Metallophysics and Advanced Technologies
Металофіз. новітні технол.
Metallofiz. Noveishie Tekhnol.
2019, vol. 41, No. 11, pp. 1499–1517
https://doi.org/10.15407/mfint.41.11.1499
Reprints available directly from the publisher

© 2019 G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine
Published by license under
the G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics–
N.A.S. of Ukraine Publishers imprint.
Printed in Ukraine.

PHYSICS OF STRENGTH AND PLASTICITY

PACS numbers: 43.35.+d, 62.20.Qp, 81.40.Ef, 81.65.-b, 81.65.Lp, 83.10.Tv

Зміцнення поверхневих шарів латуні ЛС59-1 за умов витримки та високочастотної ударної деформації у рідкому азоті

М. О. Васильєв, Б. М. Мордюк, С. М. Волошко[*], В. І. Закієв[**], А. П. Бурмак[*], Д. В. Пефті[*]

Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна
[*]*Національний технічний університет України*
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
просп. Перемоги, 37,
03056 Київ, Україна
[**]*Національний авіаційний університет,*
просп. Космонавта Комарова 1,
03058 Київ, Україна

Експериментально досліджено зміни мікротвердості *HV* поверхневих шарів двофазної латуні ЛС59-1 в залежності від тривалості витримки в середовищі рідкого азоту та кріогенної ультразвукової ударної обробки (УЗУО) за квазі-ізостатичних умов. Показано, що ефект зміцнення поверхні латуні складає ≅1,8–2 рази за умов кріодеформації, а максимальне значення мікротвердості 3,34 ГПа досягається після кріо-УЗУО впродовж 10 с. Ефект зміцнення реєструється на глибині до ≅1 мм. З використанням методу інструментального індентування встановлено зміни інструментальної твердості H_{IT}, модуля Юнга та характеристики пластичності δ_H ма-

Corresponding author: Mykhailo Oleksiyovych Vasylyev
E-mail: vasil@imp.kiev.ua

G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine
[*]*National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',*
37 Peremohy Ave., UA-03056 Kyiv, Ukraine
[**]*National Aviation University,*
1 Cosmonaut Komarov Ave., UA-03058 Kyiv, Ukraine

Citation: M. O. Vasylyev, B. M. Mordyuk, S. M. Voloshko, V. I. Zakiyev, A. P. Burmak, and D. V. Pefti, Hardening of Surface Layers of Cu–39Zn–1Pb Brass at Holding and High-Frequency Impact Deformation in Liquid Nitrogen, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 11: 1499–1517 (2019) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.41.11.1499.

теріялу поверхневого шару після кріо-УЗУО. З врахуванням даних рентґенівського аналізу проаналізовано можливі чинники виявленого деформаційного зміцнення.

Ключові слова: латунь, ультразвукова ударна обробка, кріо-деформація, мікротвердість, модуль пружності, характеристика пластичності, інструментальне індентування.

The microhardness *HV* changes of the surface layers of biphasic brass Cu–39Zn–1Pb are experimentally investigated depending on the duration of exposure in the liquid nitrogen and on the time of cryogenic ultrasonic impact treatment (cryo-UIT) under quasi-isostatic conditions. As shown, the strengthening effect for the brass surface is ≅1.8–2 times under cryo-deformation conditions and the maximum *HV* value of 3.34 GPa is reached after cryo-UIT for 10 s. The effect of strengthening is registered at a depth up to ≅1 mm. After cryo-UIT, the changes in the instrumental hardness, H_{IT}, Young's modulus, E, and the plasticity characteristics, δ_H, of the surface layer material are established by means of instrumental indentation method. Taking into account the data of X-ray analysis, possible factors of the detected strain hardening are analysed.

Key words: brass, ultrasonic impact treatment, cryo-deformation, microhardness, elastic modulus, plasticity characteristics, instrumental indentation.

Экспериментально исследованы изменения микротвёрдости *HV* поверхностных слоёв двухфазной латуни ЛС59-1 в зависимости от продолжительности выдержки в среде жидкого азота и криогенной ультразвуковой ударной обработки (УЗУО) в квазиизостатических условиях. Показано, что эффект упрочнения поверхности латуни составляет ≅1,8–2 раза в условиях крио-деформации, а максимальное значение микротвёрдости 3,34 ГПа достигается после крио-УЗУО в течение 10 с. Эффект упрочнения регистрируется на глубине до ≅1 мм. С использованием метода инструментального индентирования установлены изменения инструментальной твёрдости H_{IT}, модуля Юнга и характеристики пластичности δ_H материала поверхностного слоя после крио-УЗУО. С учётом данных рентгеновского анализа проанализированы возможные факторы обнаруженного деформационного упрочнения.

Ключевые слова: латунь, ультразвуковая ударная обработка, криодеформация, микротвёрдость, модуль упругости, характеристика пластичности, инструментальное индентирование.

(Отримано 10 липня 2019 р.)

1. ВСТУП

Створення металевих матеріялів з оптимальним поєднанням таких найважливіших механічних характеристик, як міцність і пластичність, представляє значний науковий і практичний інтерес. Таким

вимогам задовольняють нанокристалічні метали і стопи, які характеризуються аномально високою міцністю в порівнянні з полікристалічними аналогами з мікронним і навіть субмікронним (0,1–1,0 мкм) розміром зерна [1–4].

Механічні властивості металевих матеріялів в основному визначаються їх структурними характеристиками, в тому числі розміром зерна, щільністю дислокацій і двійників [5–9]. Саме тому модифікація дислокаційної структури та подрібнення кристалітів/зерен шляхом інтенсивної пластичної деформації на сьогодні є одним з найважливіших засобів підвищення міцності традиційних металевих матеріялів [10, 11]. Згідно до співвідношення Холла–Петча, міцність може бути значно підвищена при зменшенні розміру зерна до субмікро- та нанометрової величини. Вважається, що деформація за кімнатної температури може сприяти подрібненню зерен, яке обумовлює деформаційне зміцнення, лише до певної критичної величини, що обумовлено перебігом процесів динамічної рекристалізації [12]. Рух границь рекристалізованих зерен може бути загальмований пониженням температури деформації, наприклад до температур рідкого азоту [13].

Дослідженню впливу кріообробки та кріодеформації на механічні властивості латуней різного складу, у тому числі стопів системи Cu–Zn, присвячено значну кількість робіт [13, 14], оскільки їх широко використовують у промисловості, зокрема як тверді припої для з'єднання та ущільнення трубопроводів з мідних стопів.

Так, в [15] досліджували механічні властивості у процесі кріогенної обробки латунного дроту (Cu–63 ат.%, Zn–37 ат.%), який застосовують для електроіскрового різання. Зразки охолоджували протягом 9 год. до температури –184°C, а потім після витримки впродовж 18 год. нагрівали протягом 9 год. до кімнатної температури. Спостерігалось зниження міцності, пояснене зняттям внутрішніх напружень, які виникали під час попереднього волочіння латунного дроту. За результатами рентґеноструктурного аналізу розмір зерна зменшувався від 76 до 40 нм. Відзначено також істотне підвищення електропровідності після кріообробки.

