зивную составляющую. Выявлено существенное различие в характере развития деформации в приповерхностном слое образцов в исходном состоянии и после УУО при испытаниях на сжатие и в процессе триботехнических испытаний. На кривых изнашивания образцов до и после ультразвуковой обработки наблюдаются две стадии с изменяющейся скоростью изнашивания, причем на первой стадии более интенсивно изнашивается образец без обработки, а на второй – образец с модифицированным УУО приповерхностным слоем.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гудремон Э. Специальные стали. Т. 1. – М.: Металлургия, 1966. – 344 с.
2. Клушанцев Б.В. Щековые дробилки. Сб. Оборудование для промышленности строительных материалов «Сер. П». – М.: ЦНИИТЭ строймаш, 1972. – 44 с.
3. Коршунов Л. Г. // ФММ. 1992. № 8. С. 3 – 21.
4. Коршунов Л.Г., Черненко Н.Л. // Трение и износ. 1984. Т. 5. № 1. С. 106 – 112.
5. Сильман Г.И. // МиТОМ. 2006. № 1. С. 3 – 7.
6. Иванов Ю.Ф., Алешина Е.А., Колубаев Е.А. и др. // Физическая мезомеханика. 2006. Т. 9. № 6. С. 83 – 90.
7. Колубаев Е.А., Колубаев А.В., Сизова О.В. и др. // Физическая мезомеханика. 2005. Т. 8. № 4. С. 49 – 57.
8. Клименов В.А., Иванов Ю.Ф., Перевалова О.Б. и др. // Физика и химия обработки материалов. 2001. № 1. С. 90 – 97.

© 2013 г. *С.В. Панин, М.А. Полтаранин, Ю.И. Почивалов, Б.Б. Овечкин, В.Е. Панин*

Поступила 29 декабря 2012 г.

УДК 669.046:621.7.011

Т.Н. Плужникова, В.А. Федоров, С.А. Сидоров, А.В. Яковлев

Тамбовский государственный университет им. Г.Д. Державина

ВЛИЯНИЕ АГРЕССИВНЫХ СРЕД НА ДЕФОРМАЦИЮ АМОРФНЫХ И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ, ОБУСЛОВЛЕННУЮ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА*

Аннотация. Исследовано влияние агрессивных сред (растворов NACE и H_2SO_4) на ход зависимости σ – ε сплавов при деформации и одновременном пропускании импульсов электрического тока, сопровождающимся кратковременным сбросом механического напряжения. Установлены зависимости сброса механического напряжения в исследуемых материалах от плотности импульсного электрического тока. Исследовано структурно-морфологическое состояние поверхности сплавов после воздействия агрессивных сред различной концентрации.

Ключевые слова: деформация сплавов, аморфный металлический сплав, нанокристаллический металлический сплав, агрессивные среды, импульсный электрический ток, питтинговая коррозия.

THE INFLUENCE OF AGGRESSIVE MEDIA ON THE DEFORMATION OF AMORPHOUS AND NANOCRYSTALLINE ALLOYS FROM EXPOSURE TO PULSED ELECTRIC CURRENT

Abstract. The effect of aggressive media (solution NACE and H_2SO_4) on the dependence σ – ε, obtained by simultaneous transmission of electric current pulses accompanied by short discharge stress is investigated. The dependence of stress relief in the materials on the density of the pulsed electric current is established. The structural and morphological state of the alloy surface after exposure to corrosive media with different concentrations is investigated.

Keywords: deformation of alloy, amorphous alloy, nanocrystalline alloy, aggressive media, to pulsed electric current, pitting corrosion.

Расширение спектра применения аморфных и нанокристаллических сплавов ставит задачи по исследованию структуры и свойств этих материалов после различного рода воздействий: это могут быть как стационарные, так и нестационарные тепловые поля, импульсные и статические электрические и магнитные поля, а также различные среды, ведущие к окислению и коррозии. Вследствие этого представляют интерес исследования, связанные с совместным влиянием нескольких факторов на изменение свойств аморфных и нанокристаллических металлических сплавов.

Цель работы состоит в исследовании развития деформации аморфных и нанокристаллических металлических сплавов при воздействии импульсного электрического тока после выдержки в агрессивных средах.[1]

Экспериментальным материалом служили аморфные металлические сплавы на основе кобальта

* Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (проект № 12-01-00638) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 – 2013 гг.» (проект № 14.B37.21.1161).

[1] Часть исследований выполнена на оборудовании ЦКП «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» Белгородского государственного национального исследовательского университета.

