

На правах рукописи



ГАНЕЕВ Артур Вилевич

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СЕГРЕГАЦИЙ И КАРБИДОВ
ЖЕЛЕЗА НА ГРАНИЦАХ ЗЕРЕН И МЕХАНИЗМЫ УПРОЧЕНИЯ В
УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЯХ,
ПОЛУЧЕННЫХ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ
ДЕФОРМАЦИЕЙ КРУЧЕНИЕМ**

Специальность:

**05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (Металлургия и
материаловедение)**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Уфа – 2019

Работа выполнена в институте физики перспективных материалов ФГБОУ ВО
«Уфимский государственный авиационный технический университет»

Научный руководитель доктор физико-математических наук,
профессор,
Заслуженный деятель науки РБ и РФ
Валиев Руслан Зуфарович

Официальные оппоненты доктор физико-математических наук
Найденкин Евгений Владимирович
ФГБУН «Институт физики прочности и
материаловедения Сибирского отделения
Российской академии наук»,
заведующий лабораторией

доктор физико-математических наук,
Беляков Андрей Николаевич,
ФГАОУ ВО Белгородский
государственный национальный
исследовательский университет,
старший научный сотрудник

Ведущая организация ФГБУН Институт металлургии и
материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук, г. Москва

Защита диссертации состоится 14 мая 2019 г. в 10⁰⁰ часов на
заседании диссертационного совета Д 212.288.11 на базе ФГБОУ ВО
«Уфимский государственный авиационный технический университет» по
адресу: 450008, г. Уфа, ул. К. Маркса, 12.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО
«Уфимский государственный авиационный технический университет» и
на сайте www.ugatu.su.

Автореферат разослан « ___ » _____ 2019 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
канд. техн. наук



Е. В. Бобрук

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Исследование и разработка новых сталей с улучшенными свойствами традиционно является одной из приоритетных задач современного физического материаловедения. Применение более прочных сталей обеспечивает снижение металлоемкости изделий, агрегатов конструкций, повышает их надежность. Однако наряду с повышением прочности сталей существует необходимость сохранения достаточного уровня пластичности и вязкости. Эта проблема обычно решается за счет оптимизации легирования стали и использования оптимальных деформационно-термических обработок (ДТО).

В последние два десятилетия большой интерес вызывает новый подход повышения свойств металлических материалов за счет формирования в них ультрамелкозернистых (УМЗ) структур, используя методы интенсивной пластической деформации (ИПД) (Р.З. Валиев, А.П. Жилиев, Т. Дж. Лэнгдон, 2017 г.). К УМЗ материалам относятся поликристаллические материалы с размерами зерен менее 1 мкм и имеющие преимущественно большеугловые границы зерен. Образование таких структур возможно при достижении очень больших деформаций ($\epsilon \geq 4-6$) при относительно низких температурах ($T_{\text{ипд}} \leq 0,4 T_{\text{пл}}$) в условиях высоких приложенных давлений. К настоящему моменту разработан целый ряд методов ИПД, но наиболее популярными являются интенсивная пластическая деформация кручением под высоким давлением (КВД), равноканальное угловое прессование (РКУП), всесторонняя ковка и др. Формирование УМЗ структур в металлах и сплавах позволяет значительно повысить их прочность, а также усталость и ударную вязкость.

Однако применительно к углеродистым сталям, формирование УМЗ структуры происходит более сложно. Эволюцией структуры углеродистых сталей при ИПД занимаются многие научные группы под руководством ведущих ученых – материаловедов А.М. Глейзера М.В. Дегтярева, С.В. Добаткина, Ю. Иванисенко, Р.О. Кайбышева, R. Pippan, R. Song и многих других. Было показано, что использование методов ИПД приводит в них не только к измельчению зеренной структуры. Растворение цементита при холодной деформации, в том числе ИПД в углеродистых сталях было продемонстрировано на низкоуглеродистых сталях (Е. Астафурова, H.Abe), так и в перлитных сталях с (Ю. Иванисенко, J. Languillaume, Y. Li). С развитием прецизионных методов исследования на некоторых УМЗ сталях были выявлены различные наноструктурные особенности: выделение дисперсных частиц вторых фаз, появление сегрегаций легирующих элементов на границах зерен (ГЗ) (X. Sauvage, D. Raabe).

Данные наноструктурные элементы могут оказывать значительное влияние на свойства сталей. Однако их наблюдение и исследование требует комплексного использования прецизионных методов структурного анализа, таких как дифракция обратно рассеянных электронов (ДОРЭ), автоматизированное фазовое кристаллографическое картирование (АФКК) в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ), атомная пространственная томография (АПТ), которые активно развиваются в последние годы.

Комплексное использование прецизионных методов исследования структуры позволяет определить основные микроструктурные параметры (распределение зерен по размерам, спектр разориентировок, границы зерен, фазовые превращения и изменение локального фазового состава, морфология и распределение выделений дисперсных фаз, плотность дислокаций, кристаллографическая текстура и др.) углеродистых сталей и наметить пути достижения высокопрочного состояния.

На момент постановки задачи в научной литературе отсутствовала информация о комплексном анализе влияния особенностей микроструктуры, в частности структуры границ зерен, в УМЗ углеродистых сталях, на их механические свойства. Поэтому для работы были выбраны Армко-железо, как модельный материал, и низколегированные углеродистые стали 10 и 45, которые широко используются в промышленности.

Целью настоящей работы является установление закономерностей формирования сегрегаций и карбидов железа на границах зерен и определение механизмов упрочнения ультрамелкозернистых углеродистых сталей, полученных с использованием интенсивной пластической деформации.

Для достижения поставленной цели ставились следующие задачи:

1. Сформировать ультрамелкозернистую структуру в Армко-железе и углеродистых сталях 10 и 45 с различными наноразмерными особенностями, используя сочетание термической обработки (ТО) и интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением (КВД).

2. Провести качественный и количественный анализ структуры изучаемых УМЗ сталей в зависимости от режимов ТО и КВД, а так же от содержания углерода в них, используя современные методы анализа структуры.

3. Получить данные о прочности и пластичности, а также определить температурный диапазон стабильности УМЗ структуры в Армко-железе и углеродистых сталях 10 и 45, полученных сочетанием режимов ТО и КВД.

4. На основе экспериментальных данных дать количественную оценку вкладов различных структурных составляющих в высокопрочное состояние в ультрамелкозернистых образцах железа и углеродистых сталях.

