

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ УСЛОВНОГО ПРЕДЕЛА УПРУГОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ НАНОПОРИСТЫХ СТРУКТУР

© 2011 С. П. Мурзин, В. И. Трегуб, Е. Л. Осетров

Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва
(национальный исследовательский университет)

В двигателестроении применение металлических материалов с нанопористой поверхностью перспективно для повышения антифрикционных свойств узлов трения и прирабатываемости трущихся поверхностей. Разработан метод формирования нанопористых структур металлических материалов лазерным воздействием. Подобные структуры возможно получить также при изотермической выдержке двухкомпонентных сплавов в вакууме, в этом случае накопление отдельных и тоннельных пор происходит с меньшей скоростью. Определена зависимость изменения условного предела упругости материала от длительности высокотемпературного воздействия в вакууме. Предложено эмпирическое выражение.

Предел упругости, материал металлический, сплав двухкомпонентный, структура нанопористая, компонент сублимирующий, формирование, воздействие лазерное, выдержка изотермическая, вакуум, поверхность, слой.

Введение

Нанопористые материалы обладают рядом уникальных физических свойств, определяемых наличием большого числа пор с наноразмерным поперечным сечением. В двигателестроении применение металлических материалов с нанопористой поверхностью перспективно для повышения антифрикционных свойств узлов трения и прирабатываемости трущихся поверхностей. Такие материалы могут эффективно поддерживать гидродинамическую смазку в условиях приработки и осуществлять аварийную смазку в случае разрыва гидродинамической пленки. На основе нанопористых твердокристаллических материалов возможно получение металлонаноконструктивов с повышенными эксплуатационными свойствами [1, 2].

Разработан метод формирования нанопористых структур металлических материалов, предоставляющий возможность создать в приповерхностном слое сплавов типа твердый раствор структуру со средним размером нанопор 30...60 нм [3, 4]. Основным механизмом образования нанопористой структуры является коагуляция вакансий, образующихся в результате сублимации компонента сплава с более высокой упругостью паров. В материале создается градиент концентраций, в дальнейшем данный компонент сублимирует в той мере, в какой обеспечивается его диффузия к поверхности. Условием для интенсификации массопереноса в твердой фазе

металлических материалов является нестационарная локальная деформация, вызываемая высокоэнергетическим внешним воздействием [5, 6]. При подводе энергии лазерного излучения обеспечивается локальность физических процессов по глубине и площади при сохранении исходных свойств материала в остальном объеме, а применение специальных оптических систем позволяет избирательно проводить обработку областей необходимой геометрии [7-9]. Для более точного описания процессов формирования наноразмерных пор и точечных дефектов, протекающих в приповерхностном слое двухкомпонентных сплавов типа твердый раствор за счёт сублимации компонента с высокой упругостью паров, целесообразно провести оценку изменения условного предела упругости.

Расчет зависимости условного предела упругости материала от длительности высокотемпературного воздействия в вакууме

При изотермической выдержке двухкомпонентных сплавов в вакууме накопление отдельных и тоннельных пор происходит с меньшей скоростью. Тепловое воздействие в среде с высокой степенью разрежения влияет не только на химический состав приповерхностного слоя, но и изменяет механические свойства металлических материалов и распределение напряжений. С увеличением толщины нанопористого слоя образец можно моделировать в виде многослойного компо-

зиционного материала. Относящийся к характеристикам размерной стабильности условный предел упругости такого материала, т.е. напряжение, при котором остаточная деформация достигает 0,05% от начальной длины образца, может отличаться от зарегистрированного в исходном состоянии. Для оценки влияния изменения состава приповерхностного слоя в результате сублимации компонентов сплава в вакууме необходимо определить зависимость толщины слоя, из которого удален сублимирующий компонент, от времени воздействия t .

