

Рис. 4. Залежність d від A за циклічного навантаження сталі 45

Висновки. На підставі отриманих результатів визначаємо напрямок розроблення пропозицій щодо підвищення тріщиностійкості металу залізничних осей – формування у приповерхневому шарі металу структур, для яких спостерігаються низькі значення величини приросту дефектів кристалічної будови за циклічного навантаження. Окрім того, результати дослідження можуть бути використані під час оцінювання ресурсу експлуатації осі.

1. Вакуленко І.А., Перков О.Н. Влияние морфологии и дисперсности цементита на усталостную прочность углеродистых сталей // *Металлы (РАН)*. – 2008. – № 3. – С. 52–55.
2. Вакуленко І.А., Перков О.Н., Раздобреев В.Г. О механизме влияния размера зерна феррита на усталостную прочность углеродистой стали // *Металлы (РАН)*. – 2008. – № 3. – С. 56–59.
3. Фридман Я.Б., Гордеева Т.А., Зайцев А.М. *Строение и анализ изломов металлов*. – М.: ГНТИ, 1960. – 128 с.
4. Ботвина Л.Р., Маслов Л.И., Гуревич С.Е. К вопросу о природе разрыва кривых усталости. – В кн.: *Усталость и вязкость разрушения металлов*. – М.: Наука, 1974. – С. 162–170.
5. Троценко В.Т. *Усталость и неупругость металлов*. – К.: Наукова думка, 1971. – 268 с.
6. Вакуленко І.А., Большаков В.И. *Морфология структуры и деформационное упрочнение стали*. – Д.: Маковецький, 2008. – 196 с.
7. Бабич В.К., Гуль Ю.П., Долженков И.Е. *Деформационное старение стали*. – М.: Металлургия, 197. – 320 с.

УДК. 669.14.018.025

З.А. Дурягіна, Н.В. Щербовських
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра інженерного матеріалознавства та прикладної фізики

РОЛЬ ПОВЕРХНЕВИХ ЯВИЩ ПІД ЧАС ФОРМУВАННЯ ГРАДІЄНТНИХ СТРУКТУР

© Дурягіна З.А., Щербовських Н.В., 2009

Проаналізовано роль поверхневих явищ під час формування градієнтних структур на прикладі корозійнотривкої сталі аустенітного класу 12X18H10T.

Was lead the literature and analyses the role of surface phenomenon at forming of gradient structures.

Постановка проблеми. Для тривалої експлуатації деталей теплоенергетичного обладнання необхідно забезпечити оптимальний структурно-фазовий та енергетичний стан поверхневих шарів. Відомо, що поверхня металовиробів складається з різноорієнтованих зерен, що характеризуються

різною ієрархією дефектів будови (вакансії, дислокації, дисклінації), утворенням різноманітних вторинних фаз тощо. Це спричиняє неоднорідність будови поверхні та відповідно різні поверхневі властивості окремих її ділянок. Тому доцільно вивчити роль поверхневих явищ як на стадії формування градієнтних структур під час лазерного легування, так і на стадії експлуатації готових металовиробів.

Мета дослідження – підвищення тривалої експлуатації деталей теплоенергетичного обладнання шляхом утворення оптимального структурно-фазового та енергетичного стану поверхневих шарів встановленням впливу поверхневих явищ під час формування градієнтних структур на прикладі корозійнотривкої сталі аустенітного класу марки 12X18H10T.

Викладення матеріалу дослідження. Формування градієнтних структур поверхневих шарів сталі 12X18H10T здійснюється лазерним легуванням ніобієм.

Вільна енергія поверхні металу залежить від кристалографічної орієнтації зерен. Повна поверхнева енергія кристала складається з суми поверхневих енергій усіх його граней. Поверхневий натяг на поверхні розділу мало залежить від взаємної орієнтації сусідніх кристалів, а більше – від щільності упакування атомів об'єму. Тому форма зерен – результат одночасної дії поверхневого натягу із термодинамічними умовами стабілізації параметрів структури. У процесі утворення нових фаз форма їх зерен повинна забезпечувати мінімальну сумарну вільну енергію поверхні розділу [1].

