УДК 669.017.3:539.379.3

ДИФФУЗИЯ В УСЛОВИЯХ ОДНОВРЕМЕННОГО ДЕЙСТВИЯ ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ, КВАЗИСТАТИЧЕСКОЙ И ИМПУЛЬСНОЙ ДЕФОРМАЦИЙ И УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ ПРИ КОМНАТНОЙ И ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2012 Д.В. Миронов[1], В.Ф. Мазанко[2], Г.И. Прокопенко[2], Б.Н. Мордюк[2], Д.С. Герцрикен[2], С.Е. Богданов[2], Е.Н. Храновская[2], Т.В. Миронова[1]

[1] Самарская государственная сельскохозяйственная академия
[2] Институт металлофизики НАН Украины, г. Киев

Поступила в редакцию 27.06.2012

С помощью ряда методов физико-химического анализа исследованы диффузия различных элементов в медь, железо и его сплавы, их локализация в диффузионной зоне, изменение фазового состава, механические свойства и структурная перестройка при ультразвуковых воздействиях. Применялись 3 схемы обработки: знакопеременные деформации с ультразвуковой частотой при повышенных температурах, ультразвуковая ударная обработка, сочетающая УЗ-колебания с импульсным пластическим деформированием, и одновременное действие УЗ-колебаний, постоянного магнитного поля и квазистатической деформации, осуществляемая без нагрева. Определены подвижности и распределение атомов, особенности фазообразования, механизмы миграции при примененных обработках.
Ключевые слова: фазообразование, подвижность атомов, ультразвуковая обработка, магнитное поле.

Известно [1-3], что при низких температурах ультразвуковой обработки, включая комнатную, не наблюдается диффузии ни атомов углерода, ни атомов металлов с точностью ~ 0,5 мкм, определяемой чувствительностью по координате метода снятия слоев (послойного радиометрического анализа) [1, 3]. Только при температуре выше 773 К авторам вышеуказанных работ удалось определить глубину проникновения атомов углерода методом снятия слоев и их распределение с помощью электронномикроскопической авторадиографии. Однако даже при длительной обработке его количество было недостаточно для обнаружения изменений в фазовом составе и определения формы концентрационного профиля. В этой связи представляется целесообразным изучение путей повышения подвижности атомов при высокочастотном озвучивании без нагрева или при температурах до 0,5 $T_{пл}$.

Миронов Денис Владимирович, кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой «Математические методы и информационные технологии». E-mail: dvonorim@mail.ru
Мазанко Владимир Федорович, доктор технических наук, заведующий отделом нестационарного массопереноса. E-mail: vmazanko@imp.kiev.ua
Прокопенко Георгий Иванович, доктор технических наук, заведующий отделом акустики твердого тела. E-mail: prokop@imp.kiev.ua
Мордюк Богдан Николаевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник отдела акустики твердого тела. E-mail: mordyuk@imp.kiev.ua
Герцрикен Дина Соломоновна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник отдела нестационарного массопереноса. E-mail: dina_izotop@mail.ru
Богданов Сергей Евгеньевич, кандидат технических наук, научный сотрудник отдела нестационарного массопереноса. E-mail: bob@t.kiev.ua
Храновская Екатерина Николаевна, кандидат технических наук, научный сотрудник отдела нестационарного массопереноса. E-mail: bob@t.kiev.ua
Миронова Татьяна Васильевна, кандидат физико-математических наук, ассистент кафедры «Физика». E-mail: mirt_777@mail.ru

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исследуемые образцы, изготовленные из ферромагнитных материалов (железо, сплав железа с 30% никеля в β-фазе, малоуглеродистые стали) и из меди (диамагнетик) имели форму цилиндра с высотой и диаметром 10 мм. Слои радиоактивных изотопов металлов (^{55}Fe, ^{63}Ni, ^{60}Co) толщиной d ~ 0,5 мкм наносили непосредственно на торцы образцов, а для исследования миграции атомов радиоактивного изотопа углерода ^{14}C прижимали к торцу образца железную фольгу (d = 10 мкм), предварительно насыщенную углеродом, или вводили углерод в металл непосредственно в плавке, после чего изготавливали образцы. В каждом эксперименте использовали только один вид изотопа.

Ультразвуковое воздействие на металлы осуществляли по различным схемам, состоящим из одного, двух или трех одновременно происходящих нагружения (без учета температуры или магнитного поля). К ним относятся: высокочастотное озвучивание при повышенных температурах, проводимое по стандартной методике [4, 5]; многократное знакопеременное деформиро-

вание с частотой 10 - 30 кГц, описанное в работах [1-3, 6-8]; одновременное действие осадки и ультразвуковой обработки (~300 К) от 1 до 2,5 часа (рис. 1); высокочастотное озвучивание без нагрева в течение от 1 до 240 минут с шагом 1 и 20 минут (в зависимости от поставленных задач), сопровождающееся медленной осадкой на прессе (ε_{max} = 12,5 %, $\dot{\varepsilon}$ = 1,5·10^{-5} с$^{-1}$) и постоянным магнитным полем (ПМП) напряженностью от 100 до 700 Э с шагом в 100 Э по методике [9]. Также применяли осадку со скоростью 1,5·10^{-5} с$^{-1}$ при постоянном магнитном поле напряженностью от 100 до 700 Э с шагом в 100 Э при длительности воздействия 1 час, что, как и в предыдущем случае, способствовало реализации эффекта Троицкого [10]. Таким образом, в этих экспериментах варьировали время воздействия, напряженность ПМП и количество факторов воздействия.

Фазовый состав диффузионной зоны при проникновении в металлы углерода изучали методами, основанными на применении радиоактивных изотопов, и ренгеноструктурного анализа. Для исследования глубины проникновения атомов вглубь металла применяли методы снятия слоев, макроавторадиографию, вторичную ионную масс-спектроскопию, рентгеноструктурный и микрорентгеноспектральный анализы. Точность этих методов составляла ~ 0,01 - 5 мкм. Распределение атомов углерода, железа, никеля, кобальта и хрома на поверхности и в плоскостях, параллельных поверхности изучали с помощью микроавторадиографии, разрешающая способность которой была не ниже 0,5 мкм. Изменение фазового состава по всей глубине диффузионной зоны определяли методоми микрорентгеноспектрального и рентгеноструктурного анализов в хромовом K_α излучении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Применение вторичной ионной масс-спектроскопии (ВИМС) позволило установить образование диффузионной зоны между железом (основной металл) и кобальтом (покрытие), медью (основной металл) и никелем (покрытие) протяженностью до 150 - 200 нм в течение 1 часа УЗ-обработки при температуре 573 К (рис. 2). Примерно такая же глубина в аналогичных условиях наблюдалась при проникновении в железа атомов никеля и вдвое меньшая при миграции атомов углерода. Отметим, что при часовом отжиге без озвучивания глубины проникновения исследуемых атомов в те же материалы были в 1,3 – 1,5 раза меньше. Эти глубины недостаточны для определения механизма диффузии (объемный, зернограничный, дислокационный и