Вплив низьких температур на мікротвердість та мікроструктуру латуні 60/40 (Cu–60 ат.%, Zn–40 ат.%) та бронзи SAE 64 (Cu–80 ат.%, Sn–10 ат.%, Pb–10 ат.%) досліджено в [16]. Зразки витримували у рідкому азоті протягом 24, 48, 72 та 120 год. У вихідному стані розмір зерна латуні становив ~46 мкм і мікротвердість 118 *HV*, а для бронзи — ~40 мкм і 95 *HV* відповідно. Після витримки у рідкому азоті тривалістю від 24 до 120 год. мікротвердість латуні зростала до 139 *HV*, бронзи — до 155 *HV*.

Вплив динамічної пластичної деформації (ДПД) за температури рідкого азоту на механічні властивості та мікроструктуру стопу Cu–Zn (68% ваг. Cu та 32% ваг. Zn) досліджено в [14]. Випробування на

розтяг показали, що латунь після кріо-ДПД має високу міцність та обмежену пластичність. Було висловлено припущення, що основною причиною спостережуваної механічної поведінки була наявність деформаційних двійників, які відігравали важливу роль у зміцненні, та смуг зсуву, що знижували пластичність матеріялу.

Таким чином, методи кріогенної інтенсивної пластичної деформації (ІПД) доцільно застосовувати для формування високоміцних станів стопів на основі міді. У той же час, формування матеріялів із зміцненими поверхневими шарами з ґрадієнтною структурою може бути ефективним з огляду на можливість керування міцністю/пластичністю залежно від співвідношення властивостей і геометричних розмірів поверхневого шару та серцевини [17]. Однак, обсяг досліджень впливу поверхневих методів ІПД на властивості та структуру стопів на основі міді досить обмежений і відомості про використання обробки за низьких температур відсутні.

Метою даної роботи є дослідження впливу високочастотної ударної деформації за допомогою ультразвуку за кріогенних температур на механічні властивості поверхні латуні ЛС59-1.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Дослідження проводили на багатокомпонентному стопі ЛС59-1, хімічний склад (у % мас.) якого наведено в табл. 1. Використовували зразки у вигляді циліндрів діаметром 15 мм і висотою 8 мм (±0,5 мм), одержані різанням прутків перпендикулярно напрямку прокатки. Вихідний стан зразків отримували після стандартного рекристалізаційного відпалу за температури 500°C, який дозволив одержати двофазну структуру $\alpha + \beta$ з достатньо високою кількістю β-фази.

Після цього проводили високочастотну ударну обробку поверхні зразків за допомогою ультразвукового приладу УЗГ-300 (рис. 1), який складається з ультразвукового генератора (*7*) частотою 21 кГц та потужністю 0,6 кВт, вібратора зі ступінчастим концентратором (*1*), на якому за допомогою пружин розміщували ударну головку [18–20].

Оброблення проводили циліндричним бойком (*3*) діаметром 5 мм

ТАБЛИЦЯ 1. Хімічний склад латуні ЛС59-1.

TABLE 1. Chemical composition of Cu–39Zn–1Pb brass.

Масова частка елемента, %								
Cu	Zn	Pb	Mn	Sn	Ni	Fe	Si	Sb
58,9	39,6	1,04	0,03	0,01	0,03	0,05	0,43	0,01

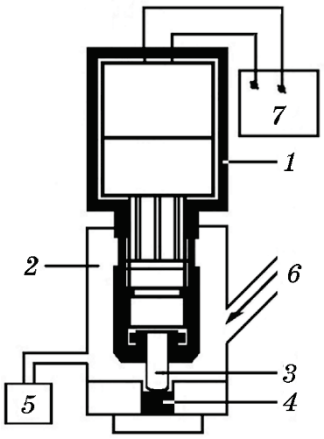


Рис. 1. Схема пристрою для ультразвукової ударної обробки (УЗУО): *1* — вібратор зі ступінчастим концентратором, *2* — герметична камера, *3* — бойок, *4* — зразок, *5* — манометр, *6* — канал для заповнення рідким азотом, *7* — ультразвуковий генератор.

Fig. 1. Scheme of device for ultrasonic impact treatment (UIT): *1*—vibrator with a step-like horn, *2*—sealed chamber, *3*—pin, *4*—sample, *5*—pressure gauge, *6*—the channel for filling the chamber with liquid nitrogen, *7*—ultrasonic generator.

та довжиною 18 мм (із заґартованої сталі ШХ15), розміщеним в ударній голівці. Рідкий азот подавали по каналу (*6*) у герметичну камеру (*2*). Амплітуда торця концентратора складала $A = 25$ мкм. За рахунок періодичного контакту бойка з торцем концентратора бойок отримував імпульс сили та кінетичну енергію, яка витрачалась на деформування поверхневих шарів зразка, спричинене уданими імпульсами. Тривалість обробки варіювалася від 5 до 200 с. У процесі навантаження зразок отримував 10^4–10^5 ударів.

Зразок розміщували у спеціальній сталевій оправці діаметром 15 мм, в яку заглиблювався на 2 мм. Таким чином, у процесі контактної обробки зразок увесь час знаходився у зоні дії бойка в замкненому об'ємі, тобто в умовах, наближених до гідростатичного стиснення.

Вимірювання мікротвердості проводили на приладі ПМТ-3 за методом Вікерса на поверхні зразків при навантаженні 100 г, а визначення змін мікротвердості по товщині модифікованого шару на поперечному шліфі — при навантаженні 20 г. Величину навантаження обирали таким чином, щоб внесок у мікротвердість обумовлювався саме зміцненим шаром без впливу матеріялу основи.

За значеннями величини мікротвердості *HV* з урахуванням табличного значення коефіцієнта Пуассона ($\nu = 0{,}35$) та експеримента-

льно визначеного модуля Юнга латуні ЛС59-1 (E) розраховано межу плинності $\sigma_{0,2}$ (1) [21], характеристику пластичності δ_H (2) [22] та межу міцності σ_S (3) [23]:

$$0{,}33HV \approx \sigma_{0,2}, \text{ ГПа} \tag{1}$$

$$\delta_H = 1\text{–}14{,}3\,(1 - \nu - 2\nu^2)\,HV/E, \tag{2}$$

$$\sigma_S = HV/(0{,}28 + 0{,}6\ln[3E/(4+\nu)\sigma_{0,2}]). \tag{3}$$

Крім того, фізико-механічні властивості поверхні зразків латуні після УЗУО в рідкому азоті та у вихідному стані досліджували методом неперервного вдавлювання індентора (інструментального індентування) з використанням універсального мікро/нанотвердоміра «Micron-Gamma» [24]. Випробування проводили з навантаженням 50 Гс зі швидкістю навантаження 5 Гс/с. На кожному зразку проводили по п'ять вимірювань з кроком 50 мкм між відбитками індентора. Корекцію експериментальних діаграм індентування здійснювали за методикою, описаною у роботі [25]. Аналіз і обробка зареєстрованих діаграм індентування для визначення твердості й контактного модуля пружності проводились автоматично за допомогою програмного забезпечення приладу та базувались на методі Олівера і Фара [26], прийнятого за міжнародний стандарт [27].