У сучасних концепціях поверхня розглядається не як різка перервність континууму, а як особливий перехідний шар на границі поділу двох фаз (тверде тіло–газ, тверде тіло–рідина тощо). Фізико-хімічні властивості цього шару істотно відрізняються від властивостей об'єму металу, що пояснюється надлишковою потенціальною енергією зовнішніх атомів. Основною характеристикою поверхні є поверхнева енергія – відношення надлишку енергії поверхневого шару до одиниці площі поверхні. Поверхнева енергія металу пропорційна до його загальної поверхні. Під час випробувань на тертя утворюються продукти зношування, що призводить до збільшення поверхні без зміни об'єму металу. Це повинно супроводжуватись зростанням рівня поверхневої енергії і на цей процес повинна бути витрачена певна робота. Робота тертя повністю витрачається на утворення нових поверхонь розділу лише за умов, коли процес розкриття нових поверхонь відбувається пружно. Вона становить незначну частину від усієї енергії, що витрачена, і тому її вимірювання без ускладнень можливе лише для ідеально крихких тіл, яких в природі не існує [2–4]. Всі тверді тіла можна умовно поділити на дві групи: крихкі та пластичні. За абразивного зношування крихких тіл робота тертя витрачається на пружні деформації, на виділення теплоти і на утворення нових поверхонь. За абразивного зношування пластичних тіл (до яких належать метали) робота тертя витрачається на пружні та пластичні деформації, на теплоту і на утворення нових поверхонь. Під час переходу від пластичних тіл до крихких значення роботи утворення нових поверхонь істотно збільшується. Саме тому питання експериментального вимірювання рівня поверхневої енергії для крихких тіл розроблені набагато краще, ніж для пластичних.

Багато дослідників намагались пов'язати поверхневу енергію металів з питомою роботою тертя за абразивного зношування. Аналіз цього питання показав, що між поверхневою енергією та роботою тертя існує зв'язок:

$$\gamma = \frac{U}{const}, \quad (1)$$

де γ – поверхнева енергія; U – питома робота тертя.

Вираз (1) вказує на можливість використання абразивного зношування як методу визначення поверхневої енергії металів. Однак це питання потребує подальшого вивчення і відповідного обґрунтування.

Відомо, що абразивна зносотривкість – це характеристика руйнування металу. Руйнуванню металу, зазвичай, передують пружно-пластична деформація. Тому вихідною характеристикою

абразивної зносостійкості, як і будь-якої іншої механічної характеристики, є діаграма деформування (рис. 1), яка пов'язує напруження (σ) та деформації (ϵ), що досягаються під дією цих напружень. Внаслідок дефектності будови сталей на процес пластичної деформації витрачається значна частина зовнішньої енергії. Тому пластична деформація призводить до релаксації внутрішніх напружень. Деформування відбувається за кривою ОВ (рис. 1), а максимальне навантаження, яке витримує сталь, знижується до рівня границі міцності.

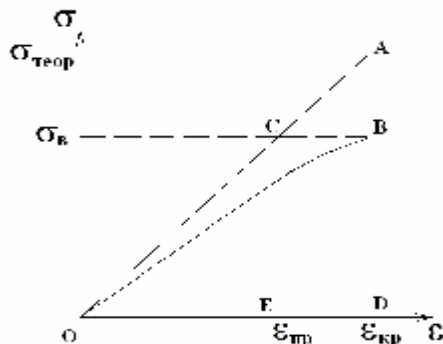


Рис. 1. Діаграма деформування металу за абразивного зношування:

$\sigma_{теор}$ – теоретична міцність; $\sigma_{в}$ – границя міцності;
 $\epsilon_{пр}$ – пружна деформація; $\epsilon_{кр}$ – критична деформація [5]

Фактична енергія $U_{в}$, що витрачається на абразивне зношування, дорівнює площі ОСВД, яка, своєю чергою, є різницею площ ОАД – АСВ, тобто

$$U_{в} = U_{теор} - U_{рел}, \quad (2)$$

де $U_{рел}$ – енергія релаксації.

Для визначення поверхневої енергії методом абразивного зношування в [2] отримано співвідношення

$$\gamma = \frac{F_{тр} \cdot L_{тр} \cdot \rho \cdot a}{0.25 \Delta G \left[1 - \left(\frac{\beta - 1}{\beta} \right)^2 \right]}. \quad (3)$$

Будова зерен у сплавах є недосконалою. Кожен атом на границі зерна має більш повну поверхневу енергію порівняно з атомом всередині зерна. Під час нагрівання сплаву до температури, достатньої для початку перебігу процесу добудови одних зерен за рахунок інших, відбувається зменшення загальної поверхневої енергії границь.