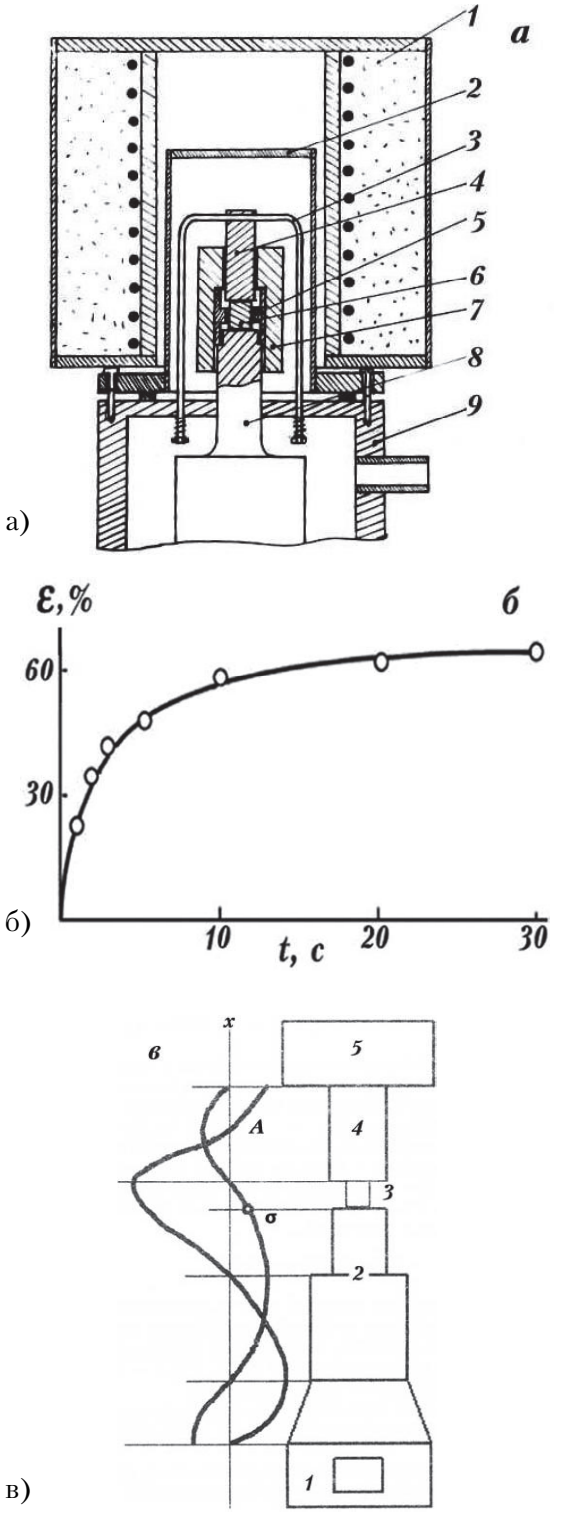


Рис. 1. Схема установок для ультразвуковой ударной обработки (УЗ+ $\varepsilon_{имп}$):
1 – печь, *2* - вакуумный колпак, *3* - подпружиненная штанга, *4* - наковальня, *5* - втулка, *6* - образец, *7*-корпус, *8* - ступенчатый концентратор, *9* - камера вакуумной системы (*а*) и накопление деформации при УЗУО в установившемся режиме [1] (*б*) и для комплексной ультразвуковой обработки (УЗ+Н+ $\varepsilon_{квазистат}$) и зависимости распределения смещений ***A*** и напряжений ***y*** по длине ***x*** вдоль оси нагружающей системы: *1* – магнитострикционный преобразователь, *2* – УЗ-концентратор, *3* – образец, *4* – акустический отражатель, *5* – пресс [9] (*в*).

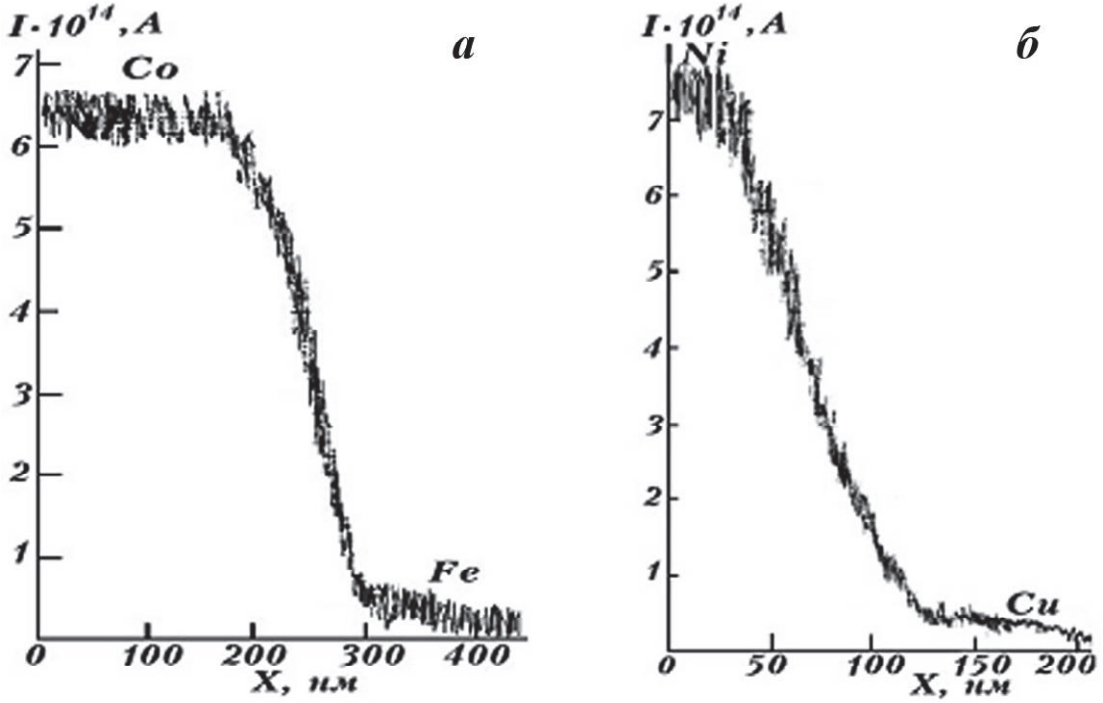


Рис. 2. Концентрационные профили распределения кобальта в железе (*а*) и никеля в меди (*б*), образовавшиеся под действием только ультразвуковой обработки (УЗО) при 573 К

др.), и потому расчет коэффициентов диффузии может носить только оценочный характер – (1 – 5)·10^{-14} см^2/с. Также невозможно определить, происходит ли взаимное растворение даже с помощью эффекта Мессбауэра при использовании атомов стабильного изотопа железа ^{57}Fe. Что же касается самодиффузии в железе, точнее диффузии радиоактивного изотопа ^{55}Fe в природное железо, являющееся смесью стабильных изотопов ^{56}Fe (~ 98%) и ^{57}Fe (~ 2%), то из-за слабого различия в значениях их атомных радиусов, невозможно определить даже глубину проникновения при таком незначительном переносе вещества.

Кроме того, согласно работам Кулемина с сотр. [5,11-14], при росте длительности УЗ-обработки после 10-20 мин. зависимость $D_{озв}$ от продолжительности воздействия выходит на насыщение [5], т.е. эффект ускорения подвижности в результате озвучивания перестает действовать. Следовательно, увеличением времени воздействия нельзя получить развитую диффузионную зону и увеличить растворимость.

Увеличение подвижности атомов и взаимной растворимости достигается, как известно, путем наложения на испытывающий знакопеременные колебания металл импульсной пластической деформации [1-3, 6-8, 11, 15]. В таком случае возможен перенос вещества на макроскопические расстояния в широком температурной интервале, в том числе при пониженных температурах (рис. 3). При повышенных температурах подвижность атомов становится еще больше. Отметим, что это имеет место и для других пар металлов, например, при 773 К коэффициент диффузии меди в алюминии увеличивается до 2·10^{-5} см^2/с (в изотермических условиях $D_{Cu\text{-}Al}$ = 2.5·10^{-12} см^2/с), алюминия в меди - до 1,4·10^{-5} см^2/с (при изотермическом отжиге $D_{Al\text{-}Cu}$ = 1,7·10^{-12} см^2/с [16]). Причем миграция атомов, по мнению авторов [16], сопровождается взаимным растворением контактирующих элементов.

Проведенные в данной работе эксперименты показали, что при обработке по следующему

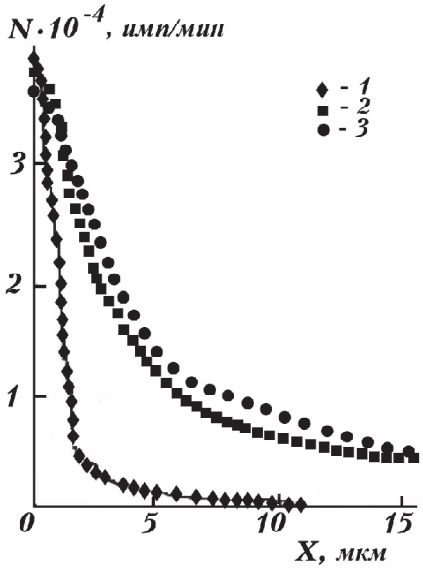


Рис. 3. Концентрационные профили углерода (*1*), железа (*2*) и никеля (*3*) в железе, подвергнутом УЗУО с характеристиками $\dot{\varepsilon}$ = 0,2 с$^{-1}$, τ = 6 с, $T \approx$ 130 К.