(АМАГ-172, АМАГ-180) и нанокристаллический сплав на основе железа (АМАГ-200), полученные методом спиннингования. Размеры образцов 40,0×3,5×0,02 мм. В качестве агрессивных сред использовали растворы NACE + 100 мг/л H_2S и NACE + 400 мг/л H_2S, а также 20 %-ый раствор серной кислоты (NACE – среда, используемая американскими коррозионистами-технологами, следующего состава: 5 г/л NaCl, 0,25 мг/л CH_3COOH). Выдержка образцов в среде NACE составляла 24 ч, в растворах серной кислоты – 40 мин. Одноосное растяжение образцов производили на электромеханической машине для статических испытаний Instron-5565 при одновременном воздействии импульсного электрического тока длительностью $\tau = 5$ мс и плотностью тока $j = 10^8 \div 10^9$ А/м^2. Элементный состав и морфологию поверхности образцов исследовали на растровом электронном микроскопе Quanta 600 FEG и на атомно-силовом микроскопе Ntegra Aura. Фазовый состав определяли рентгенографическими методами с использованием рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA.

Деформация аморфных и нанокристаллических сплавов с одновременным пропусканием импульсного электрического тока на диаграммах нагружения сопровождается явлением, подобным электропластическому эффекту [1, 2]. В момент прохождения импульса тока на диаграммах $\sigma - \varepsilon$ наблюдается кратковременный (примерно 1,1 с) сброс механического напряжения $\Delta\sigma$ с последующим полным восстановлением хода зависимости $\sigma - \varepsilon$. Кроме того, пропускание импульсного электрического тока вызывает скачкообразное кратковременное увеличение температуры образцов.

В первой части работы исследовано влияние растворов NACE на деформацию аморфных и нанокристаллических сплавов при воздействии импульсного электрического тока. Установлено, что характер деформации образцов аморфных металлических сплавов, выдержанных в растворах NACE, не отличается от характера деформации образцов в исходном состоянии. В то же время воздействие растворов NACE вызывает в нанокристаллическом сплаве на основе железа сброс механического напряжения, вызванный пропусканием импульсного тока плотностью $j \geq 10^9$ А/м^2. Этот сброс примерно на 10 % больше у образцов этого же сплава, но без выдержки в растворах NACE (рис. 1). Величина сброса механического напряжения в нанокристаллических образцах не зависит от концентрации растворов NACE, использованных в работе.

При этом отмечено, что после комбинированного воздействия растворов NACE и импульсов электрического тока изменяется предел прочности материалов. Так, например, после воздействия растворов NACE и четырех импульсов электрического тока плотностью 10^9 А/м^2 модуль Юнга всех исследуемых сплавов практически не изменяется, а предел прочности уменьшается примерно на 40 %.

Проведены рентгеноструктурные и электронно-микроскопические исследования поверхности образцов и их структурного состояния. На дифрактограммах не отмечено каких-либо изменений. Для аморфных сплавов сохраняется характерное гало, в нанокристаллическом сплаве наблюдается полное совпадение дифракционных максимумов (т.е. не происходит структурных изменений). Методом электронной микроскопии обнаружено, что на поверхности аморфных и нанокристаллических сплавов наблюдается рост как отдельных микрокристаллов соли NaCl, так и разветвленных дендритных солевых структур. Обнаружено, что среда NACE вызывает на поверхности нанокристаллического сплава окислительные реакции, в результате которых образуются оксиды железа в виде пленки толщиной порядка 1 мкм (рис. 2, *а*). Об образовании оксидов также свидетельствуют результаты исследования элементного состава образцов аморфных и нанокристаллических сплавов, которые показали, что выдержка в растворах приводит к появлению в составе атомов кислорода. В аморфных сплавах его концентрация около 1 %, а в нанокристаллическом – более 2,5 %.

По-видимому, образовавшаяся в результате выдержки в растворах NACE оксидная пленка на поверхности нанокристаллического сплава снижает теплоотдачу материала. В результате этого пропускание импульсного тока вызывает больший нагрев образца, что увеличи-