За лазерного легування з оплавленням поверхневих шарів відбувається утворення міжфазної границі розділу «поверхня твердого тіла – рідина (розплав)». Сили міжфазної та міжмолекулярної взаємодії у цей момент нерівноважні. Для нерівноважних систем переважно розглядається випадок, коли система перебуває у термодинамічній і механічній рівновазі, але не в хімічній. Це означає, що температура і тиск у кожній з фаз однакові; хімічні ж потенціали компонентів у твердій і рідкій фазах не рівні. Роботу адгезії між двома фазами 1 і 2 в загальному випадку можна подати у вигляді

$$W_A = W_{A(рівн.)} + W_{A(нерівн.)}. \quad (4)$$

Міжфазний натяг виражається в такий спосіб:

$$\sigma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - W_{A(рівн.)} - W_{A(нерівн.)}; \quad (5)$$

$$\sigma_{12} = \sigma_{(рівн.)} - \Delta\sigma_{(нерівн.)},$$

де $\sigma_{рівн.}$ – міжфазний натяг у рівноважному стані дотичних фаз; $\Delta\sigma_{нерівн.}$ – різниця поверхневих натягів компонентів.

Відмінності властивостей фаз ϵ , очевидно, першопричиною виникнення позитивного міжфазного натягу. Міжфазний натяг σ_{12} дорівнює величині $\sigma_{рівн.}$ для випадку, коли фази 1 і 2 перебувають за умов термодинамічної рівноваги під час їхнього контакту, тобто хімічні потенціали компонентів у цих фазах рівні, при цьому $\Delta\sigma_{нерівн.}$ ($W_{A(нерівн.)}$) дорівнює нулю.

За зближення властивостей фаз натяг $S_{рівн.}$ зменшується. На границі розділу міжфазний натяг зникає, $W_{A(рівн.)}$ стає рівним роботі когезії у кожній з фаз. Коли хімічні потенціали компонентів в контактуючих фазах не рівні, міжфазний натяг зменшується порівняно з $S_{рівн.}$ на величину енергії реакції хімічної взаємодії $\Delta\sigma_{нерівн.} = W_{A(нерівн.)}$ [6].

Поверхнева (міжфазна) енергія на границі розділу фаз A і B виражається формулою

$$\sigma = \int_{-\infty}^0 [E(x) - E_A] dx + \int_0^{+\infty} [E(x) - E_B] dx, \quad (6)$$

де $E(x)$ – енергія одиниці об'єму тіла на відстані x від поверхні розділу; E_A й E_B – енергія одиниці об'єму у фазах A та B .

Загальне рівняння форми поверхні розділу між двома рідкими фазами виражається таким рівнянням:

$$\sigma \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta P + gZ \cdot (\rho_1 - \rho_2), \quad (7)$$

де ΔP – різниця тисків по обидва боки викривленої поверхні; R_1 і R_2 – радіуси кривизни поверхні; Z – вертикальна координата; ρ_1 і ρ_2 – густина рідкої та газової фаз.

Поверхневий натяг існує і в твердих тілах, проте його важко виміряти. Оскільки на поверхні молекули закріплені слабше, ніж всередині тіла, – рівень ентропії молекул на поверхні вищий. Під час утворення поверхневого шару за лазерного легування виникає явище адсорбції легувальних елементів. Причому спочатку молекули адсорбуються хаотично. Характер концентраційних полів у зоні лазерного легування визначається особливостями гідродинаміки розплаву, рухом поверхні розділу фаз і способом введення домішок. Для фізичної адсорбції характерна десорбція. На початкових етапах масопереносу домішки накопичуються у приповерхневому шарі розплавленої ванни. Внаслідок вихрового руху розплаву виникає спіралеподібна форма зони легування. Причому за своїм хімічним складом вона неоднорідна. На другій стадії молекули об'єднуються, відбувається їх перерозподіл, система урівноважується. Структура трансформується: в ділянках з підвищеною кількістю легуючого елемента з'являються збіднені ділянки дугоподібної форми, які виходять на поверхню ванни. В результаті у зоні дії лазерного випромінювання утворюються багаточислові градієнтні структури. За збільшення тривалості дії високоенергетичного опромінення відбувається уодноріднення легуючих елементів. Поверхнева енергія зменшується. Внаслідок таких перетворень утворюються поверхневі шари з відмінним від вихідного стану складом. Різні ділянки цієї поверхні матимуть різні значення питомої енергії. Крім того, відбувається перерозподіл дефектів [7–9].