Научная новизна заключается в том, что в работе **впервые**:

1. Методом атомной пространственной томографии (АПТ) дана количественная оценка сегрегациям углерода на границах зерен в ультрамелкозернистых состояниях Армко-железа, в сталях 10 и 45, полученных сочетанием ТО и КВД в интервале 20–450 °С. Показано что концентрация атомов углерода на границах зерен (ГЗ) достигает 3 ат. % и не зависит от температуры деформации и состава исследуемых сталей.

2. Используя АПТ анализ границ зерен, в УМЗ углеродистых сталях 10 и 45 обнаружены наноразмерные неравновесные карбиды железа размером ~ 4 нм, химический состав которых определяется условиями КВД обработки.

3. Методом автоматического фазового кристаллографического картирования установлено, что наноразмерные карбиды на границах зерен оказывают значительное влияние на стабильность размера и морфологию зерен в УМЗ углеродистых сталях, полученных КВД при 350 °С.

4. Обнаруженные наноструктурные особенности вносят наряду с ультрамелким размером зерен значительный вклад в реализацию высокопрочного состояния в сталях. При этом предел прочности в УМЗ стали 45 достигает 2650 МПа. Даны количественные оценки вкладов различных механизмов упрочнения в высокопрочное состояние углеродистых сталей.

Теоретическая и практическая значимость работы

Получены закономерности взаимодействия углерода с границами зерен вуглеродистых сталях при интенсивной пластической деформации. Определено влияние температуры деформации и концентрации углерода в стали на формирование особенностей ультрамелкозернистой структуры и ее влияние на механические свойства.

Полученные результаты могут быть использованы для разработки научных принципов повышения прочностных свойств в углеродистых сталях путем эффективного измельчения зеренной структуры, управления фазовым составом и распределением сегрегаций.

Положения, выносимые на защиту

1. Экспериментальное наблюдение сегрегаций углерода на границах зерен в ультрамелкозернистых (УМЗ) углеродистых сталях, полученных интенсивной пластической деформацией кручением под высоким давлением при комнатной температуре, а также обнаружение карбидов железа размером ~ 4нм выделяемых по границам зерен при повышенной температуре – 350 °С ($0,2T_{пл}$) и температурная зависимость их состава.

2. Механизм образования сегрегаций углерода в УМЗ углеродистых сталях, полученных КВД при комнатной температуре, который связан с деформационно-активируемым перемещением вакансий.

3. Стабилизация структуры углеродистых сталей сегрегациями и наноразмерными карбидами железа на границах зерен, ведущими к формированию УМЗ состояния, где размер и морфология зерен зависит от концентрации углерода в стали.

4. Оценка вкладов в формирование высокопрочного состояния углеродистой стали 45, различных механизмов упрочнения, выполненных на основе данных прецизионного структурного анализа.

Достоверность и надежность полученных результатов

Интерпретация результатов механических испытаний проводилась на основе известных теоретических представлений и опиралась на детальный анализ особенностей микроструктуры фазового состава сталей, для выявления которых были использованы самые современные методы исследований. Достоверность полученных результатов подтверждается их обсуждением на российских и международных научных конференциях, в том числе на Международном симпозиуме «*Bulk nanostructured materials: from fundamentals to innovations*», г. Уфа, (2009, 2011, 2013, 2015); Международной конференции с элементами научной школы для молодежи, г. Белгород (2009, 2011); XXI Уральской школе металлоспециалистов-

термистов, г. Магнитогорск, (2012); Петербургских чтениях по проблемам прочности, г. Санкт-Петербург (2016); Международной конференции «Nanomaterials by Severe Plastic Deformation», Метц, Франция, 2014; Международной конференции «NANO 2014», г. Москва, Россия (2014); Международном семинаре «ATBNM» г. Мюнстер, Германия (2012); Международной конференции «*Integrular and Interphase Boundaries in Materials (iib-2016)*», г. Москва, Россия (2016); VII Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», г. Москва, Россия (2017); 3-м Байкальском материаловедческом форуме, г. Улан-Удэ, Россия (2018). Основные результаты опубликованы в реферируемых научных журналах, входящих в перечень журналов, рекомендованных ВАК и международные базы цитирования.

Личный вклад соискателя

Исследования, с использованием уникального оборудования, проводили при непосредственном участии автора. Автор лично принимал участие в постановке задач исследований, получал, обсуждал и интерпретировал экспериментальные результаты, участвовал в подготовке и написании статей. Автор признателен сотрудникам Института физики перспективных материалов ФГБОУ ВО «УГАТУ», где была выполнена большая часть данной работы, НОЦ «Наноструктурные материалы» (г. Белгород), группе материаловедения Университета г. Руана (Франция), Институту нанотехнологий технологического института г. Карлсруэ (Германия) за предоставленную возможность проведения исследований на современном оборудовании, д.ф.-м.н., профессору Р.К. Исламгалиеву за научные консультации по диссертационной работе.

Работа проводилась в рамках выполнения проектов финансируемых РФФИ (Гранты №09-08-91332-ННИО_а, №11-08-91330-ННИО_а, 18-08-00340_а), программ Министерства науки и высшего образования Российской федерации в рамках реализации проекта № 16.2061.2017/4.6.

Публикации Основное содержание диссертации отражено в 12-ти научных статьях, в том числе 10 публикаций в журналах, входящих в перечень ВАК. 2 статьи в сборниках конференций.

Структура и объем диссертации. Содержание диссертационной работы изложено в 5 главах на 170 страницах, содержит 82 рисунка, 13 таблиц и список из 209 цитируемых источников

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В ведении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, научная и практическая значимость, приводятся основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена литературному обзору данных по формированию ультрамелкозернистых (УМЗ) состояний в чистом железе и углеродистых сталей. Рассмотрены методы получения УМЗ структуры в металлических материалах, а также закономерности структурных изменений в углеродистых сталях, в процессе интенсивной пластической деформации при различных температурах. Проанализированы современные метода анализа структуры, включая оценку их пределов по

максимальному разрешению и объему получаемой информации. Показаны достоинства и недостатки наиболее перспективных методов визуализации микроструктуры таких как: ДОРЭ; АФКК, АПТ. Проведен анализ публикаций с использованием данных методов. Особое внимание обращено на влияние зернограницных сегрегаций и выделений дисперсных карбидов на механические свойства углеродистых сталей.

Обобщены данные по влиянию структурных характеристик на механизмы упрочнения углеродистых сталей. На основании проведенного анализа литературы была поставлены задачи диссертационного исследования.