На рисунку 2 наведено схему діаграми вдавлювання, на якій позначено наступні величини, що застосовують у подальших розрахунках механічних характеристик: h — максимальна глибина вдав-

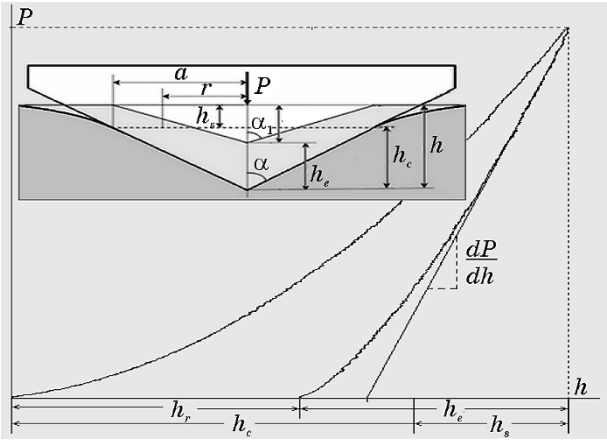


Рис. 2. Діаграма вдавлювання індентора та схематичне представлення невідновленого та відновленого відбитка.

Fig. 2. Diagram of the indentor indentation and schematic representation of a non-renewed and restored imprint.

лювання, h_r — глибина відновленого відбитка, h_c — контактна глибина, h_s — зміщення контактної поверхні при вдавлюванні, h_e — пружне відновлення відбитка, $2a$ — розмір відбитка на поверхні після навантаження, α та α_1 — кути між віссю та гранню при навантаженні і після зняття навантаження, відповідно. Видно, що контактна глибина дорівнює $h_c = h - h_s$, де h_s — зміщення контактної поверхні при вдавлюванні, що обумовлене відхиленням поверхні навколо відбитка, залежить від геометрії індентора та розраховується за формулою $h_s = \varepsilon\,(P/S)$, де $S = dP/dh$ — контактна жорсткість, яка визначається при лінійній апроксимації приблизно 30% кривої розвантаження, починаючи від P, або як похідна до кривої розвантажування в точці h, ε — коефіцієнт форми індентора (для піраміди Берковича $\varepsilon = 0{,}75$).

Значення проекції контактної площини відбитку визначали як $A = 24{,}5\,h_c^2$, а твердість за інструментального індентування визначали з використанням формули (4):

$$H_{\text{IT}} = \frac{P}{a} = \frac{P}{24{,}5}\,h_C^2\,. \tag{4}$$

Контактний модуль пружності, величина, що враховує пружну взаємодію матеріялу з індентором, розраховували за формулою (5), де $\beta = 1{,}034$ — поправочний коефіцієнт для індентора Берковича:

$$E = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta}\frac{S}{\sqrt{A}}\,. \tag{5}$$

Характеристику пластичності δ_A при інструментальному індентуванні розраховували за співвідношенням площ на діаграмі вдавлювання (6), які характеризують роботу, що витрачається на пластичну (A_P), пружну (A_e) та загальну (A_t) деформацію при вдавлюванні індентора [22]:

$$\delta_A = \frac{A_p}{A_t} = 1 - \frac{A_e}{A_t}\,. \tag{6}$$

Характеристику пластичності δ_A при інструментальному індентуванні визначали у одному експерименті при контактній взаємодії індентора з досліджуваним зразком, що не потребувало додаткового визначення модуля Юнга, твердості та коефіцієнта Пуассона, яке вносили б деяку похибку.

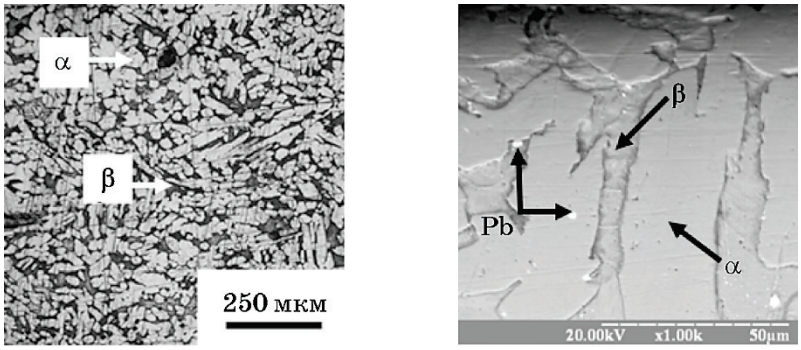
При дослідженні мікроструктури і хімічного складу поверхні та поперечного перерізу зразків використовували оптичний мікроскоп МІМ8-М і растровий електронний мікроскоп TESCAN Vega, обладнаний енергодисперсійним мікроаналізатором OXFORD Instruments X-MAX 50 мм^2.

Рентґенівський аналіз проведено з використанням дифрактометра Rigaku Ultima IV у мідному випромінюванні (λ_{CuK_α} = 0,15418 нм). Для дослідження зразків використано схему фокусування за Брегом–Брентано. Умови проведення досліджень: інтервал кутів $2\theta = 20°–120°$, крок зйомки — 0,04°, час витримки в точці — 2 с, тривалість зйомки одного зразка — 90 хв.

Аналіз отриманих рентґенівських спектрів та проведення кількісного та якісного фазового аналізу здійснено з використанням програмного забезпечення PDXL, міжнародної бази даних дифракції ICDD (PDF-2) та відкритої бази кристалографічних даних COD. Розрахунок розміру областей коґерентного розсіяння (ОКР) та ступеня деформації кристалічної ґратниці проведено за методом Холдера–Ваґнера. Кількісний фазовий аналіз проведений методом RIR (Reference Intensity Ratio) полягає у порівнянні відношення інтенсивностей найсильніших рефлексів фази і корунду в їх суміші з масовими частками.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Мікроструктура латуні у вихідному стані після відпалу сформована сумішшю зерен α- і β-фаз (рис. 3, *а*), а також містить включення свинцю (Pb) в обох фазах (рис. 3, *б*). Зазначені фази мають різну будову кристалічних ґратниць: α-фаза з ГЦК-кристалічною ґратницею — це твердий розчин цинку в міді. Як зазначалось вище, відпал сприяв утворенню значної кількості β-фази — твердого розчину на базі хімічної сполуки CuZn з ОЦК-кристалічною ґратницею. Да-



а *б*

Рис. 3. Мікроструктура (*а* — оптична мікроскопія, *б* — растрова електронна мікроскопія) латуні ЛС59-1 у вихідному стані.