режиму: 1 мин., 30 кГц, 300 К наблюдается проникновение никеля ^{63}Ni и кобальта ^{60}Co соответственно в медь и железо на глубины 30 и 40 мкм, и концентрационные профили описываются экспоненциальной зависимостью от квадрата глубины проникновения (рис. 4 *а*). Распределение атомов на микроуровне является объемным (рис. 4 *б*) с точностью до размера зерна серебра, восстановленного из галогенида AgBr.

Следовательно, как видно из сравнения концентрационных профилей при УЗО (рис. 2 *а, б*) и УЗУО (рис. 3 и 4 *а*), глубины проникновения при наложении импульсной деформации увеличиваются более, чем на 2 порядка, хотя температура обработки снижена на ~ 300 – 450°.

Однако, несмотря на высокую подвижность атомов при низких температурах, в частности, никеля в меди, рост температуры слабо сказывается на глубине проникновения *X*. Даже при $T_{УЗУО}$ = 873 К и $\tau_{УЗУО}$ = 1 мин. значение *X* не превышает 0,1 мм. При больших температурах и временах наступает разрушение образца, а при этих параметрах деформация металла достигает 60 - 70 %. При этом возрастает дефектность кристаллической структуры, например, на 3 порядка увеличивается концентрация вакансий. Вместе с тем происходит образование ячеистой структуры даже при обработке без нагрева, причем легирующие атомы располагаются в объеме зерен, что способствует упрочнению обработанного материала.

Рассмотрим фазовый состав диффузионной зоны при высокотемпературном высокочастотном озвучивании и дополнительном воздействии на озвучиваемый образец импульсной пластической деформации при низких температурах. Исследование процесса цементации с использованием радиоактивного изотопа углерода ^{14}C показало, что наложение ультразвуковых колебаний на отжигаемый образец из железа и железоникелевого сплава несколько усиливает процесс образования карбидов железа и приводит к их более равномерному распределению в матрице (рис. 5 *а, б*). В этом случае карбиды располагаются не только на границах, но и в объеме зерен. Атомы металлов в железе на поверхности образца и на всем протяжении диффузионной зоны располагаются преимущественно по границам зерен (рис. 5 *в, г*), и вклад объемной диффузии в общий поток вещества наблюдается примерно до середины диффузионной зоны (рис. 5 *г*).

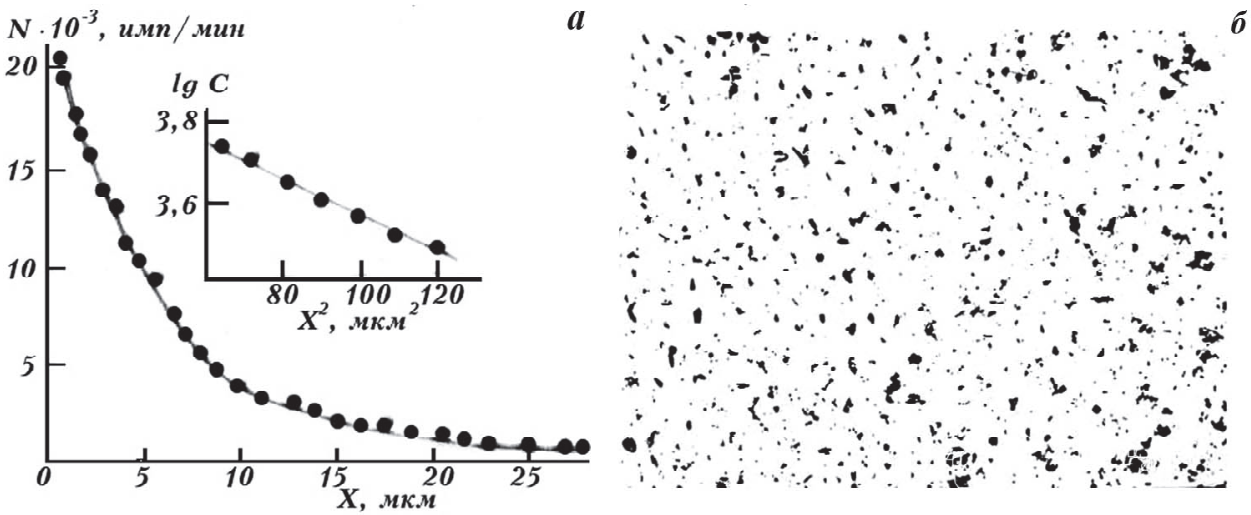


Рис. 4. Концентрационный профиль распределения никеля в меди при ультразвуковой ударной обработке и зависимость логарифма концентрации от квадрата глубины (*а*), распределение атомов никеля ^{63}Ni в меди после снятия слоя толщиной ~ 5 мкм параллельно поверхности, авторадиограмма-реплика, х 2400 (*б*)

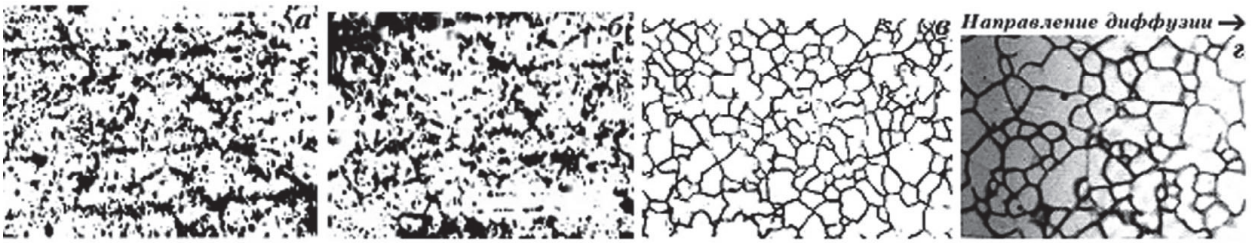


Рис. 5. Микроавторадиограммы поверхности железа после диффузии в него углерода ^{14}C при нагреве (1073 К, 1 *ч*) (*а*), углерода ^{14}C (*б*), железа ^{55}Fe (*в*) при нагреве с ультразвуком и распределение хрома ^{51}Cr по глубине диффузионной зоны сплава Fe-30%Ni (*г*) (1073 К, 1 *ч*, 30 кГц, ε_m = 1,3·10^{-4}), х 70

Отметим, что атомы никеля, кобальта и хрома образуют твердые растворы в железе и его сплаве с никелем в α - фазе, максимальные концентрации которых соответствуют диаграммам состояния данных систем. Возрастает лишь глубина проникновения и подвижность атомов в ~1,2; 1,6 и ~1,5 раз соответственно. Значения концентрации растворенного вещества, т. е. количества мигрирующих по объему атомов, спадают с глубиной проникновения заметно быстрее, чем интегральная радиоактивность, основную долю которой составляют атомы, локализованные в границах зерен. Следовательно, озвучивание, увеличивая подвижность атомов, сохраняет зернограничный механизм диффузии подобно тому, что имеет место при изотермических отжигах.

При диффузии углерода в процессе озвучивания стали Ст.45 наблюдаются аналогичные закономерности – увеличивается количество карбидов в объеме зерна, причем поступающие атомы встраиваются как в существующие карбиды, так и в твердый раствор, и остается неизменным по сравнению с изотермическим отжигом содержание углерода α-Fe. Что же касается проникновение атомов металлов в сталь Ст.45, то их взаимодействие с фазовыми составляющими стали происходит различным образом. Атомы никеля локализуются по границам зерен, образуя твердый раствор переменной концентрации, изменяющейся от поверхности вглубь металла и от границ в объем зерна. Атомы железа располагаются как по границам и частично в объеме зерен, так и внутри исходных карбидов. А для атомов хрома характерен преимущественный зернограничный перенос, растворение в исходных -Fe и Fe_3C и образование карбидов хрома Cr_7C_3.