Ідентифікація мікродефектів пов'язана з певними методичними труднощами, оскільки характер їхнього розподілу за поверхнею та за глибиною важко оцінити металографічними та рентгеноструктурними методами. Зокрема, оцінка густини цих дефектів та характеру їх розташування у кристалічній ґратці істотно змінює рівень електрофізичних і функціональних

властивостей. Тому ми адаптували метод анігіляції позитронів, що широко використовується під час вивчення дефектів структури чистих металів для дослідження корозійнотривких сталей [10, 11]. Була запропонована модель [12], за якою за тривалістю життя позитронів можна визначити типи дефектів, що знаходяться у досліджуваному матеріалі, у той час, як за інтенсивністю спектра відбитих фотонів встановлюється концентрація цих дефектів. Середній час життя позитронів є відповідною мірою ступеня дефектності поверхні зразка. Нами встановлено, що після лазерного легування ніобієм на CO₂-лазері потужністю 1 кВт поверхня сталі 12X18H10T у вихідному стані є менш дефектна порівняно з її станом після формування бар'єрних шарів лазерним легуванням (таблиця, рис. 2).

Параметри анігіляції позитронів, визначені експериментально

Стан поверхні зразка	t_1 , пкс	t_2 , пкс	I_1 , %	I_2 , %	t_m , пкс	k^2
Вихідний	100,64±0,19	185,72±0,71	62,12±0,19	37,88±0,19	132,9	1,0171
Після лазерного легування	135±8,4	199±16	63,4±10,2	36,6±10,2	158,4	1,0319
Після корозійних випробувань	113,8±4,2	193,3±5,7	42,9±3,9	57,1±3,9	159,2	0,9972

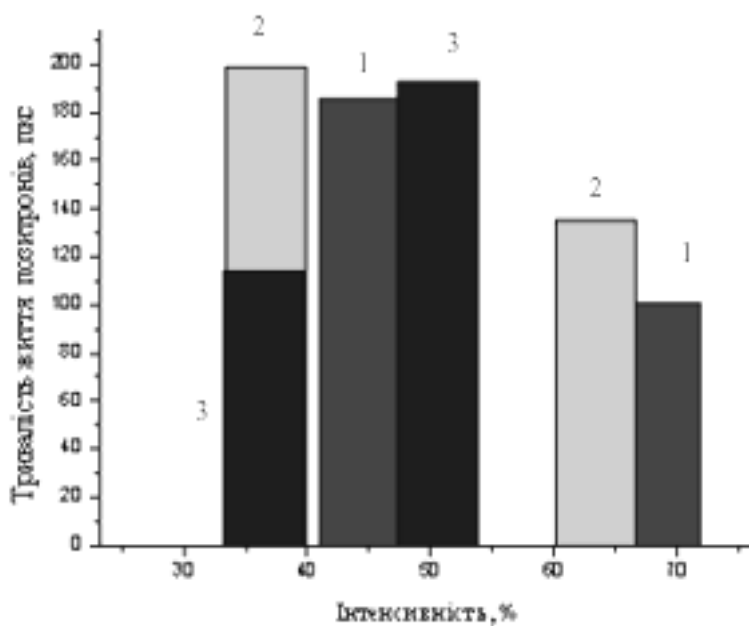


Рис. 2. Залежність тривалості часу життя позитронів (τ) від інтенсивності спектра випромінювання фотонів (I): 1 – поверхня зразка у вихідному стані; 2 – поверхня зразка після лазерного легування; 3 – поверхня зразка після корозійних випробувань

Це можна пояснити тим, що розміри дефектів першого (вакансії, дислокації) і другого роду (кластери, дисклінації), ідентифіковані після лазерного легування, більші, ніж розміри дефектів у вихідному стані.

Після проведення корозійних досліджень цих зразків у розплаві Li₁₇Pb₈₃ за температури 500°C протягом 5000 год встановлено, що кількість дефектів першого роду зменшилася, а другого – збільшилася. Загальний ступінь дефектності поверхневих шарів збільшився. Це можна пояснити схильністю сталі 12X18H10T до міжкристалітної корозії.

Дія корозійних середовищ під час експлуатації готових виробів починається з адсорбції активних елементів на поверхню твердого тіла. Адсорбційна дія середовища спричинена двома чинниками:

- фізико-хімічним станом поверхні твердого тіла;
- наявністю та дією поверхнево-активних речовин, які знижують поверхневу енергію твердого тіла (ефект Ребіндера).