Fig. 3. Microstructure (*a*—optical microscopy, *б*—scanning electronic microscopy) of Cu–39Zn–1Pb brass in the initial state.

ні, отримані за допомогою енергодисперсійного рентґенівського аналізу фазових складових у растровому електронному мікроскопі, засвідчили різницю у вмісті основних хімічних елементів у α- і β-фазах (табл. 2).

На рисунку 4 представлено результати вимірювання мікротвердості поверхневих шарів латуні ЛС59-1 після витримки у рідкому азоті впродовж 24 годин, нагрівання до кімнатної температури та повторної витримки у рідкому азоті впродовж 30 годин. Видно, що порівняно з вихідною мікротвердістю, яка для α-фази складає 0,96 ГПа, а для β-фази — 1,28 ГПа, витримка у рідкому азоті сприяє зміцненню обох фаз. Більше того, нагрівання зразка до кімнатної температури (за якої здійснювались вимірювання) та повторна витримка у середовищі рідкого азоту спричиняє подальше підвищення мікротвердості α- і β-фаз порівняно з вихідним станом (загалом на 32% і на 43%, відповідно). Подальше циклування температури до суттєвих змін *HV* не призводить.

Отримані результати корелюють з даними роботи [16], у якій ви-

ТАБЛИЦЯ 2. Хімічний склад латуні ЛС59-1 у вихідному стані.

TABLE 2. Chemical composition of Cu–39Zn–1Pb brass in the initial state.

Хімічний елемент \ *C*, ат.%	α	β
Cu	63,71	56,45
Zn	36,29	43,55

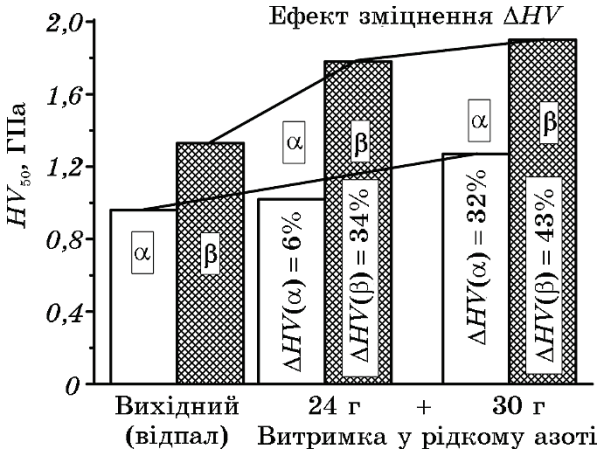


Рис. 4. Зміцнення латуні за умов витримки у рідкому азоті.

Fig. 4. Strengthening of brass at holding in liquid nitrogen.

явлено зростання твердості після витримки у середовищі рідкого азоту, яке пояснюється зміною зеренної структури. Слід також згадати роботи [28, 29], що описують перебіг процесів впорядкування та мартенситних перетворень за пониження температур до температур рідкого азоту навіть з певним проявом ефекту пам'яті форми. Згідно [29] послідовність утворення фаз за пониження температур відбувається у наступному порядку: невпорядкована ОЦК β-фаза — впорядкована *B*2 фаза — орторомбічні 9*R* або 18*R* фази — ГЦТ 3*R* або 6*R*, або гексагональна 2*H* фази. Перебіг прямих і зворотних мартенситних перетворень може бути додатковим чинником зміцнення. Так, наприклад, у [30] показано можливість зміцнення стальних зразків за рахунок багатократного $\gamma \to \alpha \to \gamma$-перетворення. Це призводить до суттєвого подрібнення структурних елементів до нанорівня [31].

У той же час за умов ультразвукової ударної обробки ефект зміцнення до 263% досягається вже після 20 с обробки (рис. 5, крива *1*). Визначити мікротвердість окремо для α- та β-фаз після УЗУО не вдається, тому мається на увазі деяке усереднене значення мікротвердості. Це може підтверджувати припущення про ефективність багатократних прямих/зворотних мартенситних перетворень для

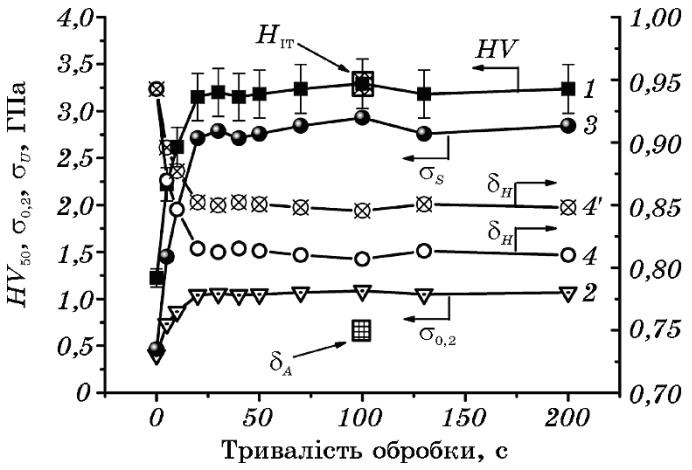


Рис. 5. Мікротвердість HV_{100}(*1*), межа плинності $\sigma_{0,2}$ (*2*), міцності σ_S (*3*) та характеристика пластичності δ_H (*4*) латуні ЛС59-1 після УЗУО в середовищі рідкого азоту (A = 25 мкм). H_{IT} — інструментальна твердість, δ_A — характеристика пластичності.

Fig. 5. The microhardness HV_{100}(*1*), yield strength $\sigma_{0,2}$ (*2*), the ultimate strength σ_S (*3*), and the plasticity characteristics δ_H (*4*) of the Cu–39Zn–1Pb brass after the UIT in a liquid nitrogen medium (A = 25 μm). H_{IT}— instrumental hardness, δ_A—characteristic of plasticity.

зміцнення. У випадку кріо-УЗУО фазові перетворення можуть відбуватись за рахунок охолодження до кріогенних температур і наступного періодичного деформаційного нагрівання та охолодження впродовж високочастотної ударної дії. Тому цілком можливий ефект фазового нагартування у зернах α-фази за рахунок циклічного прикладення напружень, спричинених змінами об'єму зерен β-, *B*2-, *R*-фаз під час перетворень. Однак, для підтвердження цього можливого механізму зміцнення необхідні додаткові дослідження з залучення трансмісійної електронної мікроскопії та калориметрії/резистометрії.