Данную зависимость можно определить решением дифференциального уравнения параболического типа с постоянным коэффициентом диффузии методом разделения переменных [10, 11 и др.]. Для помещенной в вакуум достаточно толстой пластины из однофазного сплава метод разделения переменных применяется при решении дифференциального уравнения диффузии из полуограниченного тела в бесконечную среду при постоянной температуре:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (1)$$

где C – концентрация компонента с высокой упругостью паров; D – коэффициент диффузии; $x \in [0; \infty)$ – координата по толщине полуограниченного тела.

Граничные условия:

$$C = C_0 \text{ при } x \geq 0, t = 0, \quad (2)$$

$$C = C_0 \text{ при } x \rightarrow \infty, t \geq 0. \quad (3)$$

Уравнение испарения с поверхности ($x = 0, t > 0$) определяется:

$$D \frac{\partial C}{\partial x} = - \frac{dM_t}{dt}, \quad (4)$$

M_t – суммарная убыль массы сублимировавшего компонента за время t .

Количество сублимирующего компонента с единицы площади поверхности можно определить из выражения, следующего из уравнения Ленгмюра:

$$\frac{dM_t}{dt} = -k_\omega C_\Pi, \quad (5)$$

где $k_\omega = \omega/M_t$ – коэффициент массопереноса при испарении; ω – интенсивность испарения с единицы площади поверхности тела; $C_\Pi = C(0, t)$ – концентрация сублимирующего компонента на поверхности.

Уравнение (4) с учетом (5) может быть записано в виде:

$$D \frac{\partial C}{\partial x} = k_\omega C_\Pi. \quad (6)$$

Общее решение уравнения диффузии (1) с учетом условий (2), (3) и выражения (6):

$$\frac{C(x, t)}{C_0} = \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) + \exp(hx + Dth^2) \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + h\sqrt{Dt} \right) \right), \quad (7)$$

где $\operatorname{erf} y = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y \exp(-z^2) dz$ – функция ошибок [12, 13 и др.]; $h = k_\omega/D$.

Коэффициент массопереноса при испарении для сублимирующего компонента с высокой упругостью паров значительно больше, чем коэффициент объемной диффузии. Значение концентрации сублимирующего компонента на поверхности при $h = k_\omega/D \rightarrow \infty$ и $t > 0$:

$$\lim_{k_\omega/D \rightarrow \infty} C_\Pi = 0. \quad (8)$$

В этом случае испарение с поверхности лимитируется скоростью диффузии атомов сублимирующего компонента к поверхности, а уравнение (7) можно представить в виде выражения:

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right). \quad (9)$$

При испарении с плоской поверхности справедливо выражение:

$$\frac{dM_t}{dt} = -DC_0 \sqrt{\pi Dt}. \quad (10)$$

Проинтегрировав выражение (10), получаем:

$$M_t(t) = \frac{2C_0}{\sqrt{\pi}} \sqrt{Dt}. \quad (11)$$

Полагаем, что механические характеристики поверхностного слоя толщиной X существенно изменяются в том случае, когда концентрация сублимирующего компонента на границе этого слоя в плоскости $x = X$ изменится на величину $\delta C = (C_0 - C(X, t))/C_0$ от исходной. Тогда уравнение (9) можно представить в виде выражения:

$$\delta C = \operatorname{erf} z \frac{X}{2\sqrt{Dt}}, \quad (12)$$

где X – толщина слоя, в котором концентрация сублимирующего компонента отличается более чем на δC от исходной концентрации.

Решая уравнение (12) относительно X получим зависимость толщины слоя, в котором концентрация сублимирующего компонента отличается более чем на δC от исходной концентрации, от времени высокотемпературного воздействия:

$$X = Q_a \sqrt{Dt}, \quad (13)$$

время образования слоя толщиной X определяется выражением:

$$t = \left(\frac{X}{Q_a} \right)^2 D. \quad (14)$$

Для оценки зависимости условного предела упругости от длительности высокотемпературного воздействия в среде с высокой степенью разрежения воспользуемся выражением, полученным в работе [14] для определения усреднённого предела упругости многослойного материала пластины толщиной d :

$$\sigma_{0,05\text{ cp}}' = \frac{\sigma_{0,05}'(d-X)}{d} + \frac{\sigma_{0,05}''X}{d}, \quad (15)$$

где $\sigma_{0,05}'$ – условный предел упругости материала основы, т.е. материала с исходной концентрацией компонента с высокой упругостью паров C_0 ; $\sigma_{0,05}''$ – условный предел упругости материала покрытия (в данном случае – слоя, из которого удалён сублимирующий компонент).

