту прежде, чем сформировалась дендритная структура.

Основные результаты работы

В результате проведенной работы сделан анализ экспериментальных исследований твердофазных превращений в сплавах на основе Ni, востребованных современной практикой. Основные научные результаты, представленные в диссертации, сводятся к следующему:

1. В результате пластической деформации при совместном динамическом нагружении приведенных в контакт массивных образцов Ni-Ti, Ni-Al, многослойной структуры NiTi-ZrSiO₄-NiTi обнаружены эффекты твердофазных превращений в зоне контакта с образованием продуктов механохимических

реакций, в том числе тетраэдрически плотноупакованных структур Франка Каспера.

2. Мартенситные превращения в нержавеющей стали и никелиде титана могут инициировать процессы аномально быстрого массопереноса при совместной пластической деформации в зоне контакта этих образцов.

3. Обнаружено выпадение однодоменных ферромагнитных частиц в образцах NiTi, сплава NiTiAl, подвергнутых циклическому мартенситному превращению.

4. Обнаруженные дендриты, состоящие из фрагментов – субзерен, свидетельствуют о локализации плавления на поверхности твердого сплава 67КН5Б после механической обработки шариками.

5. Формирование каплеобразных областей в зоне контакта и обогащение их компонентами, поступающими из контактирующих сплавов в зону реакции, подтверждает модель аномально быстрой диффузии в пластически деформированных металлах, основанная на теории сдвиговой деформации.

Работа выполнена в коллективе, работающем под руководством доктора физико-математических наук профессора Квеглис Л.И.

Основные публикации по теме диссертации

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК

1. Абылкалыкова Р. Б., Тажибаева Г. Б., Носков Ф. М., Квеглис Л. И. «Особенности мартенситного превращения в никелиде титана». Известия РАН. Серия физическая, 2009, том 73, № 11, с. 1642–1644.
2. Квеглис Л. И., Темных В. И., Казанцева В. В., Абылкалыкова Р. Б., Тажибаева Г. Б., Мусихин В. А. «Структурные и магнитные превращения в аустенитной стали 110Г13Л при динамическом нагружении». Поверхность. 2010, № 7, с. 85–90.
3. Квеглис Л. И., Абылкалыкова Р. Б., Сейлханов Е. М., Тажибаева Г. Б., Казанцева В. В. «Механохимические эффекты в двухслойных образцах никелид титана–нержавеющая сталь». Электронный журнал Test_Poverh_2011_-_1.
4. Абылкалыкова Р.Б., Насохова Ш.Б., Тажибаева Г.Б., Сейлханов Е.М., Квеглис Л.И., Мусихин В.А. «Механохимические реакции в массивных и пленочных образцах системы Ni-Ti». «Фундаментальные проблемы современного материаловедения», Изд. Алтайского государственного технического университета, Барнаул, 2007, №4. С. 31.

Прочие публикации

5. R.B. Abylkalykova, K.I. Kveglis, G.B.Tazhibaeva, Sh. B. Nasohova, U.A. Rahimova «Solid-Phase Synthesis and Martensite Transformations in Thin Films and Bulk Materials Ni-Ti Systems». Тезисы VI Международной конференции «Ядерная и радиационная физика» - Алматы, 4-7 июня 2007. с 193.
6. Абылкалыкова Р.Б., Квеглис Л.И., Рахимова У.А., Насохова Ш.Б., Тажибаева Г.Б., «Структурные особенности в сплавах Ni-Al». Тезисы VI Межд. конф. «Ядерная и рад.физика» - Алматы, 4-7 июня 2007. с 409.