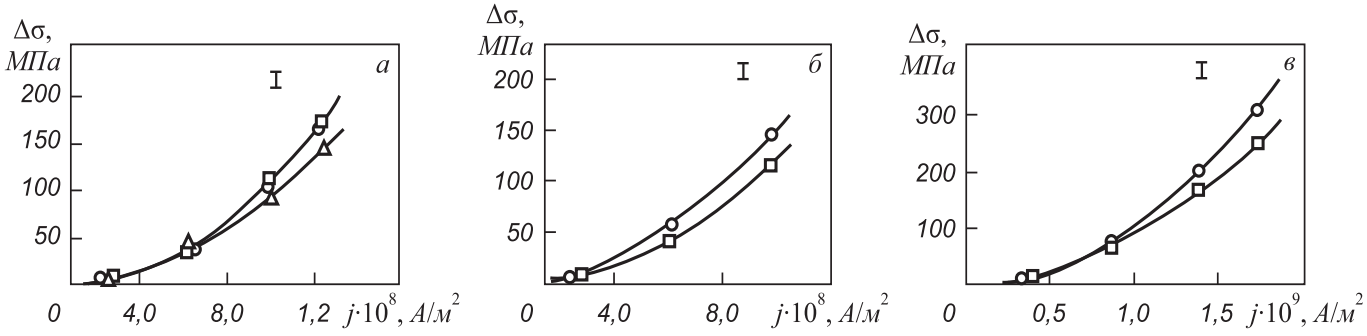


Рис. 1. Зависимость величины сброса механического напряжения от плотности тока в сплаве:
а – АМАГ-200 для образцов, выдержанных в растворе NACE + 100 мг/л H_2S (□) и NACE + 400 мг/л H_2S (○), а также без воздействия среды NACE (△); *б* и *в* – АМАГ-172 и АМАГ-180 в основном состоянии (○) и после выдержки в 20 %-ом растворе серной кислоты (□)

Рис. 2. Оксидная пленка на поверхности нанокристаллического сплава АМАГ-200 после воздействия растворов NACE (*а*) и сульфатные образования на поверхности АМАГ-180 после воздействия 20 %-го раствора серной кислоты (*б*)

вает сброс механического напряжения. На поверхности аморфных сплавов подобной пленки не наблюдается, вследствие этого нагрев образца не изменяется, а следовательно, значения сбросов механического напряжения не изменяются. Выдержка в растворах NACE изменяет свойства поверхности материалов, изменений каких-либо свойств в объеме образцов не зафиксировано.

Во второй части работы исследовано влияние импульсного тока на поведение материалов после выдержки в 20 %-ом растворе серной кислоты. Эксперименты показали, что в аморфных сплавах на основе кобальта значения сбросов механического напряжения, вызванные пропусканием импульсного тока, уменьшаются на $\Delta\sigma \approx 20$ % в сравнении с величиной сбросов в образцах в исходном состоянии (рис. 1, *б*, *в*). Воздействие 20 %-го раствора серной кислоты на нанокристаллический сплав на основе железа не влияет на величину сбросов механического напряжения.

Уменьшение величины сбросов механического напряжения может быть связано с происходящими поверхностными явлениями. На рис. 2, *б* представлен вид поверхности образцов после выдержки в 20 %-ом растворе серной кислоты. Видно, что выдержка в 20 %-ом растворе серной кислоты аморфных материалов приводит к появлению на их поверхности сульфатных образований, что подтверждается исследованием элементного состава. При концентрации раствора серной кислоты 20 % вся площадь поверхности образца покрыта сульфатными образованиями, толщина которых достигает 3 мкм.

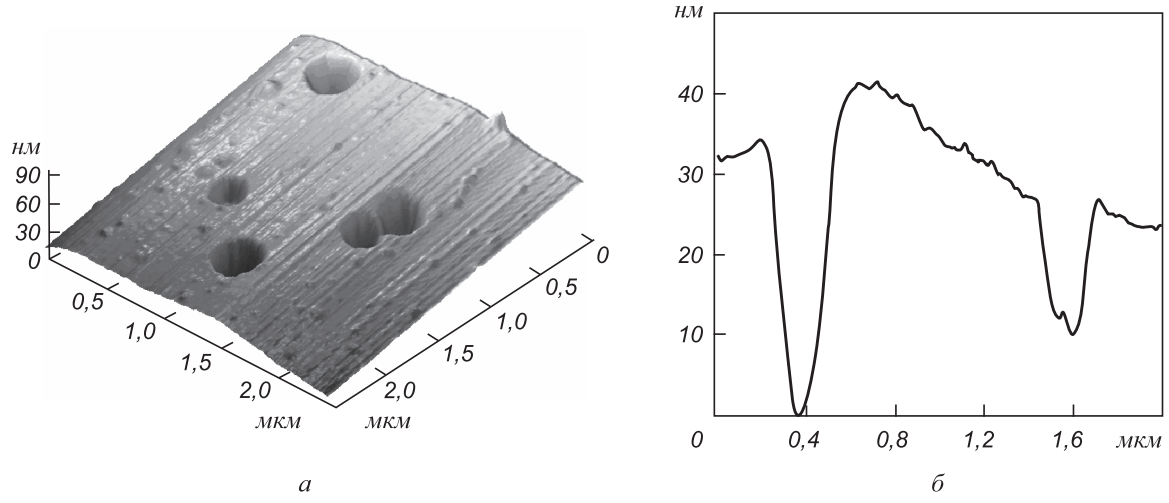
За счет образовавшейся на поверхности сульфатной пленки уменьшается площадь поперечного сечения образца, что приводит к росту сопротивления и уменьшению силы тока. Это вызывает меньший нагрев образца, вследствие чего уменьшается величина сброса механического напряжения, вызванного пропусканием импульсного тока. При этом важно отметить, что после выдержки в 20 %-ом растворе серной кислоты аморфные сплавы не теряют своих прочностных свойств.