Подставив выражение (14) в уравнение (15) и разделив правую и левую части на $\sigma_{0,05}'$, после выполнения соответствующих преобразований получим зависимость условного предела упругости материала от длительности высокотемпературного воздействия в вакууме для случаев, когда удаление сублимирующего компонента происходит с одной стороны пластины:

$$S_y = 1 - Q_a \sqrt{F_0} \left(1 - \frac{\sigma_{0,05}''}{\sigma_{0,05}'} \right), \quad (16)$$

где $S_y = \sigma_{y\text{ cp}}' / \sigma_{0,05}'$; $F_0 = Dt/h^2$ – время в безразмерной форме; h – толщина пластины.

Экспериментальное определение изменения условного предела упругости материала

С целью определения зависимости условного предела упругости материала от

длительности высокотемпературного воздействия в вакууме проведены экспериментальные исследования. В качестве модельного использовался сплав Л62 системы Cu–Zn с содержанием Zn ~38 %, являющийся однофазной структурой. Один из компонентов сплава (Zn) обладает более высокой упругостью пара, чем другой (Cu). Важным преимуществом использования данного сплава в качестве модельного при проведении экспериментальных исследований является то, что снижение концентрации цинка до уровня менее 20 % в поверхностном слое можно наблюдать визуально, т.к. латунь меняет свой цвет с исходного жёлтого на красный.

Определено влияние сублимации в вакууме на условный предел упругости материала. Исследования выполнены на образцах прямоугольной формы, изготовленных из листового материала толщиной 2 мм. Для снятия остаточных напряжений, возникающих в процессе изготовления, образцы отжигали в среде аргона в течение часа при температуре 503 К. При проведении экспериментальных исследований использовались две партии образцов. Образцы первой партии были разделены на три группы. Образцы каждой группы изотермически выдерживались в вакууме при температуре 723 К соответственно 16, 32 и 42 часа. Вторая партия образцов изотермически выдерживалась по тем же температурно-временным режимам в среде аргона. Температуру образцов в процессе выдержки контролировали с помощью хромель-алюмелевой термопары ТХА (тип К) [15].

Определялся условный предел упругости образцов, изотермически выдержанных в течение 16, 32 и 42 часов, а также образцов, выдержанных по тем же температурно-временным режимам в среде аргона. Условный предел упругости материала образцов, изотермически выдержанных в среде аргона в течение 16...42 ч, не менялся и составил $\sigma_{0,05} = 88 \pm 3$ МПа. В процессе изотермической выдержки при температуре 723 К в течение длительного времени в вакууме ($5 \cdot 10^{-3}$ Па) из поверхностного слоя образцов сублимировал Zn. Глубина обеднённого Zn слоя зависела от длительности изотермической выдержки в вакууме.

Значение условного предела упругости материала образцов, выдержанных в вакууме при температуре 723 К в течение 16 часов,

составило $\sigma_{0,05} = 74 \pm 4$ МПа. При выдержке 32 и 42 часа условный предел упругости образцов составил $\sigma_{0,05} = 70 \pm 3$ МПа.

Установлено, что изотермическая выдержка латуни в вакууме приводит к накоплению отдельных и тоннельных пор в приповерхностном слое, т.е. создаёт дополнительные концентраторы напряжений, которые и снижают условный предел упругости. Для учёта этого явления предложено эмпирическое выражение:

$$S_y = 1 - Q_a \sqrt{F_0} \left(1 - \frac{\sigma''_{0,05}}{\sigma'_{0,05}} \right) \left(\frac{D}{D_A} \right)^{F_0} \quad (17)$$

где D_A – коэффициент диффузии основного компонента сплава (меди в латуни); D – коэффициент диффузии сублимирующего компонента (цинка в латуни).