Иные результаты имеют место при одновременном действии ультразвуковых колебаний и импульсной деформации без нагрева. В результате проникновения атомов углерода в железе под действием ультразвуковой ударной обработки образовались протяженные науглероженные слои, доходящие в зависимости от длительности воздействия до 35 - 60 мкм при обработке без нагрева (рис. 6 *а*) и 0,4 - 07мм при 773 К, состоящие из твердого раствора углерода в -Fe с максимальной концентрацией 0,7 % и цементита Fe_3C. При температуре 308 К содержание углерода в твердом растворе не превышает 0,2 %, а количество карбидной фазы в ~ 4 раза меньше, чем при 773 К. Все это существенно больше, чем при отжиге и озвучивании без деформации. Следует обратить внимание на следующий результат – проникающие атомы металлов и углерода (рис. 6 *б*) располагаются в объеме зерен даже при УЗУО без нагрева, причем образующиеся в процессе деформирования мелкодисперсные (ø ~1 мкм) карбиды также локализуются преимущественно внутри зерна. Их доля в границах зерен не превышает 10 - 15 %, причем они имеют больший размер и вытянутую форму.

Отметим, что проникновение атомов хрома, кобальта и никеля в железо приводит к образованию только твердых растворов с максимальными концентрациями ~ 20 – 22 %, что несколько превышает содержание растворенного вещества в равновесных условиях при данной температуре [17,18]. В то же время УЗУО без нагрева стимулирует растворение меньших количеств Cr, Co и Ni – до 5 %, но отличие от равновесных условий, что получено экстраполированием, становится большим – более, чем на порядок. Исследование типа образующегося твердого раствора показало, что, несмотря на превышение концентрации растворенного вещества над равновесным значением, растворение при УЗУО происходит путем замещения поступающими атомами металлов атомов железа. Что же касается атомов углерода, то они в железе образуют твердый раствор внедрения.

Тот же эффект перераспределения атомов углерода между имеющимися и возникающими карбидами, наблюдавшийся при озвучивании, имеет место при взаимодействии хрома с малоуглеродистой сталью при деформации со скоростью 0,2 $с^{-1}$ в процессе ультразвуковой ударной обработки, но он происходит более интенсивно. В исходном состоянии меченые атомы углерода в стали находились как в твердом растворе железа, так и в мелкодисперсных выделениях цементита (ø 10 мкм), имеющих округлую форму, а атомы хрома находились на торцевой поверхности стального образца в виде гальванического покрытия. После обработки оказалось, что произошел частичный распад карбида железа Fe_3C (выделения цементита уменьшились до 1 - 2 мкм) и появление карбидов хрома $Cr_{23}C_6$ (рис. 7 *а*). Атомы хрома были также и в твердом растворе углерода в железе, но преимущественно они локализовывались в образующихся в процессе деформации карбидах хрома. Отметим, что аналогичная картина наблюдается при использовании меченых атомов хрома, проникающих в сталь, содержащую стабильный углерод. В то же время при проникновении хрома в железо в процессе УЗУО доминирует объемное распределение меченых атомов (рис. 7 *б*).

Исследование температурной зависимости подвижности атомов хрома показало, что глубина проникновения и усредненный коэффициент диффузии хрома в сталь не увеличиваются с ростом температуры обработки (рис. 8 *а*), но содержание хрома в приповерхностных слоях стали растет, так как он встраивается в карбидные фазы

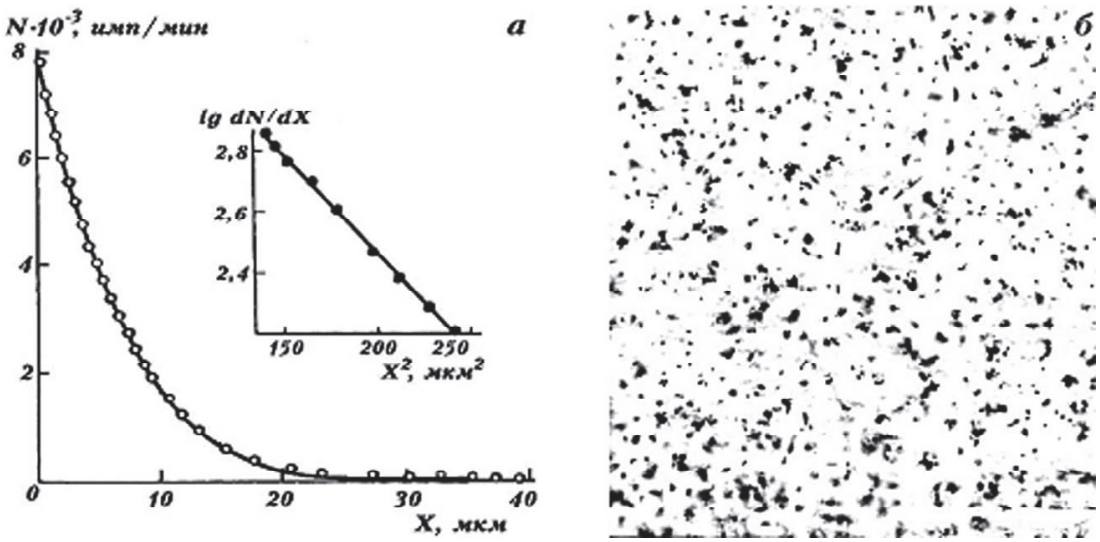


Рис. 6. Перераспределение меченых атомов углерода в глубь железа под действием УЗУО при 308 К в течение 2 с (*а*), авторадиограмма-реплика (х 2400) железа после проникновения в него в тех же условиях атомов углерода ^{14}C, снятая параллельно поверхности на глубине ~5 мкм (*б*)

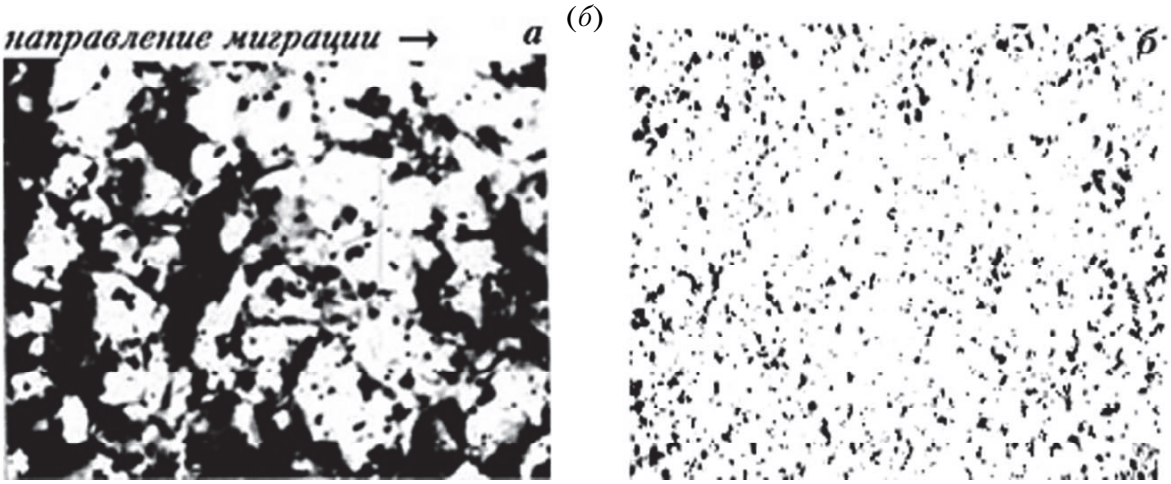


Рис. 7. Авторадиограммы-реплики стали 45, меченой ^{14}C, после проникновения в нее хрома при 573 К, х 2500 (*а*), и железа после проникновения в него атомов р/а изотопа хрома ^{51}Cr, х 3400 (*б*).

$Cr_{23}C_6$. С повышением температуры обработки до 573 К происходит даже уменьшение подвижности атомов хрома в стали по сравнению с обработкой без нагрева (рис. 8 *б*, кривая *4*), в то время как подвижность атомов хрома в железе растет с увеличением температуры (рис. 8 *б*, кривая *3*). Из-за возникновения и роста второй фазы в диффузионной зоне изменяется скорость миграции атомов хрома – в приповерхностной области, где преобладают карбиды, она ниже, а в области преимущественного твердого раствора подвижность проникающих атомов повышается (рис. 8 *а*, кривая *2* на графике зависимости $\lg C = f(X^2)$). Однако при проникновении собственных меченых атомов или атомов некарбидообразующих элементов, например, ^{63}Ni, их подвижность в стали (не содержащей радиоактивный углерод) и железе постоянна по всему протяжению диффузионной зоны, и рост температуры способствует увеличению коэффициента диффузии (рис. 8 *б*, кривые *1, 2, 5, 6*).