Залежності мікротвердості та інших механічних характеристик (межа плинності і міцності та характеристика пластичності) латуні ЛС59-1 від тривалості УЗУО в рідкому азоті впродовж 5–200 с, отримані із застосуванням формул (1)–(3), мають подібний характер. Найбільш суттєві зміни відбуваються на початкових стадіях деформаційної обробки (рис. 5). Характеристика пластичності також зменшується порівняно з вихідним значенням (0,936) вже на початкових стадіях деформації (УЗУО впродовж 20 с). Значення межі плинності $\sigma_{0,2}$ та межі міцності σ_S збільшуються порівняно з вихідним станом латуні приблизно в 3 та 4 рази відповідно (рис. 5, криві *2*, *3*). Це пов'язано з суттєвим зростанням мікротвердості. Надалі механічні характеристики (HV, $\sigma_{0,2}$, σ_S, δ_H) залишаються майже незмінними незалежно від тривалості УЗУО. Час обробки також суттєво не впливає на значення характеристики пластичності $\delta_H = 0{,}827–0{,}883$.

Отримані результати узгоджуються з даними роботи [14], у якій також було виявлено підвищення HV після динамічної пластичної деформації за температури рідкого азоту. Слід зазначити, що у випадку кріогенної УЗУО реєструється подвоєння HV, що у п'ять разів перевищує ефект зміцнення після витримки у рідкому азоті (рис. 4). Як зазначалось вище, можливим поясненням такого зростання ступеню зміцнення може бути факт багатократного перебігу впорядкування/втрати порядку та фазових перетворень у β-фазі [30] та фазового нагартування α-фази за умов кріогенної УЗУО. Крім того, згідно [14] динамічна пластична деформація може спричиняти появу високою щільністю дислокацій, двійників і смуг зсуву, які за рахунок пересічення сприятимуть утворенню нанорозмірних зерен. Зазначені типи дефектів можуть відігравати важливу роль у зміцненні.

Для зразка латуні після УЗУО впродовж 100 с, для якого спостерігалось найбільше значення мікротвердості на поверхні, визначено зміну мікротвердості за глибиною модифікованого шару при навантаженні 20 г (рис. 6). На залежності HV_{20} від відстані до обробленої поверхні можна виділити п'ять областей. Перша область товщиною ~120 мкм характеризується максимальним значенням мік-

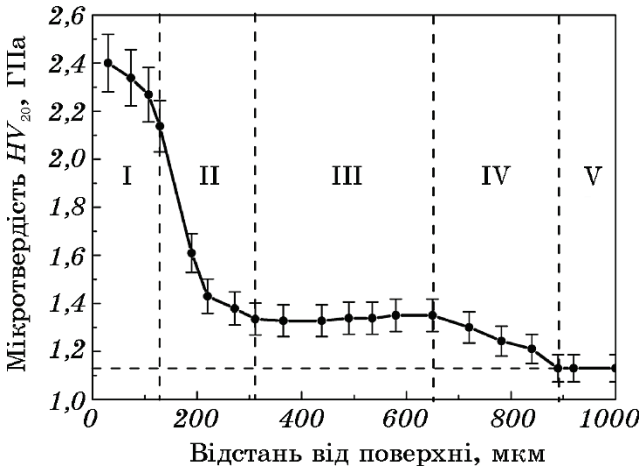


Рис. 6. Зміна мікротвердості за глибиною модифікованого шару латуні ЛС59-1 після УЗУО в рідкому азоті ($\tau = 100$ с, $A = 25$ мкм).

Fig. 6. Change of microhardness at the depth of the modified layer of Cu–39Zn–1Pb brass after UIT in liquid nitrogen ($\tau = 100$ s, $A = 25$ μm).

ротвердості HV_{20} = 2,4 ГПа, яке все ж дещо нижче від значення, отриманого для поверхневої мікротвердості (за умов перпендикулярного прикладення навантаження до поверхні зразка). У другій області товщиною ~180 мкм спостерігається стрімке зменшення мікротвердості до 1,4 ГПа. У третій області суттєвих змін значення мікротвердості не відбувається $HV_{20} \approx 1{,}35$ ГПа. Товщина цієї області дорівнює ~ 350 мкм. Область IV, як і область II, є перехідною, в якій мікротвердість знову дещо зменшується до вихідного значення 1,13 ГПа. Область V – матричний стоп (серцевина, у якій відсутні ознаки зміцнення).

Загалом ефект зміцнення після УЗУО в середовищі рідкого азоту сягає глибини ~900 мкм, яка значно більше ніж для стопу Д16 [18] або неіржавіючої сталі [19, 20].

Для прогнозування багатьох експлуатаційних характеристик матеріялів, крім мікротвердості, важливими є дані про інші фізико-механічні властивості, такі як пластичність та модуль пружності.

Відомо, більш повну інформацію про фізико-механічні властивості матеріялу, ніж із розміру відновленого відбитку (як у випадку вимірювання *HV*), можна отримати з аналізу діаграми безперервного вдавлювання (індентування) індентора за автоматичної реєстрації навантаження (*P*) на індентор та глибини його вдавлювання (*h*). Обробка таких діаграм дозволяє визначити мікро/нанотвердість, модуль пружності, вивчати особливості мікродеформування

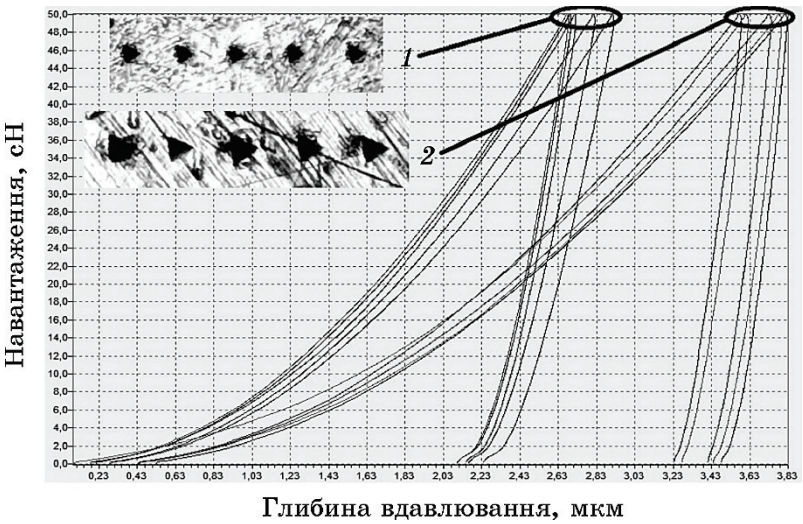


Рис. 7. Діаграми вдавлювання індентора Берковича (*а*) у поверхню латуні після УЗУО в середовищі рідкого азоту (*1*), у вихідному стані (*2*) та отримані механічні характеристики (*б*).

Fig. 7. Indentation diagrams of Berkovich indenter (*a*) into Cu–39Zn–1Pb brass surfaces after UIT in the liquid nitrogen (*1*) and in the initial state (*2*) and the obtained mechanical characteristics (*б*).