Во второй главе описываются объекты исследования. Приведены основные методики анализа структуры и механических свойств полученных УМЗ состояний. В качестве объектов исследования были выбраны Армко-железо, низкоуглеродистая сталь 10, среднеуглеродистая сталь 45, в основном отличающиеся содержанием углерода (Таблица 1).

Таблица 1 – Состав исследуемых материалов

Материал	<i>Fe</i>	<i>C</i>	<i>Mn</i>	<i>Si</i>	<i>Ni</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cu</i>
Армко-железо	основа	0,025	0,035	0,05	-	0,015	0,025	0,05
Сталь 10		0,1	0,35	0,17	0,2	0,015	0,02	0,05
Сталь 45		0,44	0,65	0,18		0,01	0,006	0,05

Для каждой стали были использованы соответствующие предварительные термические обработки (ТО). Армко-железо, со структурой характеризующейся равноосными зёрнами со средним размером 36 мкм, использовали в состоянии поставки. Качественную углеродистую сталь 10 нагревали до 910 °С и выдерживали в течение 1 часа, затем закаливали в воду. Сформированная ТО структура стали 10 с средним размером зёрен 12±3 мкм, состояла из пересыщенного твёрдого раствора углерода в феррите и цементита в виде пластинчатых выделений. Для стали 45 были выбраны следующие ТО: сфероидизирующий отжиг, патентирование и закалка на мартенсит с последующим низким отпуском. УМЗ структуру в исследуемых материалах сформировали методом КВД, при давлении 6 ГПа и числе оборотов, равным 10. Образцы в форме дисков диаметром 20 мм, после КВД имели конечную толщину 1,2 мм. Температура КВД варьировалась от 20 до 450 °С.

Часть образцов после КВД отжигали на воздухе в интервале температур 300–450 °С с выдержкой от 15 мин до 5 часов.

Особенности структуры УМЗ состояний сталей анализировали с помощью современных методов исследования структуры на сканирующих электронных микроскопах (СЭМ) в том числе анализируя ДОРЭ. Размеры структурных элементов и фазовый состав вторых фаз исследовали с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) включая сканирующую просвечивающую электронную микроскопию (СПЭМ) и АФКК. Анализ границ зёрен (ГЗ) проводили методом АПТ.

Прочностные свойства оценивали методом микротвёрдости и механических испытаний на растяжение плоских образцов.

В третьей главе на основе анализа процессов рекристаллизации УМЗ железа методом дифференциальной сканирующей калориметрией были выбраны температуры КВД исходя из представлений, что 350 °С это температура начала, а 450 °С – окончания рекристаллизации.

Таблица 2 – Обобщенные параметры структуры Армко-железа после КВД

Метод анализа	КВД 20 °С		КВД 350 °С		КВД 450 °С		
	средний размер зерен / субзерен / коэфф. формы						
ДОРЭ	длина	300±25нм	2	–		600±50	1
	ширина	180±25нм		–		600±50	
ПЭМ	длина	300±25нм	3	500±25нм	1,5	600±22	1
	ширина	70±15нм		300±30нм		580±20	
АФКК	длина	–		260±20 нм	2	–	
	ширина	–		120±10 нм		–	
РСА, размер ОКР		114±5нм		300±22 нм		580±30 нм	

Из таблицы 2 видно, что с увеличением температуры деформации увеличивается средний размер зерен, при одновременном уменьшении анизотропии зеренной структуры. При низких гомологических температурах КВД уменьшается термически активированная подвижность ГЗ, что препятствует формированию равноосных зерен/субзерен. При повышении температуры КВД новые равноосные зерна непрерывно создаются за счет деформированной матрицы при установившейся деформации, процессом аналогичным динамической рекристаллизации.

Также было исследовано влияние температуры КВД на особенности

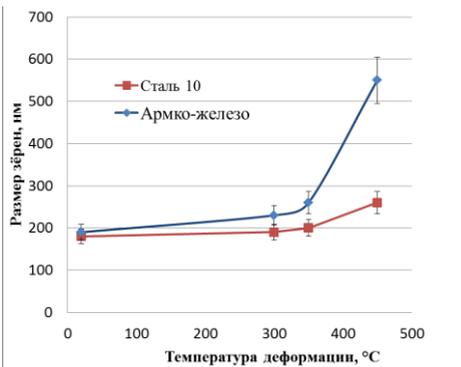


Рисунок 1 – Зависимость среднего размера зерен/субзерен Армко-железа и стали 10 от температуры КВД, ПЭМ

формирования УМЗ структуры стали 10. Исследования методом ПЭМ показали, что при КВД 20 °С формируется вытянутая вдоль направления сдвига структура. Средняя длина таких зерен / субзерен составила 400±50 нм, ширина 150±50 нм. КВД при 350 °С привело к более значительному уменьшению длины зерен. Средний размер длины зерен составил 200±10 нм. Анализ электроннограмм показал, что в стали 10 после КВД проведенной при температурах от 350 °С идентифицируются

карбиды Fe_3C . Анализ темнопольных изображений показал, что наноразмерные сферические карбиды, со средним размером около 15 нм, располагаются преимущественно на границах зерен. После КВД при 450 °С средний размер равноосных зерен составил 260±40 нм. Размер карбидов при

этом увеличился и достиг около 60 нм. Методом АФКК показано, что в поперечном сечении дисков по ГЗ и стенкам дислокаций наблюдаются выделения карбидов железа с размером 15–20 нм, выстроенных цепочками вдоль дефектов кристаллической структуры

Сравнение структуры Армко-железа и стали 10 после КВД показало, что выделение карбидов по ГЗ привело к стабилизации зеренной структуры и подавлению процессов динамического возврата (Рисунок 1). После КВД при 350 °С в стали 10 наблюдалась еще более вытянутая, вдоль направления сдвига, структура по сравнению с Армко-железом. Средняя длина зерен составила 240 ± 15 нм, ширина 60 ± 10 нм. Коэффициент формы увеличился до 4 (Рисунок 2а,б). Фазовый анализ, проведенный методом АФКК показал, что в межзеренных границах наблюдаются дисперсные выделения карбидов железа размерами не более 4–5 нм (показаны стрелками) по вытянутым вдоль направления сдвига ГЗ (Рисунок 2, в).

Пластинчатый цементит, обнаруженный в поперечном сечении, имеет неравномерную кристаллографическую структуру. Внутри пластины цементита наблюдается периодическое локальное изменение ориентации через каждые 25 нм, что свидетельствует об ее фрагментации (Рисунок 2, в).