Следует обратить внимание на тот факт, что атомы никеля в стали не только растворяются в уже существующем твердом растворе углерода в железе, но и частично проникают в цементит, замещая атомы железа, что приводит к изменению параметра решетки α-железа. В то же время при озвучивании без деформации никель не взаимодействовал с карбидом железа.

Что же касается меченых атомов углерода ^{14}C, то наблюдается некоторое уменьшение их подвижности в стали, однако их распределение в железе и стали практически одинаково. Отметим, что новообразованные карбиды железа, также как и карбиды хрома, имеют неправильную форму. То есть за время воздействия (~ 1 с) не успевают образоваться округлые выделения цементита, типичные для длительного изотермического отжига.

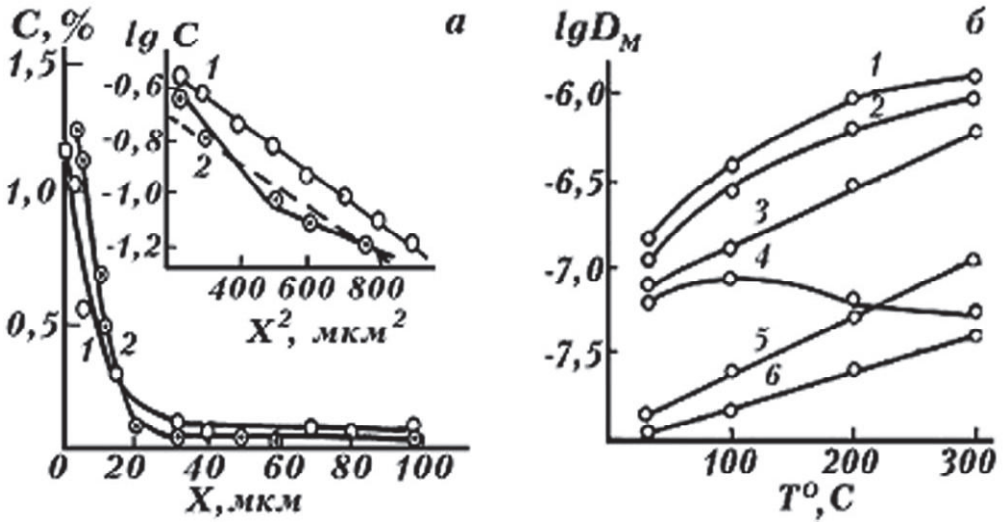


Рис. 8. Концентрационные профили проникновения хрома при температурах 305 К (*1*) и 473 К (*2*) в сталь 45 (*а*) и температурная зависимость коэффициентов диффузии при деформировании со скоростью $\dot{\varepsilon} = 0{,}2\ c^{-1}$ (*б*): Ni в железо (*1*) и сталь (*2*), Cr в железо (*3*) и сталь (*4*), Fe в железо (*5*) и сталь (*6*)

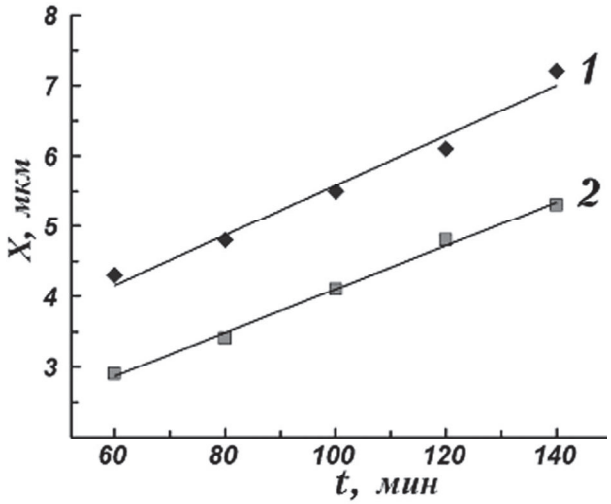


Рис. 9. Зависимость протяженности диффузионной зоны ^{55}Fe в железе (*1*) и ^{63}Ni в меди (*2*) при одновременном действии осадки и ультразвуковой обработки (~300 К) от длительности воздействия

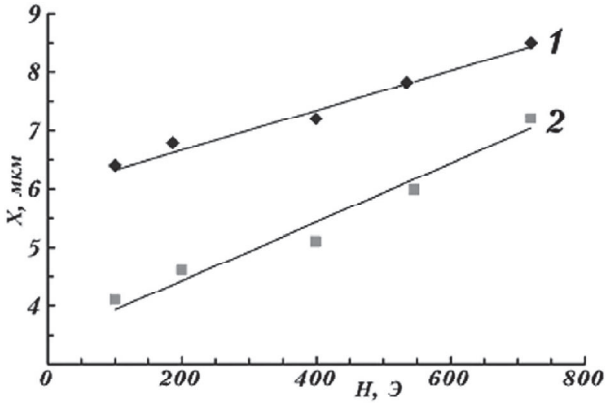


Рис. 10. Зависимость протяженности диффузионной зоны ^{55}Fe в железе (*1*) и ^{63}Ni в меди (*2*) при одновременном действии осадки и магнитного поля (~300 К, 1 час) от напряженности ПМП

Таким образом, нескольких секунд ультразвуковой ударной обработки без нагрева достаточно для возникновения протяженной диффузионной зоны и активного образования в ней твердых растворов внедрения и замещения, а также фаз внедрения. Более того, варьированием различных параметров можно изменять фазовый состав диффузионной зоны.

Тем не менее, учитывая высокие степени пластической деформации, нужен дальнейший поиск способов обработки, позволяющих при сохранении полезных свойств озвученного металла влиять на подвижность и локализацию атомов, фазовый состав и структуру.

Одним из возможных путей является применение эффекта Троицкого, реализующегося, как известно, при одновременном действии статической (квазистатической) пластической деформации и ряда различных импульсных воздействий: облучения мощными потоками электронов, импульсов электрического тока или электромагнитного поля и высокочастотного озвучивания [10, 15, 19-21].

Рассмотрим влияние на диффузионную подвижность атомов и образование фаз одновременно протекающих нескольких процессов воздействия: обработки ультразвуковыми колебаниями (УЗО) и медленной осадки на прессе со скоростью $\dot{\varepsilon} = 1{,}5 \cdot 10^{-5}\ c^{-1}$; постоянного магнитного поля (ПМП) и медленной осадки; УЗО +ПМП + ε.

Исследование роли осадки на прессе при нагружении без нагрева в возможном приросте диффузионной подвижности показало, что при использовании такого высокоразрешающего ме-

тода как ВИМС невозможно зафиксировать даже незначительное перемещение атомов. При повышении температуры до 573К, длительности деформирования более 3 часов и максимальной степени деформации около 20% глубина проникновения атомов кобальта в железо и никеля в медь не превышает 50 нм, т.е. несколько превосходит погрешность метода. Это согласуется с литературными данными, свидельствующими о повышении подвижности атомов в 20 – 500 раз при деформировании железа, никель-молибденовых и свинцово-оловянных сплавов со скоростями $3\cdot10^{-7}$ - $3\cdot10^{-3}$ c^{-1}, но при температурах выше 0,5 $T_{пл.}$. Что же касается миграции при низких температурах, то, как показано в [22], происходит менее 1 скачка вакансии в секунду, а при таких низких скоростях наиболее реален вакансионный механизм переноса вещества. Таким образом, ни медленная осадка, ни озвучивание с УЗ частотой не могут ускорить диффузию в железе и меди при низких температурах.

Однако проведенные эксперименты показали, что одновременное действие квазистатической деформации (ε_{max} = 12,5 %) и высокочастотного озвучивания приводит к иным результатам. Так, как следует из рис. 9, глубины проникновения возрастают в десятки раз по сравнению с действием каждого фактора в отдельности. Это, по-видимому, является результатом возникновения в системе в целом (при совместном действии двух видов деформирования) таких свойств, которыми не владеют отдельные части, т.е. каждое воздействие по отдельности. Следовательно, проявляется синергетический принцип эволюции системы, находящейся в неравновесном состоянии и стремящейся к равновесию путем диффузионного выравнивания концентрации взаимодействующих элементов.

Рассмотрим влияние одновременного действия деформации сжатием со скоростью $1{,}5\cdot10^{-5}$ c^{-1} и постоянного магнитного поля напряженностью от 100 до 700 Э при длительности воздействия 1 час. Из работ А.В. Покоева и его школы известно, что наложение ПМП на отжигаемый ферромагнетик или диамагнетик (но не парамагнетик) при определенных значениях температур и напряженностей поля может способствовать ускорению диффузионных процессов, однако для этого требуются высокие температуры и большие длительности отжига [23-31].