за кінетикою вдавлювання індентора [32].

На рисунку 7 представлено зареєстровані діаграми вдавлювання, відповідні мікрофотографії поверхні зразків латуні ЛС59-1 із відбитками індентора та отримано результати досліджень їх механічних властивостей (середнє значення твердості H_{IT}, пластичності δ_A, та контактного модуля пружності E та % розкид значень) після УЗУО (A = 25 мкм, τ = 20 с) у середовищі рідкого азоту (*1*) порівняно із вихідним станом (*2*).

Експериментальні результати показують, що глибина проникнення індентора у поверхню зразка після УЗУО в рідкому азоті становить ~2,687–2,924 мкм, для зразка у вихідному стані сягає 3,6–3,829 мкм. Твердість, визначена методом інструментального індентування, середнє значення якої становить ~3,341 ГПа в поверхневому шарі після УЗУО та ~1,625 у вихідному стані добре відповідає значенням, одержаним за методом Вікерса. Також зареєстровано подвійне збільшення твердості після кріогенної УЗУО. Середнє значення контактного модуля пружності після обробки в рідкому азоті становить ~88,26 ГПа, що суттєво менше порівняно із вихідним станом (E ~ 107,2 ГПа). Також зафіксовано зменшення значення характеристики пластичності δ_A (0,747) порівняно із вихідним станом 0,879. Зазначене значення контактного модуля пружності

($E \sim 88{,}26$ ГПа) було використано для оцінок механічних характеристик згідно формул (2) і (3), наведених на рис. 5 (криві *4* і *3* відповідно). Застосування для оцінок саме цієї виміряної величини E дозволяє наблизити розрахункові величини характеристики пластичності δ_H, отримані за формулою (2) (крива *4* на рис. 5), до значення δ_A, визначеного методом інструментального індентування (табл. 3). У разі застосування табличного значення модуля пружності відмінність величин, отриманих двома методами, зростає (крива *4′* на рис. 5).

Згідно «моделі композита» Муграбі зменшення значень модуля Юнга може відбуватися в результаті збільшення об'ємної долі границь зерен та потрійних стиків границь зерен, для яких механічні властивості відрізняються від тіла зерна [33]. Об'ємна частка границь зерен, приграничних об'ємів і потрійних стиків зростає по мірі зменшення розміру зерен. Відомо, що зменшення розмірів зерен від крупнокристалічного вихідного стану до субмікро- та нанорозмірних зерен веде до зменшення пластичності зі збільшенням твердості, а також відіграє визначальну роль у зменшенні пружних властивостей наноматеріялів, оскільки значна частка атомів наноструктурного матеріялу розташована в границях зерен і потрійних стиках, тобто у місцях, відмінних від нормальних позицій в кристалічній ґратниці. Тобто, дані щодо зменшення контактного модуля пружності можуть бути опосередкованим проявом перебігу процесів нанокристалізації, які зазвичай відбуваються в приповерхневому шарі під дією УЗУО.

Рентґенівський дифракційний аналіз (рис. 8) підтвердив зменшення розмірів областей когерентного розсіяння (з 0,3 мкм до ~30–40 нм) та зростання мікроспотворень (до 12%) кристалічних ґратниць обох фаз у поверхневому шарі зразків латуні уже на початкових стадіях кріогенної УЗУО. Крім того, зареєстровано появу залишкових макронапружень стиснення (~600 МПа) та збільшення кількості α-фази (з 54% у вихідному стані до ~70% після УЗУО), яка легше деформується і подрібнюється. Можна також відзначити деякий перерозподіл зерен α-фази за кристалографічними орієнтаціями з підвищенням частки зерен з орієнтацією {111}. Про це свід-

ТАБЛИЦЯ 3. Механічні характеристики латуні ЛС59-1, визначені методом інструментального індентування.

TABLE 3. Mechanical characteristics of Cu–39Zn–1Pb, determined by the method of tool indentation.

№	H_{IT}	$\%H_{IT}$	E	$\%E$	δ_A	$\%\delta_A$
1	3,341	5,2	88,26	10,7	0,747	5,4
2	1,625	5,8	107,2	5,7	0,879	0,8

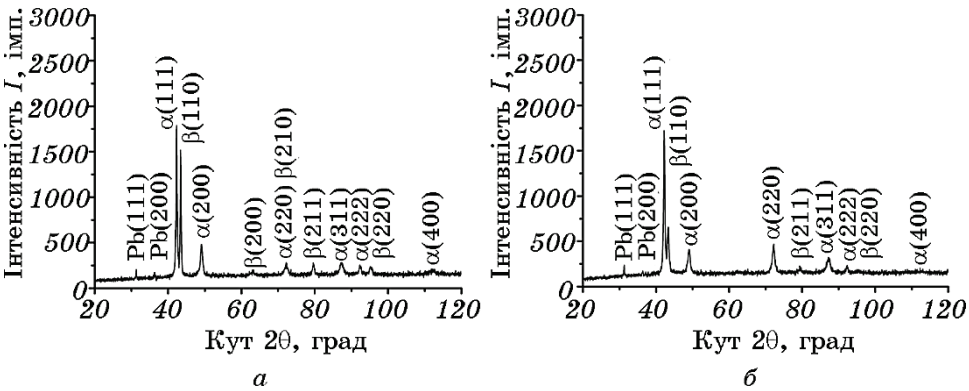


Рис. 8. Дифрактограми зразків латуні ЛС59-1: вихідний стан (*а*) та після УЗУО в середовищі рідкого азоту впродовж 100 с (*б*).

Fig. 8. The diffractograms of the brass samples Cu–39Zn–1Pb in the initial state (*a*) and after UIT in liquid nitrogen for 100 s (*б*).

чить зростання відношення інтенсивностей $I_{(111)}/I_{(200)}$ з 3,78 у вихідному стані до 4,24 після кріогенної УЗУО.

Виникнення таких переважних орієнтацій у ГЦК-металах за умов деформації стисненням є загальновідомим [34], оскільки за умов стиснення (в тому числі за багатократного ударного стиснення при УЗУО) площини ковзання {111} мають тенденцію до розвернення перпендикулярно до прикладеної сили. Формування текстурованих поверхневих шарів за умов УЗУО було також зафіксовано на титанових [35, 36] та цирконієвих [37, 38] стопах. Утворення кристалографічної текстури за кріопрокатки латуні Л70 з високим вмістом цинку (30% мас.) та найнижчим значенням енергії дефектів пакування (ЕДП = 20 МДж/м^2) продемонстровано в роботі [39].

Усі зазначені фактори, а саме зменшення розмірів кристалітів, зростання мікроспотворень кристалічних ґратниць, поява макронапружень стиснення та формування текстури, можуть давати внесок у спостережуване зміцнення поверхневого шару латуні впродовж кріогенної УЗУО.