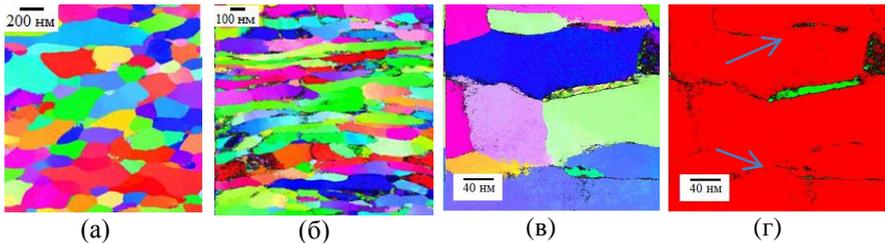


Рисунок 2 – Карта распределения ориентаций в Армко-железе и стали 10 после КВД при 350 °С, АФКК: (а) – Армко-железо; (б), (в) – сталь 10; (г) – 2-х фазная карта распределения элементов стали 10, красный цвет – α -Fe, зеленый цвет – Fe_3C

Очевидно, что роль карбидной составляющей в формировании УМЗ структуры в углеродистых сталях значительна. Для оценки влияния исходной структуры на формирование УМЗ структуры были проведены исследования на углеродистой стали 45. Было предложено несколько вариантов состояний исходной структуры: стабильное (сфероидизированное), метастабильное (патентированное) и нестабильное (мартенситное) состояния.

В закаленном состоянии сталь 45 характеризуется отсутствием способности к деформационному упрочнению и чрезвычайно низкой пластичностью. Деформация в таком состоянии при комнатной температуре практически невозможна, поэтому КВД проводили при температуре – 350 °С. Как было показано выше при этой температуре КВД происходит максимальное измельчение структуры в стали 10.

Анализ микроструктуры стали 45 в сфероидизированном состоянии показал, что после КВД растворения грубых карбидов практически не происходит. Если размер ферритной матрицы уменьшается в 13 раз, то

карбиды изменяются только в 4 раза. По-видимому, это связано с чрезмерно высокой твердостью цементита (более 800 НВ). Напротив, исходные пластины цементита в патентированном состоянии фрагментируются при КВД. Частицы карбидов железа при этом в большинстве случаев находятся по ГЗ. Микроструктура формируется равномерно и вытянутыми вдоль направления сдвига зернами, измельченными до 40 ± 10 нм (в поперечном сечении).

Исходная мартенситная структура с пластинчатой морфологией матричной фазы ускоряет фрагментацию структуры за счет большой протяженности границ мартенситного происхождения. Так как КВД проводили при повышенной гомологической температуре, то в структуре стали 45 уже успел пройти распад мартенсита.

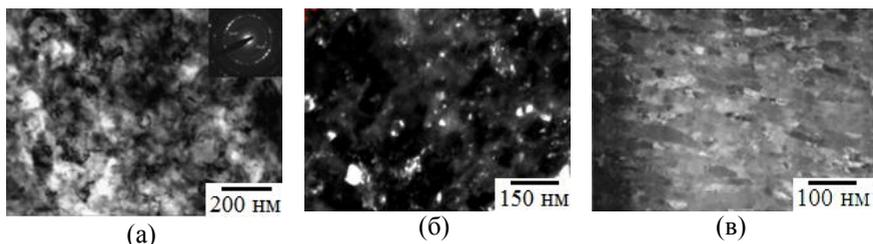


Рисунок 3 – Структура стали 45 после закалки + КВД 350 °С:
(а) – светлопольное изображение; (б) – темнопольное изображение в рефлексе цементита, ПЭМ; (в) – боковое сечение, СПЭМ

Средний размер зерен, рассчитанных в ПЭМ, составил 120 ± 20 нм. Также наблюдались дисперсные карбиды, которые располагались преимущественно по границам зерен α -фазы (Рисунок 3, а, б). Средний размер частиц карбидов железа составил 15 ± 5 нм. Анализ микроструктуры стали 45 в поперечном сечении диска после КВД, полученной методом СПЭМ, показал, что формируются вытянутые вдоль оси сдвига зерна со средней длиной 130 ± 20 нм и шириной 25 ± 10 нм, на ГЗ которых расположены карбиды железа размером около 4 нм (Рисунок 3, в).

Наибольший эффект на размер деформируемых зерен для ОЦК сталей при КВД оказало выделение наноразмерных карбидов по границам зерен. При одних и тех же условиях КВД размер зерен уменьшился при одновременном увеличении коэффициента формы с увеличением содержания углерода в стали. Эта зависимость была пропорциональна размеру карбидной фазы в исследуемом сечении к ее объемной доле. Таким образом, увеличение протяженности границ вдоль сдвига при КВД можно объяснить увеличением количества дисперсных карбидов на границах. Их количество, в свою очередь зависело от содержания углерода в стали.

В четвертой главе, методом АПТ были проанализированы ГЗ в углеродистых сталях после КВД при различных температурах.

Установлено, что в результате КВД по ГЗ ферритной матрицы в углеродистых сталях формируются сегрегации углерода. На примере стали 10, было показано, что сегрегации углерода формируются при комнатной

температуре. С увеличением температуры КВД до 350 °С по ГЗ углеродистых сталей также сформировались наноразмерные квазикарбиды железа с концентрацией углерода в 17 ± 1 ат. %. Увеличение температуры КВД до 450 °С привело к тому, что при сохранении размеров (4–7 нм) выделяемых карбидов концентрация атомов углерода повысилась до равновесного состояния в 23 ± 1 ат. %, соответствующего Fe_3C (Рисунок 4).