Тем не менее, совместное воздействие осадки (ε_{max} = 5 %) и ПМП также увеличивает глубину проникновения атомов, причем даже несколько в большей степени, чем ультразвук с осадкой (рис. 10).

Как следует из рис. 11, одновременное действие 3 факторов приводит к еще большему приросту глубины проникновения меченых атомов в железо и медь, причем оно проявляется как во всем интервале значений времен обработки.

Сравнение результатов, представленных на рис. 3 - 6 и 9 - 11, наглядно демонстрирует возможность получения диффузионных зон практически одинаковой протяженности без высоких скоростей и степеней пластической деформации, без накопления дефектов, могущих привести к разрушения образца или изделия. Однако в отличие от УЗУО, для которого характерно равномерное распределение собственных или легирующих атомов, при подобной многофакторной обработке доминирует зернограничный перенос (рис. 12 *а*), что может ухудшить прочностные характеристики, например, при скоплении на границах примесей, образующих интерметаллиды. Отметим, однако, что форма концентрационного профиля близка к экспонененте

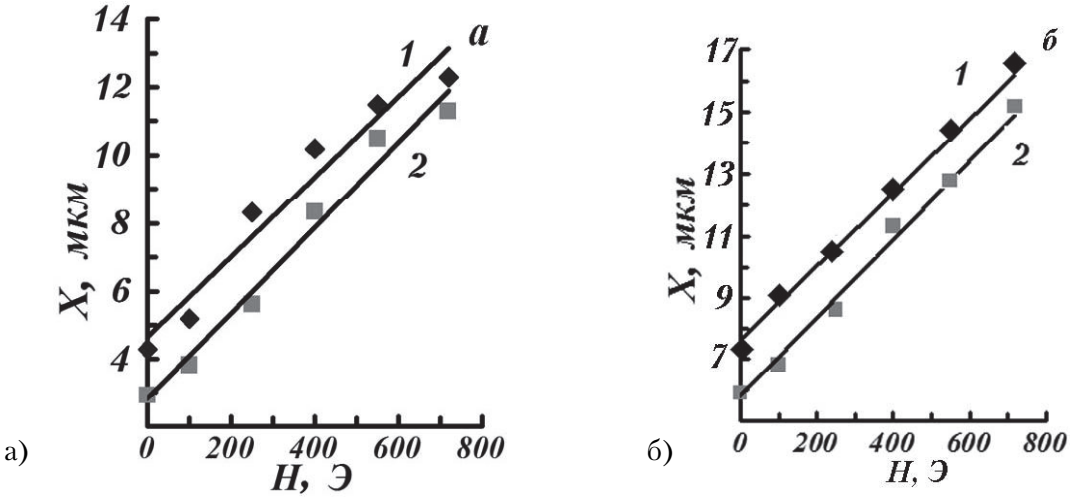
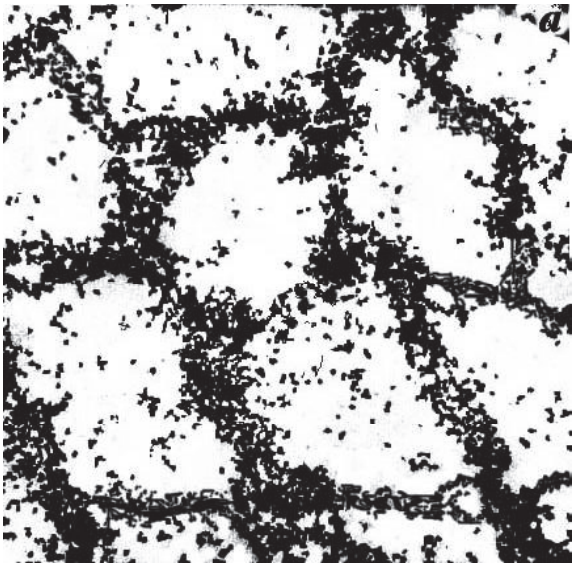


Рис. 11. Зависимость протяженности диффузионной зоны ^{55}Fe в железе (*1*) и ^{63}Ni в меди (*2*) при одновременном действии осадки, магнитного поля и ультразвуковой обработки (~300 К) от напряженности ПМП при длительности 60 (*а*) и 140 (*б*) мин



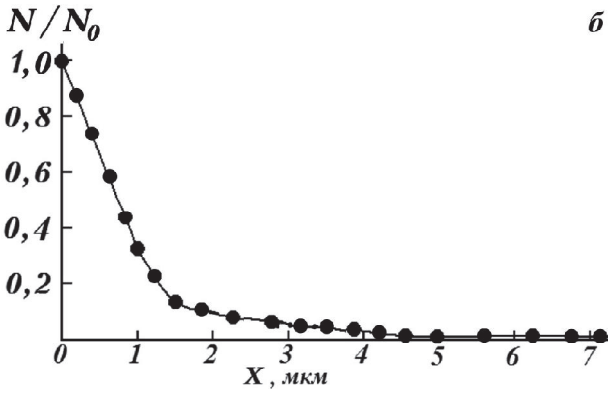


Рис. 12. Авторадиограмма-реплика железа после одновременного действия 3-х факторов при комнатной температуре, х 2400, и профиль распределения собственных атомов по глубине

(рис. 12 *б*), причем расчеты показывают, он достаточно хорошо описывается зависимостью $C = C_0 \cdot \exp(-aX^2)$, что, по-видимому связано с некоторым вкладом объемной диффузии в перенос вещества. Эффективный коэффициент самодиффузии в железе составляет $2 \cdot 10^{-11}$ см^2/с. В равновесных условиях экстраполяция на комнатную температуру дает значение не выше 10^{-42} см^2/с.

Рассмотрим проникновение атомов углерода в сталь и образование фаз при комбинированной обработке, состоящей из 3-х воздействий. Эксперименты осуществлялись следующим образом. К образцу из стали 20 прижимали железную фольгу, насыщенную углеродом, включая радиоактивный изотоп ^{14}C, и подвергали осадке с одновременным наложением ультразвука и ПМП по следующему режиму $\dot{\varepsilon} = 1{,}5 \cdot 10^{-5}$ с$^{-1}$, $\varepsilon_{max} = 12{,}5$ %, $\tau = 1$ - 140 мин., $\nu = 30$ кГц, $H = 100$ Э. Так как эксперименты происходили при комнатной температуре, сварка фольги со сталью не происходила, и после обработки фольга легко отделялась от образца и служила многоразовым источником углерода в дальнейших экспериментах, проведенных на стали 20.

Проведенные эксперименты показали, что с ростом времени обработки глубина проникновения углерода возрастает примерно на порядок (табл. 1).

Сравнение результатов, представленных в данном выводе, с приведенными на рис. 9 – 11, кривая *1*, показывает что диффузия углерода происходит на большую глубину, чем это имеет место при проникновении собственных атомов в железо. Подобный результат при УЗО, производимой при повышенных температурах, описан в работах Кулемина с сотр. [5, 11-14]. Возможно, что при УЗО, осуществляемой при комнатной температуре, атомы углерода также диффундируют быстрее, чем атомы металлов, но глубины настолько малы, что экспериментально это невозможно установить. Что же касается медленной деформации, то при повышенных температурах подвижность углерода выше, чем атомов металлов [32], а при низких – также не было изучено. При ультразвуковой ударной обработке, согласно [5], при $T > 473$ К глубины проникновения углерода в железо и стали также выше, чем железа, никеля, кобальта и др. Однако УЗУО без нагрева способствует более быстрой диффузии металлов.