4. ВИСНОВКИ

Показано, що мікротвердість *HV* α- і β-фаз на поверхні латуні ЛС59-1 зростає після витримки у середовищі рідкого азоту в різній степені (на 32% і 43% відповідно), що пов'язано з різницею у накопиченні дефектів кристалічної будови.

Доведено можливість підвищення мікротвердості *HV* поверхні латуні ЛС59-1 до ~200% ультразвуковою ударною обробкою в сере-

довищі рідкого азоту за квазіізостатичних умов, а максимальне значення *HV* 3,34 ГПа досягається після кріо-УЗУО впродовж 10 с. Ефект зміцнення реєструється на глибині до ~1 мм.

Встановлені за методом інструментального індентування зміни інструментальної твердості H_{IT}, модуля Юнга та характеристики пластичності δ_H матеріялу поверхневого шару після кріо-УЗУО добре корелюють з оцінками величини зміцнення, проведеними на основі вимірювань мікротвердості *HV*.

Можливими чинниками зміцнення є перебіг процесів диспергування зеренної структури, формування напружень стиснення та переорієнтація зерен у поверхневому шарі, а також зміни фазового і хімічного складу.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Y. Saito, H. Utsunomiya, N. Tsuji, and T. Sakai, *Acta Mater.*, **47**, Iss. 2: 579 (1999).
2. S. Qu, X. H. An, H. J. Yang, C. X. Huang, G. Yang, Q. S. Zang, Z. G. Wang, S. D. Wu, and Z. F. Zhang, *Acta Mater.*, **57**, Iss. 5: 1586 (2009).
3. R. Z. Valiev and T. G. Langdon, *Prog. Mater. Sci.*, **51**, Iss. 7: 881 (2006).
4. A. P. Zhilyaev and T. G. Langdon, *Prog. Mater. Sci.*, **53**, Iss. 6: 893 (2008).
5. A. M. Hodge, Y. M. Wang, and T. W. Barbee Jr., *Mater. Sci. Eng., A*, **429**, Iss. 1–2: 272 (2008).
6. T. Narutani and J. Takamura, *Acta Mater.*, **39**, Iss. 8: 2037 (1991).
7. D. M. Norfleet, D. M. Dimiduk, S. J. Polasik, M. D. Uchic, and M. J. Mills, *Acta Mater.*, **56**, Iss. 13: 2988 (2008).
8. L. L. Shaw, J. Villegas, J.-Yu Huang, and S. Chen, *Mater. Sci. Eng., A*, **480**, Iss. 1–2: 75 (2008).
9. A. W. Thompson, *Metall. Mater. Trans. A*, **8**, Iss. 6: 833 (1977).
10. Y. Estrin and A. Vinogradov, *Acta Mater.*, **61**, Iss. 3: 782 (2013).
11. B. A. Wilcox and A. H. Clauer, *Acta Metall.*, **20**, Iss. 5: 743 (1972).
12. А. М. Глезер, Л. С. Метлов, *Физика твердого тела*, **52**, № 6: 1090 (2010).
13. М. А. Васильев, С. М. Волошко, Л. Ф. Яценко, *Успехи физ. мет.*, **13**, вып. 3: 303 (2012).
14. G. H. Xiao, N. R. Tao, and K. Lu, *Mater. Sci. Eng., A*, **513–514**: 13 (2009).
15. J. Kapoor, S. Singh, and J. S. Khamba, *J. Mech. Eng. Sci.*, **226**, Iss. 11: 2750 (2012).
16. J. T. S. Vanegas and M. A. S. Cetina, *Int. J. Eng. Res. Sci.*, **2**, Iss. 8: 56 (2016).
17. K. Lu, *Science*, **345**, Iss. 6203: 1455 (2014).
18. М. О. Васильєв, Б. М. Мордюк, С. І. Сидоренко, С. М. Волошко, А. П. Бурмак, *Металлофиз. новейш. технол.*, **39**, № 1: 49 (2017).
19. М. О. Васильєв, Б. М. Мордюк, С. І. Сидоренко, С. М. Волошко, А. П. Бурмак, Н. В. Франчік, *Металлофиз. новейш. технол.*, **39**, № 7: 905 (2017).
20. M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and A. P. Burmak, *Surf. Coat. Technol.*, **343**: 57 (2018).
21. L. S. Fomenko, A. V. Rusakova, S. V. Lubenets, and V. A. Moskalenko, *Low Temp. Phys.*, **36**, Iss. 7: 809 (2010).

22. Ю. В. Мильман, С. И. Чугунова, И. В. Гончарова, *Вопросы атомной науки и техники*, № 4: 182 (2011).
23. Ю. В. Мильман, А. Н. Слипенюк, В. В. Куприн, Д. В. Козырев, *Вопросы атомной науки и техники*, № 4: 85 (2011).
24. I. Zakiev and E. Aznakayev, *J. Lab. Autom.*, **7**, Iss. 5: 44 (2002).
25. S. A. Firstov, S. R. Ignatovich, and I. M. Zakiev, *Strength Mater.*, **41**, Iss. 2: 147 (2009).
26. W. C. Oliver and G. M. Pharr, *J. Mater. Res.*, **7**, Iss. 6: 1564 (1992).
27. ISO/FDIS 14577-1: 2002, *Metallic Materials — Instrumented Indentation Test for Hardness and Materials Parameters. Part 1: Test Method* (Geneva: ISO Central Secretariat: 2002).
28. T. A. Schroeder and C. M. Wayman, *Acta Metall.*, **25**, Iss. 12: 1375 (1977).
29. M. Ahlers, *Progress Mater. Sci.*, **30**, Iss. 3: 135 (1986).
30. V. V. Sagaradze, V. E. Danilchenko, Ph. L'Heritier, and V. A. Shabashov, *Mater. Sci. Eng., A*, **337**, Iss. 1–2: 146 (2002).
31. V. I. Bondar, V. I. Danilchenko, and I. M. Dzevin, *Nanoscale Res. Lett.*, **9**: 92-1 (2014).
32. С. Р. Игнатович, И. М. Закиев, *Заводская лаборатория*, **77**, № 1: 61 (2011).
33. Ю. Н. Степанов, М. И. Алымов, *Изв. РАН. Металлы*, № 3: 65 (2004).
34. И. П. Кудрявцев, *Текстуры в металлах* (Москва: Металлургия: 1965).
35. М. О. Васильєв, Б. М. Мордюк, Д. В. Павленко, Л. Ф. Яценко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **37**, № 1: 121 (2015).
36. M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, V. P. Bevz, S. M. Voloshko, and O. B. Mordiuk, *Int. J. Surf. Sci. Eng.* – accepted to publication, 2019.
37. B. N. Mordyuk, O. P. Karasevskaya, and G. I. Prokopenko, *Mater. Sci. Eng., A*, **559**: 453 (2013).
38. N. I. Khripta, O. P. Karasevska, and B. N. Mordyuk, *J. Mater. Eng. Perform.*, **26**, Iss. 11: 5446 (2017).
39. Т. Н. Конькова, С. Ю. Миронов, А. В. Корзников, Г. Ф. Корзникова, М. М. Мышляев, *Тезисы докладов 6-ой Междунар. конф. «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (26–28 мая, 2015, Москва)* (Москва: 2015), с. 169.