Структурно-фазовий стан шарів впливає на його механічні властивості (пластичну деформацію, втомну міцність і внутрішнє тертя). Процес руйнування можна розглядати як процес утворення нових поверхонь (тріщин, розломів). Адсорбція поверхнево-активних речовин зменшує роботу, необхідну для утворення нових поверхонь, і відповідно сприяє руйнуванню.

Розрізняють зовнішній і внутрішній адсорбційні ефекти. Зовнішньою називається адсорбція поверхнево-активних речовин на поверхні твердого тіла, внаслідок чого зменшується границя міцності і коефіцієнт зміцнення. Внутрішній адсорбційний ефект виникає в результаті адсорбції поверхнево-активних речовин на поверхні дефектів всередині твердого тіла. За наявності мікротріщин внаслідок адсорбції і міграції поверхнево-активних речовин виникають високі тиски [3, 13, 14]:

$$\Delta P = \frac{2\gamma \cos \theta}{r}, \quad (8)$$

де ΔP – тиск поперек меніска; r – радіус опори; θ – кут контакту, що характеризує ступінь змочування; γ – вільна поверхнева енергія.

За повного змочування матеріалу ($\cos \theta = 1$), $\Delta P_{\max} = 2\gamma/r$ – як результат зниження міцності.

Поверхнева енергія пов'язана з мікротвердістю (9) або/та з границею міцності на розтяг (10) такими залежностями:

$$\gamma = \epsilon H^{1/2} / \mu, \quad (9)$$

де $\epsilon = 1,35; 1,10; 1,65$ для ГЦК, ГЦУ і ОЦК ґраток відповідно; H – мікротвердість; μ – коефіцієнт Пуансона.

Висновки. Для вибору оптимального режиму лазерного легування корозійнотривких сталей важливо враховувати вплив поверхневих явищ під час формування градієнтних структур. Встановлено, що дефектність поверхневих шарів можна ідентифікувати методом анігіляції позитронів, а оцінку рівня поверхневої енергії – за відповідними емпіричними залежностями, що пов'язують між собою відомі фізико-механічні характеристики.

1. Д. Мак-Лин. *Границы зерен в металлах.* – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии. – 1960. – 309 с. 2. Адамсон А. *Физическая химия поверхностей.* – М.: Мир, 1979. – 568 с. 3. Бакли Д. *Поверхностные явления при адгезии и фрикционном взаимодействии.* – М.: Машиностроение, 1986. – 360 с. 4. *Поверхностная энергия твердых металлических фаз* / Д.М. Скоров, А.И. Дашковский, В.Н. Маскалец, В.К. Хижный. – М.: Атомиздат, 1973. – 172 с. 5. Дворук В.І., Кіндрачук М.В., Герасимова О.В. *Визначення поверхневої енергії металів при абразивному зношуванні* // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2006. – Т. 7. – № 3. – С. 560–563. 6. Миссол В. *Поверхностная энергия раздела фаз в металлах.* / *Пер.с польск.* – М.: Металлургия, 1978. – 176 с. 7. Найдич Ю.В., Перевертайло В.М., Лавриненко И.А. *Поверхностные свойства расплавов и твердых тел и их использование в материаловедении.* – К.: Наук. думка, 1991. – 280 с. 8. Мелихов И.В. *Физико-химическая эволюция твердого вещества.* – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 309 с. 9. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. *Физико-химические*

основы смачивания и растекания. – М.: Химия, 1976. — 232 с. 10. Pietrzak R., Szatanik R., Jaworska A.. *The influence of magnetic field on annihilation of positrons in corroded steel St-20* // *Acta physica polonica.*, 2006. – v. **110**. – p.677 – 681. 11. Pietrzak R., Szatanik R. and Szuszkiewicz M. *Measurements of positron Lifetimes in corroded nickel* // *Acta physica polonica A.*, 1999. – v. **95** (4). – p. 647 – 651. 12. Патент № 37886 UA, B21F 21/00. Спосіб ідентифікації дефектів структурних бар'єрів на поверхні багатокomпонентних сплавів / З.А. Дурягіна, В.І. Алімов, Н.В. Щербовських, М.В. Афанасьєва. Заявл. 21.07.08. Опубл. 10.12.08 р. Бюл. № 23. 13. Васильев М.А. *Структура и динамика поверхности переходных металлов.* – К.: Наук. думка, 1988. — 248 с. 14. *Поверхностные свойства твердых тел* / Под ред. М. Грина. – М.: Мир, 1972. — 432 с.