Таким образом, влияние данного комбинированного нагружения (УЗ+ПМП+ε) на диффузионный перенос атомов углерода имеет черты как УЗО, так и УЗУО. Однако такая многофакторная обработка позволяет снизить до комнатной температуру воздействия по сравнению с высокотемпературным высокочастотным озвучиванием (УЗО), получив при этом заметные глубины проникновения, превосходящие в ~ 10 – 50 раз наблюдаемые при УЗО. Что же касается УЗУО, то переход от импульсного к квазистатическому деформированию при сохранении низких температур обработки помимо заметного увеличения длительности нагружения, сопоставимому с УЗО, приводит также еще к одному нежелательному эффекту – к снижению подвижности атомов в 3 – 7 раз. Тем не менее этот вид обработки характеризуется небольшими степе-

Таблица 1. Время обработки и глубина проникновения углерода

τ, мин.	1	5	15	60	140
X, мкм	1,5	4,5	7,0	9,5	13,5

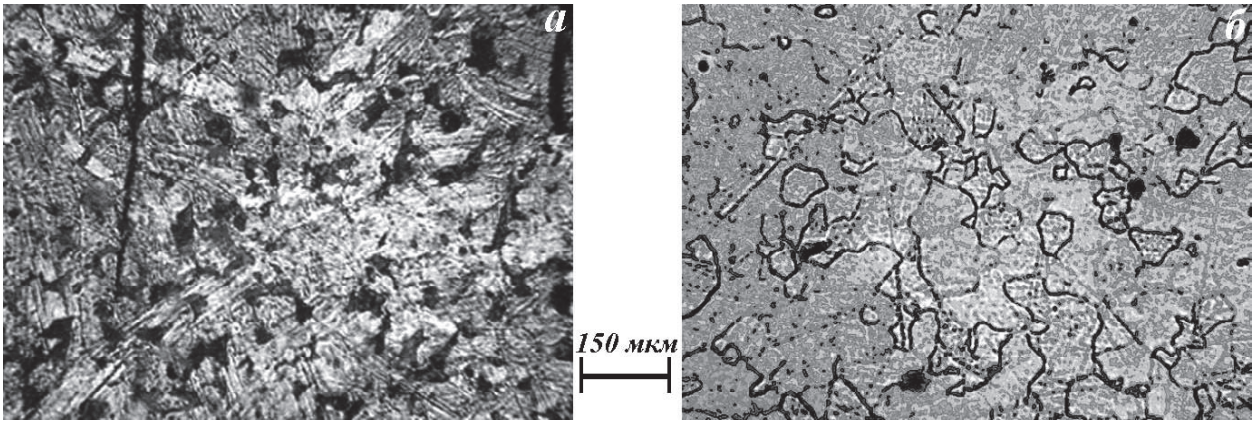


Рис. 13. Структура поверхности стали в исходном состоянии (*а*) после диффузии углерода в процессе тройного воздействия (*б*)

нями деформации, что позволяет увеличить время обработки для достижения больших глубин проникновения.

Рассмотрим структурно-фазовые превращения в стали под действием комбинированной обработки. Структурная перестройка в стали, произошедшая при изменении фазового состава в результате диффузии под влиянием высокочастотного озвучивания и квазистатической деформации при действии ПМП, иллюстрируются рис. 13. Как следует из рисунка, в исходном состоянии структура доэвтектоидной стали 20 состоит из светлых зерен феррита и темных перлита в соотношении 85 % и 15 %. За 10 минут обработки происходит разделение эвтектоидного перлита и формируются зерна с возросшим примерно на 20% средним размером. Также наблюдается увеличение разориентации между фрагментами зерен.

На рис. 13 *б* четко видно, что перлит разделился с образованием большого количества зерен, состоящих из 2 фаз: феррита и цементита (Fe_3C), находящегося на границах зерен феррита. При этом количество феррита возросло до 98 %. Появляются также микропоры и микротрещины, которые на рисунке изображены в виде черных пятен. Их возникновение вызвано высокочастотным озвучиванием, которое, как уже упоминалось, генерирует неравновесные вакансии в большом количестве, особенно на границах зерен. Происходит также увеличение параметра решетки феррита, связанное, по-видимому, с распадом цементита и растворением дополнительного углерода в кристаллической решетке феррита. Влияние комбинированной обработки на структуру стали приведено в табл. 2. Из рассмотрения табл. 2 следует, что ультразвуковая обработка способствует приросту остаточных напряжений, что вызвано появлением новых точечных, линейных и объемных дефектов, а также их различных сочетаний.

ВЫВОДЫ

Проведенные эксперименты показали, что вышеуказанная обработка способствует уменьшению плотности дислокаций на 40%, а микротвердость при этом уменьшается в среднем на 34 %. Однако исследование влияния длительности обработки на микротвердость приповерхностных слоев стали показало, что имеет место немонотонная зависимость микротвердости от времени УЗО с максимумом, соответствующим ~ 5 минутам воздействия (рис. 14). При больших временах происходит ее снижение, связанное с уменьшением плотности дислокаций. Металло- и рентгенографические исследования показали, что при $\tau > 5$ мин. происходит полигонизация и увеличение разориентации фрагментов в зернах феррита. При меньших временах растет плотность дислокаций и имеет место их равномерное распределение.

Эти явления уменьшения твердости и перестройка дислокационной структуры аналогичны динамическому возврату, наблюдаемому в наклепываемых при высоких температурах металлах [33].

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования

Таблица 2. Влияние комбинированной УЗ-обработки на структурные характеристики стали 20

Состояние	Средний размер зерна, мкм	Параметр решетки феррита *a*, нм	Остаточные напряжения, МПа	Средняя плотность дислокаций ρ, см$^{-2}$
Исходное	~28	0,2858	134±20	1,057·10+13
После УЗО	~37,7	0,2862	183±20	6,4·10+12

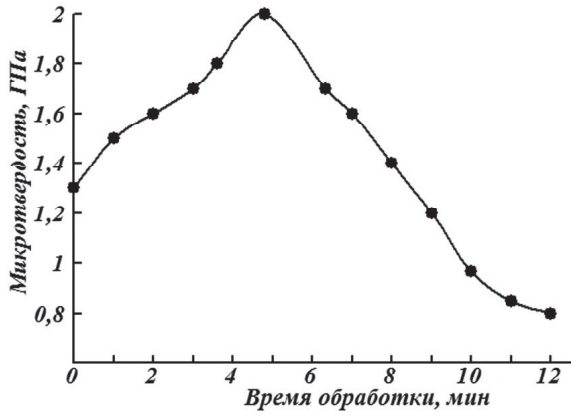


Рис. 14. Зависимость микротвердости от времени обработки

двойных и тройного воздействий, сочетающих статические и импульсные элементы, что позволяет реализовать электропластический эффект (эффект Троицкого), для получения диффузионных слоев на металлах и сплавах.

Работа выполнялась в рамках договора о двустороннем научном сотрудничестве на основе прямых связей между Институтом металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины и Самарской государственной сельскохозяйственной академией по теме «Исследование особенностей и механизма миграции атомов в металлах в условиях внешних воздействий»