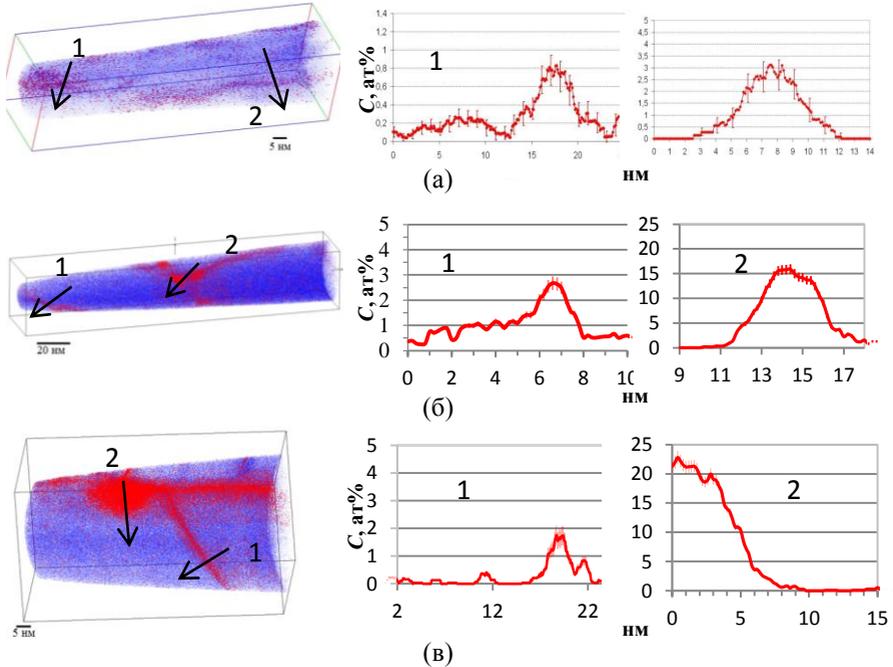


Рисунок 4 – Атомная реконструкция ГЗ в стали 10 и профили концентрации атомов углерода: (а) – КВД при 20 °С ; (б) – КВД при 350 °С, (в) – КВД при 450 °С.

Анализ профилей концентраций атомов углерода через ГЗ в изучаемых углеродистых сталях после КВД выявил, что концентрация C в границах находится в интервале 0,8–3 ат. % (Рисунок 4). Причем, как показало данное исследование, вне зависимости от температуры КВД и весового количества углерода в стали концентрация атомов углерода на ГЗ не превышала 3 ат. %. Похожие результаты наблюдались исследователями группы *D. Raabe* на перлитной стали (0,8 вес.% C) после ИПД, а также отжига при 400 °С. Это говорит о том, что предельная концентрация углерода на границах зерен не зависит от весовой концентрации C в УМЗ углеродистых сталях. При повышении температуры КВД избыток атомов углерода выделяется в виде нанокарбидов железа, которые приводят к замедлению миграций ГЗ в процессе деформации.

Основным механизмом растворения цементита при ИПД предполагается взаимодействие атомов углерода с дислокациями, вследствие высокой плотности последних на границе между ферритом и цементитом. Поскольку энергия связи атома углерода с дислокацией (0,5 eV) выше, чем у атома углерода в решетке цементита (0.4 eV) атомы углерода могут быть захвачены скользящими дислокациями. Кроме того, как показано в данном исследовании, атомы углерода выделяются на границах зерен и дислокациях в феррите.

Были рассмотрены процессы перемещения атомов углерода к границам зерен вакансиями, дислокациями, а также за счет миграции ГЗ.

Длину пробега атомов C оценивали согласно соотношению $\lambda = \sqrt{6Dt}$, где D – коэффициент диффузии, t – время. Исходя из АПТ данных по увеличению концентрации атомов C на ГЗ исследуемых сталей с известным размером зерен, можно сопоставить коэффициенты диффузии D , необходимые для обеспечения миграции атомов, способных образовать наблюдаемые сегрегации.

Коэффициент диффузии зависит от температуры и был рассчитан согласно закона Аррениуса:

$$D = D_0 e^{-E/RT} \quad (1)$$

где $D_0 = 0.020 \text{ см}^2/\text{с}$ – постоянная для углерода в феррите, $E = 0.87 \text{ эВ}$ – энергия активации, $R = 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ – универсальная газовая постоянная, T – температура. Соответственно коэффициент диффузии углерода в феррите в процессе КВД при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ равен $D_c \sim 5 \cdot 10^{-21} \text{ м}^2/\text{с}$; для $350 \text{ }^\circ\text{C}$ – $1 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$, для $450 \text{ }^\circ\text{C}$ – $1 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$.

Соответственно, длина свободного пробега атомов углерода по этим значениям равна $\sim 10 \text{ нм}$ для $20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\sim 130 \text{ мкм}$ для $350 \text{ }^\circ\text{C}$ и $\sim 400 \text{ мкм}$ для $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Таким образом, образование сегрегаций углерода на ГЗ в сталях затруднено только при комнатной температуре.

Как было отмечено ранее перемещение атмосфер примесных атомов на скользящих дислокациях возможно только в том случае, если растворенные вещества могут взаимодействовать с движущимися дислокациями. При этом движение дислокаций будет не слишком быстрым. Атмосфера растворенного вещества может образовываться только в том случае если скорость дислокации медленнее, чем критическая. Среднюю (критическую) скорость v_c , над которой движущиеся дислокации перемещаются без растворенных атмосфер, определяли из выражений:

$$v_c = \frac{(3+2\sqrt{3})Ad_c}{2b^2kT}, \quad (2)$$

$$A = \frac{3Gb\Omega_c \epsilon}{\pi}, \quad (3)$$

где A – взаимодействие упругой энергии, $G = 81 \text{ ГПа}$ модуль сдвига для железа и углеродистой стали), $b = \sqrt{3} a / 2$ – величина вектора Бюргера, $\Omega_c = 9,98 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$ атомный объем углерода в Fe , $\epsilon = 0.4$ абсолютная величина изменения постоянной решетки после внедрения в октоэдрическую пору.

Среднюю скорость дислокаций v_m при КВД рассчитывали исходя из скорости деформации при сдвиге dy/dt :

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{2\pi r}{60h}, \quad (4)$$

где $r \sim 10$ мм – расстояние от центра образца, $h \sim 1$ мм толщина образца, и уравнение Орована:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \phi b \rho v_m, \quad (5)$$

где ϕ – фактор Шмида (0,5), $\rho \sim 10^{14} \text{ м}^{-2}$ плотность мобильных дислокаций.

Таблица 3. – Рассчитанные значения скорости дислокаций в зависимости от температуры КВД

Температура КВД, °C	Критическая скорость дислокаций v_c , м/с		Средняя скорость дислокаций v_m , м/с
20	$2,50 \cdot 10^{-8}$	<	$8,48 \cdot 10^{-5}$
350	2,35	>	$8,48 \cdot 10^{-4}$
450	20,3	>	$8,48 \cdot 10^{-3}$

Как видно из таблицы 3, при комнатной температуре скорость дислокаций в феррите значительно превосходит критическую, и атомы углерода не могут оседать на ядрах дислокациях. Однако, с повышением температуры критическая скорость дислокаций в среднем на 4 порядка превышает среднюю при КВД, и образование атмосфер за счет движения дислокаций при таком сценарии вполне возможно, что хорошо коррелирует с экспериментальными данными, полученными для Армко-железа. Вместе с тем, это не объясняло формирование сегрегаций по ГЗ в стали 10 после КВД при комнатной температуре (Рисунок 4 а).