Металлический кобальт способен поглощать значительные объемы водорода [3], не образуя при этом соединений постоянного состава. Водород, по-видимому, не улетучивается, а остается в поверхностном слое материала, вызывая его охрупчивание, что наблюдается экспериментально.

Выдержка нанокристаллического сплава на основе железа в растворах серной кислоты приводит к образованию питтинговой коррозии (рис. 3). Характерный размер питтинговых ямок составляет 300 – 350 нм глубиной примерно 40 нм. При этом имеет место уменьшение значения предела прочности сплава. Так, например, после воздействия раствора серной кислоты и четырех импульсов тока плотностью $2 \cdot 10^8 – 2 \cdot 10^9$ А/м^2 предел прочности уменьшается на 20 %.

Таким образом, выдержка в среде NACE изменяет структуру поверхности исследуемых сплавов. На поверхности нанокристаллического сплава на основе железа образуется оксидная пленка, не вызывающая существенных изменений сечения образца, но препятствующая его теплообмену с окружающей средой, в результате пропускание импульсного тока приводит к увеличению сброса механического напряжения.

На поверхности аморфных сплавов 20 %-ый раствор серной кислоты образует сульфатные соединения, что приводит к заметному уменьшению площади поперечного сечения образца, вызывает увеличение сопротивления материала, уменьшает силу тока, а значит, приводит к меньшему нагреву образцов. Следовательно, уменьшается величина сброса механической нагрузки.



а *б*

Рис. 3. Питтинговая коррозия на поверхности нанокристаллического сплава АМАГ-200

В нанокристаллических сплавах, несмотря на питтинговую коррозию, сохраняется величина сброса механического напряжения при пропускании импульсного электрического тока.

Выводы. Изменение величины сброса механической нагрузки, вызванного импульсным током, в исследованных аморфных сплавах на основе кобальта и нанокристаллическом сплаве на основе железа после выдержки в агрессивных средах обусловлено только изменением величины нагрева сплавов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Спицын В.И., Троицкий О.А. Электропластическая деформация металлов. – М.: Наука, 1985. – 160 с.
2. Батаронов И.Л. // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 10. С. 93 – 99.
3. Большаков К.А. Химия и технология кобальта. – М.: изд. МИТХТ, 1981. – 85 с.

© 2013 г. *Т.Н. Плужникова, В.А. Федоров, С.А. Сидоров, А.В. Яковлев*
Поступила 21 декабря 2012 г.

УДК 669.245.018:539.216.54-1

***В.А. Хохлов*[1], *А.И. Потекаев*[2], *С.В. Галсанов*[1]**

[1] Томский государственный университет
[2] Сибирский физико-технический институт им. акад. В.Д. Кузнецова (г. Томск)

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ НИКЕЛИДА ТИТАНА ПРИ СТАТИЧЕСКОМ СЖАТИИ КОНТАКТА И ТРЕНИИ

Аннотация. Исследованы процесс формирования белых слоев при внедрении сферического индентора в упругопластическое полупространство никелида титана, его структурно-фазовое состояние. Показано, что белые слои представляют собой наноструктурную высокодисперсную аустенит-мартенситную систему с высокими прочностью и пластичностью, образующуюся в области гидростатического «ядра» давления.

Ключевые слова: никелид титана, поверхностные слои, наноструктура, формирование белых слоев.

THE FORMATION OF NANOSTRUCTURES IN THE SURFACE LAYERS OF TITANIUM NICKELIDE STATIC COMPRESSION CONTACT AND FRICTION

Abstract. The formation of white layers in the implementation of the spherical indenter in elastic-plastic half-nickel-titanium, its structural-phase state are investigated. It is shown that the white layers are finely nanostructured austenite-martensite system with high strength and plasticity, which was formed in hydrostatic “kernel” pressures.

Keywords: of titanium nickelide, surface layers, nanostructures, the formation of white layers.

Никелид титана (TiNi) относится к классу материалов с эффектом памяти формы (ЭПФ), особенностью которых является изменение фазового состава в условиях термического или силового воздействий. Эти изменения характеризуются прямыми и обратными мартенситными превращениями, в результате которых