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Взаимодействие атомов углерода с железом и его сплавами при ультразвуковой ударной обработке / *В.Ф. Мазанко, Г.И. Прокопенко, А.М. Штеренберг, Д.С. Герцрикен, Т.В. Миронова* // ФиХОМ. 2006. № 2. С. 73 -82.
2. Особенности фазообразования в железе и стали в условиях ультразвуковой ударной обработки /*В.Ф. Мазанко, Г.И.Прокопенко, Д.С. Герцрикен, Т.В. Миронова, А.В. Филатов, А.М. Безуглый* // Доповіді НАНУ. 2005. № 7. С. 71 – 76.
3. Особенности проникновения в железо атомов металлов и углерода при ультразвуковой ударной обработке / *В.Ф. Мазанко, Г.И. Прокопенко, Д.С. Герцрикен, А.М. Безуглый, Т.В. Миронова* // Доповіді НАНУ. 2005. № 8. С. 76 – 83.
4. *Биронт В.С.* Применение ультразвука при термообработке металлов. М.: Металлургия, 1977. 168 с.
5. *Кулемин А.В.* Ультразвук и диффузия. М.: Металлургия, 1978. 199 с.
6. Особенности проникновения в железо атомов металлов и углерода при ультразвуковой ударной обработке / *В.Ф. Мазанко, Г.И. Прокопенко, Д.С. Герцрикен, А.М. Безуглый, Т.В. Миронова* // Доповіді НАНУ. 2005. № 8. С. 76 – 83.
7. Влияние высокочастотного импульсного нагружения на подвижность атомов в металлах / *Д.С. Герцрикен, В.П. Кривко, Л.Н. Лариков, и др.* // Диффузионные процессы в металлах. Тула: Тул. политехн. ин-т, 1977. Вып. 4. С. 88 - 96.
8. Массоперенос и подвижность дефектов в металлах при ультразвуковой ударной обработке / *Прокопенко Г.И., Герцрикен Д.С.* Киев, 1989. (Препр.) АН УССР. Ин-т металлофизики: № 1. 90 с.
9. Особенности структурных изменений и диффузионного перераспределения атомов при ультразвуковой обработке стали / *В.Ф. Мазанко, Е.И. Богданов, Б.Н. Мордюк, и др.* // Металлофизика и новейшие технологии. 2007. 29, № 3. С. 305-315.
10. Электропластический эффект в металлах / *Троицкий О.А., Розно Л.Т.* // ФТТ. 1970. 12, № 1. С. 203 – 210.
11. Диффузия в системе Cu - Zn при действии знакопеременных напряжений / *Кулемин А.В., Мицкевич А.М.* // ДАН СССР. 1969. 189, № 3. С. 518 - 520.
12. Диффузия углерода в железе и сплавах на его основе при ультразвуковом воздействии / *В.П.Манаенков, В.А.Лазарев, А.В.Кулемин и др.* // ФММ. 1976. 42. Вып. 2. С. 425 - 428.
13. Самодиффузия железа в сталях при ультразвуковом воздействии / *Голиков В.М., В.А.Лазарев, Кулемин А.В.* // Металлофизика. 1982. 4. № 1. С. 74 - 76.
14. Диффузия углерода в никеле при ультразвуковом воздействии /*В.М.Голиков, А.В.Кулемин, В.А.Лазарев, В.П.Манаенков* // Диффузионные процессы в металлах. Тула: Тул. политехн. ин-т, 1974. С. 63 - 68.
15. *В.Н. Северденко, В.В. Клубович, А.В. Степаненко.* Обработка металлов давлением с ультразвуком. Минск: Наука и техника, 1973. 288 с.
16. *Adda I., Philibert J.* Diffusion dans les solides. Paris: Presses universitaires d France, 1966. Vol. 2. 1296 p.
17. *Ю.Н.Коваль, О.М.Барабаш* Кристаллическая структура металлов и сплавов. Киев: Наукова думка, 1986. 599 с.
18. *Massalsky T.B. (Ed)* Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Edition, ASM International Metal Park, OH, 1990.
19. Влияние импульсного магнитного поля и растягивающих напряжений на миграцию атомов в меди / *Чачин В.Н., Скрипниченко А.Л. Мелещенко Б.А, и др* // Весці АН БССР, сер. фіз-тэхн., 1988. С. 48-53.
20. *Троицкий О.А.* Ультразвуковое электропластическое плющение металла // Вестник научно-технического развития. URL: www.vntr.ru (дата обращения15.05.2012) . Национальная Технологическая Группа. URL: www.ntgcom.com (дата обращения 15.05.2012). № 10 (26). 2009 г. С.42 – 49.
21. *Баранов Ю.В., Троицкий О.А., Авраамов Ю.С. и др.* Физические основы электроимпульсной и электропластической обработок и новые материалы. М.: МГИУ, 2001. 843 с.
22. *Келли А., Гровс Г.* Кристаллография и дефекты в кристаллах. М.:Мир, 1974. 567 с.
23. The Constant Magnetic Field Influence on Diffusion of ^{63}Ni in a-Fe / *Pokoev A.V., Stepanov D.I.,Trofimov I.S., Mazanko V.F.* // Phys. Stat. Sol. (a). 1993. V. 137. P. K1-K3.
24. *Покоев А.В., Степанов Д.И.* Диффузионная магнитная аномалия никеля в монокристаллическом кремнистом железе // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. № 6. С. 28-32.
25. *Pokoev A.V., Stepanov D. I.* Anisotropy of ^{63}Ni diffusion in monocristalline Fe-1.94 ат. % Si in constant magnetic field // Defect and Diffusion Forum. 1997. V.143-147. P. 419-424.
26. *Покоев А.В., Степанов Д.И.* Анизотропия диффузии ^{63}Ni в монокристаллическом кремнистом железе в

постоянном магнитном поле // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23, Вып. 5. С. 33-37.
27. Диффузия ^{63}Ni в поликристаллическом Co / *Миронов Д.В., Покоев А.В., Мазанко В.Ф.* // Металлофизика и новейшие технологии. 1998. Т. 20, № 5. С. 41-44.
28. Диффузия ^{63}Ni в поликристаллическом Co в присутствии внешнего постоянного магнитного поля / *Миронов Д.В., Покоев А.В., Мазанко В.Ф.* // Металлофизика и новейшие технологии. 1998. Т. 20, № 6. С. 62-65.
29. *Миронов Д.В., Покоев А.В.* Диффузионная магнитная аномалия зернограничной диффузии ^{63}Ni в поликристаллическом кобальте // Взаимодействие излучений с твердым телом: Материалы III междунар. науч. конф., 6-8 октября 1999 г., Минск: В 2 ч. Ч. 2. Минск: БГУ, 1999. С.173-175.
30. *Осинская Ю.В., Покоев А.В.* Комплексное исследование старения бериллиевой бронзы БрБ-2 в постоянном магнитном поле // Вестник СГУ. Самара. 2001. №4(22). С. 136 - 141.
31. *Осинская Ю.В., Покоев А.В.* Упрочнение бериллиевой бронзы БрБ-2 при старении в постоянном магнитном поле // ФиХОМ. 2003. № 3. С. 18 – 25.
32. Диффузия атомов внедрения и замещения в наклепанной матрице / *Т.Н.Лирчин, Л.Г.Чернуха, А.Г.Павлова и др.* // МиТОМ. 1973. № 2. С. 66 - 68.
33. Диффузионные процессы в твердой фазе при сварке /*Л. Н. Лариков, В. Р. Рябов, В. М. Фальченко.* М.: Машиностроение, 1975. 192 с.

DIFFUSION IN UNDER THE SIMULTANEOUS ACTION OF A CONSTANT MAGNETIC FIELD, THE QUASI-STATIC AND PULSED ULTRASONIC STRAIN AND AT ROOM AND ELEVATED TEMPERATURES

© 2012 D.V.Mironov[1], V.F.Mazanko[2], G.I.Prokopenko[2], B.N.Mordyuk[2], D.S.Gertsriken[2], S.E.Bogdanov[2], E.N.Hranovskaya[2], T.V.Mironova[1]

[1] Samara State Agriculture Academy
[2] Metal Physics Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev

Through a series of physico-chemical methods of analysis investigated the diffusion of various elements in copper, iron and alloys, their localization in the diffusion zone, a change of phase composition, mechanical properties and structural change in the ultrasonic effects. We used three schemes of treatment: alternating strain at an ultrasonic frequency at elevated temperatures, ultrasonic shock treatment, which combines ultrasonic vibrations with pulse plastic deformation, and the simultaneous action of ultrasonic vibrations of a constant magnetic field and the quasi-static deformation, carried out without heating. Determined by the mobility and distribution of the atoms, especially of phase formation, the mechanisms of migration in the applied treatments.
Key words: formation of phases, mobility of the atoms, ultrasonic effects, a constant magnetic field.

Denis Mironov, Candidate of Physics and Mathematics, Associate Professor, Head at the Mathematical Methods and Information Technology Department.
E-mail: dvonorim@mail.ru
Vladimir Mazanko, Doctor of Technics, Head at the Non-stationary Mass Carry Department.
E-mail: vmazanko@imp.kiev.ua
Georgiy Prokopenko, Doctor of Technics. Head at the Acoustics of Solid Department. E-mail: prokop@imp.kiev.ua
Bogdan Mordyuk, Candidate of Technics, Chief Research Fellow at the Acoustics of Solid Department.
E-mail: mordyuk@imp.kiev.ua
Dina Gertsriken, Candidate of Technics, Chief Research Fellow at the Non-stationary Mass Carry Department.
E-mail: dina_izotop@mail.ru
Serhey Bogdanov, Candidate of Technics, Research Fellow at the Non-stationary Mass Carry Department.
E-mail: bob@t.kiev.ua
Eketerina Hranovskaya, Candidate of Technics, Research Fellow at the Non-stationary Mass Carry Department.
E-mail: bob@t.kiev.ua
Tatiyana Mironova, Candidate of Physics and Mathematics, Assistant Lecturer at the Physics Department.
E-mail: mirt_777@mail.ru