В то же время, концентрация вакансий, образующихся при КВД, может значительно увеличиваться, вплоть до значений $\sim 10^{-8} - 10^{-5}$, согласно работам *E. Schafner* и *M. Zehetbauer*. Вклад плотности вакансий при оценке значения коэффициента диффузии осуществляли согласно соотношениям

$$D^{\text{КВД}} = D \left(1 + \frac{C_{\text{деф}}}{C_0} \right), \quad (6)$$

$$C_0 = \exp\left(\frac{\varepsilon_v}{kT}\right), \quad (7)$$

где D – коэффициент объемной диффузии, подсчитанный по формуле (2), $C_{\text{деф}} \sim 10^{-8} - 10^{-5}$ концентрация вакансий сформированных в процессе ИПД. C_0 – равновесная концентрация вакансий, $\varepsilon_v = 1,6$ эВ – энергия образования вакансий в феррите, k – постоянная Больцмана, T – температура.

Коэффициент диффузии углерода в железе $D^{\text{КВД}}$, с учетом вакансионного вклада при КВД составил для 20 °C $D_{20^\circ\text{C}}^{\text{КВД}} \approx 10^{-17} - 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$, что соответствует длине пробега атомов по этим значениям $\approx 0,4 - 1,5$ мкм и может обеспечивать образование зернограницных сегрегаций.

В пятой главе изложены результаты исследования механических свойств Армко-железа, стали 10 и стали 45 с УМЗ структурой. Исследована стабильность полученной УМЗ структуры и изменение механических свойств при последующих отжигах. Проведен анализ

механизмов упрочнения различных структурных характеристик и оценен их вклад в формирование высокопрочного состояния УМЗ сталей.

Для анализа стабильности УМЗ структуры образцы Армко-железа, стали 10 после КВД при различных температурах подвергали отжигу в интервале температур 100–500 °С на воздухе в течение 1 часа.

До 300 °С в Армко-железа сохраняется стабильность размера зерен. Затем начинаются процессы возврата и рекристаллизации и идет заметный рост среднего размера зерен. Стоит отметить, что при сравнении состояния КВД при 20 °С с дополнительным отжигом при 450 °С и состоянием КВД при 450 °С размер зерна во втором случае меньше, что положительно сказывается на прочности материала.

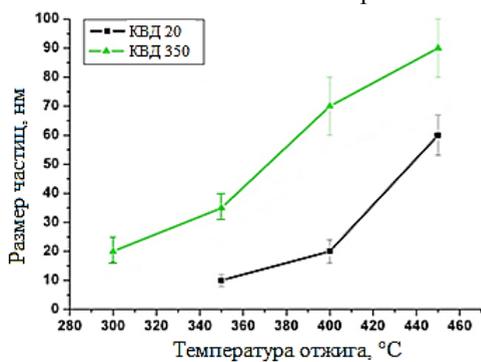


Рисунок 5 – Зависимость размера частиц Fe_3C в УМЗ стали 10 от температуры отжига

помимо рефлексов от основной матрицы $\alpha-Fe$ идентифицируются рефлексы, характерные для карбидов Fe_3C . До температуры отжига 350 °С частицы не различимы при помощи ПЭМ. Для стали 10, полученной КВД при 350 °С карбиды железа располагаются преимущественно по ГЗ, но с повышением температуры отжига росли несколько быстрее (Рисунок 5).

Влияние отжига на прочностные свойства УМЗ стали 10 неоднозначные. Следует отметить, что частицы цементита, расположенные вдоль границ зерен, будут иметь небольшой вклад в упрочнение, по сравнению с частицами внутри ферритных зерен. Дополнительный отжиг при 350 °С стали 10 после КВД при 20 °С привел увеличению пластичности, без потери прочности. С другой стороны для стали 10 после КВД при 350 °С, когда уже наноразмерные карбиды присутствуют, последующий отжиг приводит к их укрупнению и росту среднего размера зерен, что является причиной снижения прочностных свойств (Рисунок 6, а).

Механические свойства УМЗ стали 45 значительно зависят от исходного состояния структуры. Максимальные прочностные свойства достигаются при комбинированной ДТО включающей закалку и КВД при 350 °С. Впервые для стали 45 достигнуты значения предела текучести в 2390 МПа и предела прочности 2650 МПа.

Повышение содержания углерода в стали до 0,1 вес. % изменяет поведение УМЗ стали при нагреве. Проведенные исследования методами ПЭМ показали, что отжиги, проведенные после КВД, в при температурах 300–450 °С приводят к незначительному росту зерен. Анализ картин микродифракции для отожженных состояний показал, что в стали 10 после КВД при 20 °С

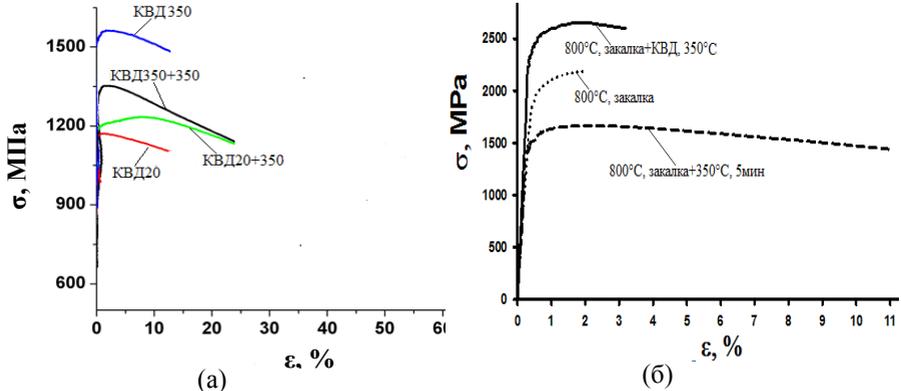


Рисунок 6. – Диаграммы напряжение-деформация: (а) – стали 10; (б) – стали 45

В результате протекающего преддеформационного отпуска происходит быстрое разупрочнение: микротвердость и предел прочности снижается почти в 2 раза (Рисунок 6, б). Основным процессом, приводящим к разупрочнению стали, является распад пересыщенного твердого раствора (мартенсита) – выделение углерода в виде дисперсных цементитных частиц. В результате КВД в стали формируется УМЗ структура типа наноккомпозит: ферритная матрица с размером зерен 120 нм и равномерно расположенными преимущественно по границам зерен дисперсными карбида железа. Для исследуемых состояний была построена эмпирическая зависимость предела текучести от размера зерна (Рисунок 7). Для всех анализируемых состояний углеродистых сталей эта