На рис. 1 представлены результаты расчета условного предела упругости для двухслойного материала латунь-медь и результаты экспериментальных исследований влияния изотермической выдержки при температуре 723 К в вакууме на условный предел упругости латуни.

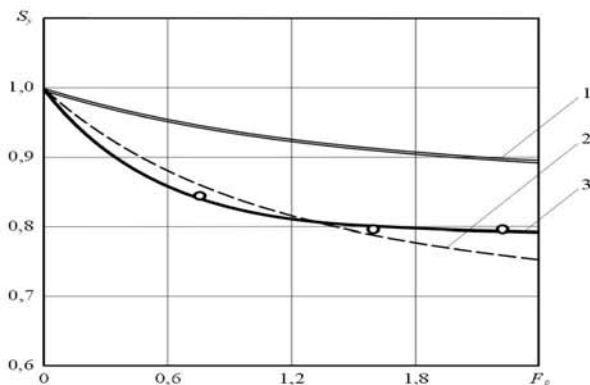


Рис. 1. Влияние изотермической выдержки при температуре 723 К в вакууме на условный предел упругости латуни: 1 – результат расчёта по формуле (16); 2 – результат расчета по формуле (17); 3 – результаты экспериментальных исследований

При построении экспериментальной зависимости безразмерное время определяли при значении коэффициента диффузии цинка в медь, равном $5,5 \cdot 10^{-11}$ м²/с [16]. Значения относительного условного предела упругости получали как отношение условных пределов упругости образцов, выдержанных одинаковое время в вакууме и среде аргона. Результаты расчёта условного предела упругости по уравнению (17) удовлетворительно коррелируют с результатами экспериментальных исследований, представленными на рис. 1.

Для оценки изменения массы образцов из латуни Л62 после изотермической выдержки при температуре 723 К использовались весы типа WA-31 с точностью 0,05 мг. Первоначально определяли массу пяти образцов, затем первый образец убирали и определяли массу четырех оставшихся и т.д. до тех пор, пока не определяли массу последнего. Масса каждого образца определялась как разность значений между результатами последовательных взвешиваний. Применение такой методики позволило оценить изменение массы образцов вследствие сублимации цинка. Результаты экспериментальных исследований влияния времени изотермической выдержки в вакууме t образцов из латуни Л62 на относительное изменение их массы ε_m представлены на рис. 2. Изотермическая выдержка в вакууме приводит к изменению массы образцов, которое тем значительней, чем больше время выдержки.

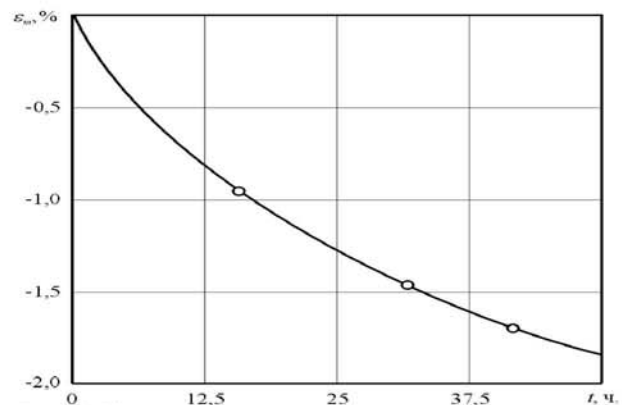


Рис. 2. Изменение массы образцов в процессе изотермической выдержки при температуре 723 К в вакууме

Заключение

Определена зависимость изменения условного предела упругости материала от длительности высокотемпературного воздействия в вакууме. При проведении экспериментальных исследований в качестве модельного использовался сплав Л62 системы Cu–Zn. Значение условного предела упругости материала образцов, изотермически выдержанных в среде аргона в течение 16...42ч, не изменялось и составило $\sigma_{0,05} = 88 \pm 3$ МПа. После выдержки в вакууме при температуре 723 К в течение 16 часов зарегистрировано снижение условного предела упругости материала до значения $\sigma_{0,05} = 74 \pm 4$ МПа, а при выдержке 32 и 42 часа – до $\sigma_{0,05} = 70 \pm 3$ МПа.