7. Квеглис Л.И., Тажибаева Г.Б. «Механохимические эффекты в двухслойных образцах никель-титан». X междисцип., межд. симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах» ОМА-10, Ростов-на-Дону, т.1. с. 164.
8. Квеглис Л.И., Носков Ф.М., Сейлханов Е.М., Тажибаева Г.Б. «Механохимические эффекты в двухслойных образцах никелид титана - нержавеющей сталь». «Low Dimensional Systems». Сочи, 5-9 сент. 2008г. с.135.
9. Квеглис Л.И., Дудник Е.А., Яшин А.В., Сеница Н.В., Абылкалыкова Р.Б., Носков Ф.М., Тажибаева Г.Б. «Структурные и магнитные превращения в сплаве Ni₃Al». В сб. материалов I Международной Казахстанско-Российско-Японской конференции. У-Ка, ВКГТУ, 24-25 июня 2008г с. 446-451.
10. Абылкалыкова Р.Б., Квеглис Л.И., Насохова Ш.Б., Тажибаева Г.Б., Носков Ф.М. «Твердофазный синтез, инициированный динамической нагрузкой в массивных образцах Ni-Ti». В сб. материалов I Межд. Каз.-Росс.-Японской конф. У-Ка, ВКГТУ, 24-25 июня 2008 с. 459-468.
11. Сейлханов Е.М., Квеглис Л.И., Веригин А.А., Паничкин Ю.В., Тажибаева Г.Б. «Механические эффекты в двухслойных образцах никелид титана-нержавеющая сталь». «Роль университетов в создании инновационной экономики». В сб. материалов Межд. научно-практической конференции. У-Ка, ВКГТУ, 25-26 сентября 2008г. т 2, с. 254-256.
12. Тажибаева Г.Б., Квеглис Л.И., Абылкалыкова Р.Б., Носков Ф.М., Гасниченко Е.А. «Рентгеноструктурное исследование тройных сплавов Ni-Ti-Al (Ni₃AlTi)». В сб. материалов Межд. научно-практ. конф. У-Ка, ВКГТУ, 25-26 сентября 2008г. т 2, с. 277-279.
13. Квеглис Л.И., Тажибаева Г.Б., Карашанов Д.С. «Исследование структуры образцов никелида титана, применяемых в медицине». В сб. материалов Межд. научно-практ. конф. У-Ка, ВКГТУ, 25-26 сентября 2008г. т 2, с. 473-475.
14. Абылкалыкова Р.Б., Тажибаева Г.Б., Квеглис Л.И. «Структурообразование в нанокристаллических пленках и межзеренных границах в сплавах на основе железа, кобальта и никеля». В сб. тезисов IV Межд. школы-семинар «Высокотемпературный синтез новых перспективных наноматериалов», АлтГТУ «СВС-2008», Барнаул с.62-64.
15. Тажибаева Г.Б., Абылкалыкова Р.Б., Квеглис Л.И., Насохова Ш.Б. «Исследование механохимических реакций в массивных и пленочных образцах системы Ni-Ti». В сб. тезисов IV Межд. школы-семинар «Высокотемпературный синтез...», АлтГТУ «СВС-2008», Барнаул с.59-62.
16. Тажибаева Г.Б., Ершов А.В., Рубцов И.Н., Казанцева В.В., Мусихин В.А. «Механохимические эффекты в материалах с эффектом памяти формы». Тезисы докладов I открытой школы-конференции стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы». Уфа, 2008, с. 151.
17. Казанцева В.В., Тажибаева Г.Б., Ершов А.В., Рубцов И.Н., Мусихин В.А. «Механохимические эффекты в материалах с эффектом памяти формы». Тезисы докладов III – Байкальской международной конференции "Магнитные материалы. Новые технологии", Иркутск, 2008, с. 133-134.
18. G.V.Tazhibaeva, L.I.Kveglis, R.V.Abylkalykova «Solid-phase synthesis in alloys on Ni-Ti basis». В сб. материалов III Международной конференции

«Фундаментальные основы механохимических технологий». Новосибирск, 27-30 мая 2009г. с.45.

19. L.I.Kveglis, R.B.Abylkalykova, N.V.Nikiforova, G.B.Tazhibaeva «Structural and magnetic transformations into Ni₃Al alloy at mechanical loading». В сб. материалов III Межд. конф. «Фундаментальные основы механохимических технологий». Новосибирск, 27-30 мая 2009г. с.140-141.

20. Абылкалыкова Р.Б., Никифорова Н.В., Тажибаева Г.Б., Квеглис Л.И., Казанцева В.В. «Моделирование сдвиговой трансформационной зоны для исследования явления ускоренной диффузии при квазистатическом одноосном растяжении сплава Ni₃Al». Труды VII Международной Российско-Казахстанско-Японской научной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов». Волгоград, 3-4 июня 2009г. с. 504-513.

21. Квеглис Л.И., Дудник Е.А., Яшин А.В., Сеница Н.В., Абылкалыкова Р.Б., Носков Ф.М., Тажибаева Г.Б. «Структурные и магнитные превращения в сплаве Ni₃Al». Труды VII Межд. Росс.-Каз.-Япон. научной конференции. Волгоград, 3-4 июня 2009г. с. 742-746.

22. Абылкалыкова Р.Б., Квеглис Л.И., Насохова Ш.Б., Тажибаева Г.Б., Носков Ф.М. «Твердофазный синтез, инициированный динамической нагрузкой в массивных образцах и пленках Ni-Ti». Труды VII Межд.Росс.-Каз.-Япон.научной конференции. Волгоград, 3-4 июня 2009 г. с. 747-756.

23. Абылкалыкова Р.Б., Тажибаева Г.Б., Уазырханова Г.К. «Исследование структурных превращений в Ni-Ti». В сб. трудов Межд. школы-семинар для магистрантов, аспирантов и молодых ученых посвященной памяти профессора Хорста Герольда «Новые технологии, материалы и инновации в производстве». У-Ка, 26-30 июня 2009г. с.99-103.

24. Квеглис Л.И., Абылкалыкова Р.Б., Тажибаева Г.Б., Садибеков А.Б. «Трансляционно-ротационный механизм массопереноса при механической обработке поверхности сплава 67КН5Б». В сб. материалов Межд. симпозиума «Наноматериалы для защиты промышленных и подземных конструкций» и XI Межд. конф. «Физика твердого тела». У-Ка, 9-12 июня 2010г. с.344-348.

25. Абылкалыкова Р.Б., Квеглис Л.И., Тажибаева Г.Б. Исследование процессов аномального быстрого массопереноса в металлических сплавах. Фундаментальные проблемы современного материаловедения. Изд-во АлГТУ, №4, 2010, с.48-51.