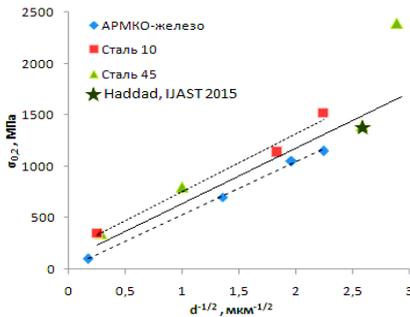


Рисунок 7 – Эмпирическая зависимость предела текучести от размера зерен исследуемых материалов после КВД:

- ◆ – Армко-железо; ■ – сталь 10;
- ▲, ★ – сталь 45

зависимость носит линейный характер. Однако для состояний после ТО на твердый раствор и последующей КВД наблюдается повышение прочностных свойств углеродистых сталей. Особенно это заметно для стали 45, подвергнутой предварительной закалке и КВД при 350 °С.

Для понимания физической природы высокопрочного состояния исследуемых УМЗ сталей был оценен вклад отдельных структурных параметров в предел текучести с использованием уравнений:

$$\sigma_{0,2} = \sigma_0 + \Delta\sigma_{ГЗ} + \Delta\sigma_{Тр} + \Delta\sigma_{Дч} + \Delta\sigma_{Д}, \quad (8)$$

$$\Delta\sigma_{ГЗ} = k_y d^{-1/2}, \quad (9)$$

$$\Delta\sigma_{Тр} = k_i \cdot c, \quad (10)$$

$$\Delta\sigma_{Дч} = 0,85M \frac{Gb}{2\pi(\lambda-\bar{D})} \Phi \ln\left(\frac{\lambda-\bar{D}}{2b}\right), \quad (11)$$

$$\Delta\sigma_{Д} = \alpha M b G \rho^{1/2}, \quad (12)$$

где $\Delta\sigma_0$ – напряжение трения решетки α -железа; $\Delta\sigma_{ГЗ}$ – зернограничное; $\Delta\sigma_{Тр}$ – твердорастворное; $\Delta\sigma_{дисп}$ – дисперсионное; $\Delta\sigma_{Д}$ – дислокационное упрочнение $k_y = 0,4$ МПа·м^{1/2} коэффициент, характеризующий вклад границ зерен в упрочнение; d – размер зерен, $k_i = 4670$ МПа/% коэффициент упрочнения феррита; c – концентрация, % (по массе), легирующего элемента; $b = 0,25$ нм минимальный вектор Бюргера дислокации; λ – среднее расстояние между центрами частиц; \bar{D} – средний размер карбидов; $\Phi = 1,25$ коэффициент, зависимый от взаимодействия дислокаций и частиц; $M = 2,75$ для α -железа; $\alpha M \approx 0,5$; ρ – плотность дислокаций.

Полученные значения приведены в таблице 4. Можно заметить, что основной вклад в прочность во всех случаях вносит зернограничное упрочнение. Для Армко-железа оно достигает 85 %. С повышением углерода в сталях его роль постепенно снижается до 83 % для стали 10 и 69 % для стали 45. Максимальное упрочнение в стали 45 достигается за счет формирования УМЗ структуры и неполного распада пересыщенного твердого раствора.

Таблица 4 – Вклады различных механизмов упрочнения в предел текучести УМЗ углеродистых сталей

Материал	Состояние	$\Delta\sigma_0 + \Delta\sigma_{Тр}$, МПа	$\Delta\sigma_{зер}$, МПа	$\Delta\sigma_{дч}$, МПа	$\Delta\sigma_{д}$, МПа	$\sigma_{0,2теор}$, МПа	$\sigma_{0,2экспер}$, МПа
Армко-железо	КВД 20 °С	16,8	1270	–	90	1376	1150
	КВД350 °С	16,8	930	–	85	1031	1100
Сталь 10	КВД 20 °С	109,8	970	–	91	1231	1170
	КВД350 °С	95,4	1303	196	90	1660	1550
	КВД450 °С	95,4	440	462	80	997	780
Сталь 45	Закалка	2119	130	–	128	2383	2000
	Закалка+ КВД 350 °С	530	1824	190	105	2640	2390
	Патент. + КВД 350 °С	102	1373	190	102	1760	1400
	Сферод. + КВД 350 °С	100	475	332	90	994	800

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

В работе выполнен анализ УМЗ структуры и свойств Армко-железа и нелегированных углеродистых сталей (Ст10 и Ст45) с использованием современных методов исследования. Комплексный анализ структуры методами дифракции обратно рассеянных электронов, сканирующей просвечивающей микроскопии и атомной пространственной томографии, позволил исследовать наноструктурные особенности УМЗ сталей и показать их влияние на механические свойства. Полученные результаты позволили сделать следующие выводы:

1. Изучены особенности формирования УМЗ структуры методом КВД в Армко-железе и углеродистой стали 10 в широком температурном интервале от 20 °С до 450 °С. Установлено, что при температуре 20 °С в изученных материалах формируется вытянутая вдоль направления сдвига УМЗ структура со средним размером 200 ± 20 нм и коэффициентом формы до 3. Начиная с температуры 350 °С КВД обработка формирует УМЗ структуру в Армко-железе со средним размером зерен 300 ± 20 нм коэффициентом формы до 2. При этом в стали 10 при этой же температуре КВД структура остается вытянутой, полностью равноосная УМЗ структура в исследуемых материалах формируется при температуре деформации 450 °С, вследствие динамической рекристаллизации.

2. Определено влияние исходного состояния (мартенситное, патентированное, сфероидизированное) углеродистой стали 45 на формирование УМЗ структуры при КВД при повышенной температуре. Показано, что грубые карбиды практически не деформируются при КВД, напротив, тонкая lamellar форма цементита или его частичное растворение в твердом растворе способствует значительному измельчению зеренной структуры стали и позволило получить высокопрочное состояние в углеродистых сталях. Так впервые в стали 45 достигнуты рекордные значения предела текучести $\sigma_{0,2} - 2390$ МПа, и предела прочности $\sigma_b - 2650$ МПа.

3. Установлено, что в результате КВД по границам зерен ферритной матрицы в углеродистых сталях формируются сегрегации углерода. На примере стали 10, в отличие от Армко-железа показано, что сегрегации углерода формируются даже при комнатной температуре. С увеличением температуры КВД до 350 °С по границам зерен углеродистых сталей так же формируются наноразмерные квазикарбиды железа с концентрацией углерода в 17 ± 1 ат %. Увеличение температуры деформации до 450 °С приводит к тому, что при сохранении размеров (4-7 нм) выделяемых карбидов повышается концентрация атомов углерода до равновесного состояния в 25 % соответствующего Fe_3C .