Более интенсивное порообразование имеет место на участках, прилегающих к границам зерен. Наблюдаются не только отдельные, но и тоннельные поры, как правило, расположенные около границ зёрен и пронизывающие приповерхностный слой, обеднённый компонентом с более высокой упругостью паров. При этом отдельные поры коагулируют в более крупные, соединяясь между собой, образуют тоннельные поры. Поскольку границы зёрен и области, прилегающие к ним, более интенсивно обедняются компонентом с высокой упругостью паров, то пересыщение вакансиями и образование пор прежде всего развивается на этих участках. Образующиеся поры снижают не только прочность границ зерен, но и оказывают влияние на объёмные свойства материала. Дополнительные концентраторы напряжений снижают условный предел упругости. Для расчёта изменения условного предела упругости металлических материалов при изотермической выдержке в вакууме предложено эмпирическое выражение.

Проведена оценка изменения массы образцов. Относительное изменение массы образцов, которые изотермически выдерживались в вакууме при температуре 723 К 16, 32 и 42 часа, составляет: 0,9 %, 1,4 % и 1,7 % соответственно. Изотермическая выдержка в вакууме приводит к изменению массы образцов, которое тем значительней, чем больше время выдержки.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

Библиографический список

1. Мурзин, С.П. Формирование наноразмерных пористых структур твердокристаллических материалов при воздействии лазерного излучения [Текст] / С.П. Мурзин, В.И. Трегуб, А.В. Меженин // Изв. Самар. научн. центра Российской академии наук. 2008. -Т. 10, -№ 3. -С. 772-774.
2. Первые нанопористые полимерные антифрикционные металлонаноконпозиты [Текст] / В.А. Мить, О.В. Афоничева, Э.Е. Саид-Галиев [и др.] // Трение и смазка в машинах и механизмах. - 2009. -№ 2. -С. 23-30.
3. Лазерное наноструктурирование металлических материалов с применением подвижных фокусаторов излучения [Текст] /

С.П. Мурзин, В.И. Трегуб, А.В. Меженин [и др.] // Компьютерная оптика. -2008. -Т. 32, - № 4. -С. 353-356.

4. Создание нанопористых металлических материалов с применением лазерного воздействия [Текст] / С.П. Мурзин, Е.Л. Осетров, Н.В. Трегуб [и др.] // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2009. -Т. 11, -№5 - С. 102-105.

5. Мазанко, В.Ф. Массоперенос в металлах в условиях многократно повторяющихся импульсных воздействий [Текст] / В.Ф. Мазанко, Д.С. Герцрикен, В.М. Фальченко // Металлофизика и новейшие технологии (UKR). - 2000. - Т. 22, - № 8. - С. 40-48.

6. Формирование нанопористых структур металлических материалов циклическим упруго пластическим деформированием при лазерном воздействии [Текст] / С.П. Мурзин, Е.Л. Осетров, Н.В. Трегуб [и др.] // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. - 2010. - Т. 12, - № 4. - С. 182-185.

7. Мурзин, С.П. Формирование энергетического воздействия при лазерной обработке материалов [Текст] / С.П. Мурзин, С.Ю. Ключков, В.И. Артюшина // Вестн. Самар. гос. ун-та. - 2006. № 3(43). С. 160-166.

8. Формирование лазерного излучения для создания наноразмерных пористых структур материалов [Текст] / Н.Л. Казанский, С.П. Мурзин, А.В. Меженин [и др.] // Компьютерная оптика. - 2008. - Т. 32, - № 3. - С. 246-248.

9. Казанский, Н.Л. Оптическая система для проведения селективной лазерной сублимации компонентов металлических сплавов материалов [Текст] / Н.Л. Казанский, С.П. Мурзин, В.И. Трегуб // Компьютерная оптика. - 2010. - Т. 34, - № 4. - С. 481-486. ISSN 0134-2452.