REFERENCES

1. Y. Saito, H. Utsunomiya, N. Tsuji, and T. Sakai, *Acta Mater.*, **47**, Iss. 2: 579 (1999).
2. S. Qu, X. H. An, H. J. Yang, C. X. Huang, G. Yang, Q. S. Zang, Z. G. Wang, S. D. Wu, and Z. F. Zhang, *Acta Mater.*, **57**, Iss. 5: 1586 (2009).
3. R. Z. Valiev and T. G. Langdon, *Prog. Mater. Sci.*, **51**, Iss. 7: 881 (2006).
4. A. P. Zhilyaev and T. G. Langdon, *Prog. Mater. Sci.*, **53**, Iss. 6: 893 (2008).
5. A. M. Hodge, Y. M. Wang, and T. W. Barbee Jr., *Mater. Sci. Eng., A*, **429**, Iss. 1–2: 272 (2008).
6. T. Narutani and J. Takamura, *Acta Mater.*, **39**, Iss. 8: 2037 (1991).
7. D. M. Norfleet, D. M. Dimiduk, S. J. Polasik, M. D. Uchic, and M. J. Mills, *Acta Mater.*, **56**, Iss. 13: 2988 (2008).
8. L. L. Shaw, J. Villegas, J.-Yu Huang, and S. Chen, *Mater. Sci. Eng., A*, **480**, Iss. 1–2: 75 (2008).

9. A. W. Thompson, *Metall. Mater. Trans. A*, **8**, Iss. 6: 833 (1977).
10. Y. Estrin and A. Vinogradov, *Acta Mater.*, **61**, Iss. 3: 782 (2013).
11. B. A. Wilcox and A. H. Clauer, *Acta Metall.*, **20**, Iss. 5: 743 (1972).
12. A. M. Glezer and L. S. Metlov, *Fizika Tverdogo Tela*, **52**, No. 6: 1090 (2010) (in Russian).
13. M. O. Vasiliev, S. M. Voloshko, and L. F. Yatsenko, *Usp. Fiz. Met.*, **13**, No. 3: 303 (2012) (in Russian).
14. G. H. Xiao, N. R. Tao, and K. Lu, *Mater. Sci. Eng., A*, **513–514**: 13 (2009).
15. J. Kapoor, S. Singh, and J. S. Khamba, *J Mech. Eng. Sci.*, **226**, Iss. 11: 2750 (2012).
16. J. T. S. Vanegas and M. A. S. Cetina, *Int. J. Eng. Res. Sci.*, **2**, Iss. 8: 56 (2016).
17. K. Lu, *Science*, **345**, Iss. 6203: 1455 (2014).
18. M. O. Vasylyev, B. M. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and A. P. Burmak, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 1: 49 (2017) (in Ukrainian).
19. M. O. Vasylyev, B. M. Mordyuk, S.I. Sydorenko, S. M. Voloshko, A. P. Burmak, and N. V. Franchik, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 7: 905 (2017) (in Ukrainian).
20. M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and A. P. Burmak, *Surf. Coat. Technol.*, **343**: 57 (2018).
21. L. S. Fomenko, A. V. Rusakova, S. V. Lubenets, and V. A. Moskalenko, *Low Temp. Phys.*, **36**, Iss. 7: 809 (2010).
22. Yu. V. Milman, S. I. Chugunova, and I. V. Goncharova, *Voprosy Atomnoy Nauki i Tekhniki*, No. 4: 182 (2011) (in Russian).
23. Yu. V. Milman, A. N. Slipenyuk, V. V. Kuprin, D. V. Kozyriev, *Voprosy Atomnoy Nauki i Tekhniki*, No. 4: 85 (2011) (in Russian).
24. I. Zakiev and E. Aznakayev, *J. Lab. Autom.*, **7**, Iss. 5: 44 (2002).
25. S. A. Firstov, S. R. Ignatovich, and I. M. Zakiev, *Strength Mater.*, **41**, Iss. 2: 147 (2009).
26. W. C. Oliver and G. M. Pharr, *J. Mater. Res.*, **7**, Iss. 6: 1564 (1992).
27. ISO/FDIS 14577-1: 2002, *Metallic Materials — Instrumented Indentation Test for Hardness and Materials Parameters. Part 1: Test Method* (Geneva: ISO Central Secretariat: 2002).
28. T. A. Schroeder and C. M. Wayman, *Acta Metall.*, **25**, Iss. 12: 1375 (1977).
29. M. Ahlers, *Progress Mater. Sci.*, **30**, Iss. 3: 135 (1986).
30. V. V. Sagaradze, V. E. Danilchenko, Ph. L'Heritier, and V. A. Shabashov, *Mater. Sci. Eng., A*, **337**, Iss. 1–2: 146 (2002).
31. V. I. Bondar, V. I. Danilchenko, and I. M. Dzevin, *Nanoscale Res. Lett.*, **9**: 92-1 (2014).
32. S. R. Ignatovich and I. M. Zakiev, *Zavodskaya Laboratoriya.*, **77**, No. 1: 61 (2011) (in Russian).
33. Yu. N. Stepanov and M. I. Alymov, *Izv. R.A.N. Metally*, No. 3: 65 (2004) (in Russian).
34. I. P. Kudryavtsev, *Tekstury v Metallakh* [Textures in Metals] (Mocsow: Metallurgiya: 1965) (in Russian).
35. M. O. Vasylyev, B. M. Mordyuk, D. V. Pavlenko, and L. F. Gatsenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 1: 121 (2015) (in Russian).
36. M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, V. P. Bevz, S. M. Voloshko, and O. B. Mordiuk, *Int. J. Surf. Sci. Eng.* – accepted to publication, 2019.

37. B. N. Mordyuk, O. P. Karasevskaya, and G. I. Prokopenko, *Mater. Sci. Eng., A*, **559**: 453 (2013).
38. N. I. Khripta, O. P. Karasevska, and B. N. Mordyuk, *J. Mater. Eng. Perform.*, **26**, Iss. 11: 5446 (2017).
39. G. Korznikova, T. Konkova, S. Mironov, A. Korznikov, and M. M. Myshlyaev, *Abstr. 6-th Int. Conf.* 'Ultrafine grained and nanocrystalline materials' *(May 26–28, 2015, Moscow)* (Moscow: 2015), p. 169 (in Russian).