4. Сравнительный анализ границ зерен в зависимости от содержания углерода в Армко-железе, стали 10 и стали 45 показал, что концентрация углерода в границах зерен в углеродистых сталях после КВД практически не зависит ни от температуры деформации, ни от концентрации легирующего элемента (углерода) в стали. что при теплом КВД сегрегации углерода обнаруживаются по границам всех исследуемых материалах. Для

стали 10 и стали 45 концентрация углерода в высокоугловых границах углеродистых сталей составляет около 3 ат %.

5. Рассмотрены процессы перемещения атомов углерода к границам зерен вакансиями, дислокациями, а также за счет миграции ГЗ. Рассчитано, что наиболее значимый вклад в формирование сегрегаций при комнатной температуре вносит вакансионный механизм. Повышение температуры КВД до 350 °С активизирует дислокационный механизм. Дальнейшее повышение температуры КВД до 450 °С активизирует и процессы накопления примесных атомов за счет миграции ГЗ.

6. Исследование влияния дополнительных отжигов на УМЗ состояние Армко-железа и углеродистых сталей показал, что после отжига 300 °С наблюдается снижение твердости. В то время как в УМЗ стали 10 высокопрочное состояние сохраняется вплоть до 350–400 °С за счет выделения дисперсных карбидов по границам зерен. На примере стали 45 с УМЗ структурой, полученной ИПД, продемонстрировано значительно более высокие значения прочности и термической стабильности, чем в закаленных образцах с мартенситной структурой

7. Анализ вкладов параметров структуры на механическое поведение УМЗ углеродистых сталей показал, что основным механизмом упрочнения является зернограничное, достигающее доли в 85 % от расчетного значения суммы различных механизмов упрочнения. Максимальные прочностные свойства УМЗ углеродистых сталей достигаются комбинированными методами, включающим в себя термическую обработку на твердый раствор с последующим КВД при температуре 350 °С.

Публикации по теме диссертации, входящие в список ВАК

1. Клевцов Г.В. Прочность и механизм разрушения нелегированной среднеуглеродистой стали с ультрамелкозернистой структурой при однократных видах нагружения / Г.В. Клевцов, Р.З. Валиев, Н.А. Клевцова, И.Н. Пигалева, Е.Д. Мерсон, М.Л. Линдеров, **А.В. Ганеев** // Физика металлов и металловедение.– 2018.– Т. 119, № 10.– С. 1061-1069.

2. Karavaeva M.V. Superior strength of carbon steel with an ultrafine-grained microstructure and its enhanced thermal stability / M.V. Karavaeva, S.K. Kiseleva, **A.V. Ganeev**, E.O. Protasova, R.Z. Valiev, M.M. Ganiev, L.A. Simonova // Journal of Materials Science. – 2015. – Т. 50, № 20. – P. 6730-6738. (IF = 2.993)

3. **Ganeev A.V.** On the nature of high-strength state of carbon steel produced by severe plastic deformation / A.V. Ganeev, M.V. Karavaeva, R.Z. Valiev, X. Sauvage, E. Courtois-Manara, Y. Ivanisenko // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.– 2014– Vol. 63 (1). – 012128.

4. Karavaeva M.V. Microstructure, properties, and failure characteristics of medium-carbon steel subjected to severe plastic deformation/Karavaeva M.V., Kiseleva S.K., Abramova M.M., **Ganeev A.V.**, Valiev R.Z. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2014. – Vol. 63 (1). – 012056.

5. Валиев Р.З Конструктивная прочность и коррозионная стойкость наноструктурированной стали 10 / Р.З. Валиев, Г.В. Клевцов, Н.А. Клевцова, В.М. Кушнарченко, **А.В. Ганеев** // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия.– 2014.– Т. 57, № 6. – С. 66-70.

6. Ning J.-L. Tensile properties and work hardening behaviors of ultrafine grained carbon steel and pure iron processed by warm high pressure torsion/ J.-L. Ning, E. Courtois-Manara, L. Kurmanaeva, C. Kübel, Y. Ivanisenko, **A.V. Ganeev**, R.Z. Valiev // Materials Science and Engineering: A. –2013.– Т. 581.– С. 8-15. (IF=3,14)

7. Караваева М.В. Микроструктура и механические свойства среднеуглеродистой стали, подвергнутой интенсивной пластической деформации / М.В. Караваева, С.К. Нуриева, Н.Г. Зарипов, **А.В. Ганеев**, Р.З. Валиев // Металловедение и термическая обработка металлов.– 2012.– № 4 (682). – С. 3-7. (IF=0,362)

8. Sauvage X. Grain boundary segregation in ufg alloys processed by severe plastic deformation / X. Sauvage, **A. Ganeev**, N. Enikeev, M. Murashkin, R.Valiev, Y. Ivanisenko // Advanced Engineering Materials.– 2012.– Т. 14, № 11.– Р. 968-974. (IF=2,576)

9. Valiev R.Z. Superstrength of nanostructured metals and alloys produced by severe plastic deformation/ R.Z. Valiev, M.Y. Murashkin, **A.V. Ganeev**, N.A. Enikeev // The Physics of Metals and Metallography.– 2012.– Т. 113. № 13. – Р. 1193-1201. (IF=0,79)

10. **Ганеев А.В.** Исследование наноструктурного состояния в стали 10, подвергнутой интенсивной пластической деформации кручением / А.В.Ганеев, Е.А. Корнеева, Р.З. Валиев // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Математика. Физика. – 2012. – Т. 29.– № 23 (142). – С. 110-116.

Статьи в сборниках конференций

11. **Ganeev A.V.** The grain-boundary precipitates in ultrafine-grained carbon steels produced by hpt / A.V. Ganeev, M.V.Karavaeva, X. Sauvage, Yu. Ivanisenko, R.Z. Valiev // В книге: XV international conference on intergranular and interphase boundaries in materials (iib-2016).– 2016.– С. 28.

12. **Ганеев А. В.** Влияние исходного мартенсита на структуру и свойства в сталях, полученных интенсивной пластической деформацией / А.В. Ганеев, М.В. Караваева, Р.К. Исламгалиев, Р.З. Валиев // Труды конференции XXII Петербургские чтения по проблемам прочности. – 2016.– С. 176-179.

Соискатель

А.В. Ганеев