10. Куликов, Г.М. Метод Фурье в уравнениях математической физики [Текст] / Г.М. Куликов, А.Д. Нахман - М.: Машиностроение, 2000. - 156 с.

11. Полянин, А.Д. Методы решения нелинейных уравнений математической физики и механики [Текст] / А.Д. Полянин, В.Ф. Зайцев, А.И. Журов - М.: Физматлит, 2005. - 256 с.

12. Янке, Е. Специальные функции [Текст] / Е. Янке, Ф. Эмде, Ф. Леш: под ред. Л.И. Седова. - М.: Наука, 1977. - 342 с.

13. Корн, Г. Справочник по математике (для научных работников и инженеров): 4-е изд. [Текст] / Г. Корн, Т. Корн - М.: Наука, 1977. - 830 с.

14. Фридман, Я.Б. Механические свойства металлов: 3-е изд., перераб. и доп. [Текст] / Я.Б. Фридман - М.: Машиностроение, 1974. Ч.1. Деформация и разрушение. - 472 с. Ч.2. Конструкционная прочность. - 368 с.

15. ГОСТ 6616-94. Преобразователи термоэлектрические. Общие технические усло-

вия. Введ. 01.01.1999. М. Издательство стандартов, 1998. 12 с.

16. Бокштейн, Б.С. Строение и свойства металлических сплавов [Текст] / Б.С. Бокштейн - М.: Металлургия, 1971. - 496 с.

DEFINITION OF THE APPARENT ELASTIC LIMIT'S CHANGE IN METAL MATERIALS AT NANOPOROUS STRUCTURES FORMATION

© 2011 S. P. Murzin, V. I. Tregub, E. L. Osetrov

Samara State Aerospace University named after academician S.P. Korolyov
(National Research University)

In the propulsion engineering application of metal materials with nanoporous surface is perspective for rising antifrictional properties of tribological units and interacting surfaces conformability. The method of formation nanoporous structures in metal materials by laser influence is developed. Similar structures could also be received by vacuum isothermal soaking of binary alloys, in this case accumulation of separate and tunnel pores occurs with smaller speed. Dependence of material apparent elastic limit's change on duration of high-temperature influence in vacuum is defined.

Elastic limit, metal material, binary alloy, nanoporous structure, sublimating component, formation, laser influence, isothermal soaking, vacuum, surface, layer.

Информация об авторах

Мурзин Сергей Петрович, доктор технических наук, профессор кафедры автоматических систем энергетических установок, Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва (национальный исследовательский университет). Тел.: (846) 267-46-61. E-mail: murzin@ssau.ru. Область научных интересов: лазерные технологии и нанотехнологии, лазерная физика и оптика.

Трегуб Валерий Иванович, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии металлов и авиаматериаловедения, Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва (национальный исследовательский университет). Тел.: (846) 267-46-61. E-mail: tvi_v@rambler.ru. Область научных интересов: физика твёрдого тела и нанотехнологии.

Осетров Евгений Леонидович, инженер, Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва (национальный исследовательский университет). Тел.: (846) 267-46-61. E-mail: murzin@ssau.ru. Область научных интересов: лазерные системы и технологии, лазерная физика, нанотехнологии.

Murzin Serguei Petrovich, Doctor of Engineering science, the professor, Samara State Aerospace University named after academician S.P. Korolyov (National Research University). E-mail: murzin@ssau.ru. Phone: (846) 267-46-61. Area of research: laser technology and nanotechnology, laser physics and optic.

Tregub Valery Ivanovich, Candidate of Engineering science, the associate professor, Samara State Aerospace University named after academician S.P. Korolyov (National Research University). E-mail: tvi_v@rambler.ru. Phone: (846) 267-46-61. Area of research: solid-state physics and nanotechnology.

Osetrov Evgeniy Leonidovich, the engineer, Samara State Aerospace University named after academician S.P. Korolyov (National Research University). E-mail: murzin@ssau.ru. Phone: (846) 267-46-61. Area of research: laser systems and technologies, laser physics, nanotechnologies.