Metallophysics and Advanced Technologies
Металофіз. новітні технол.
Metallofiz. Noveishie Tekhnol.
2019, vol. 41, No. 12, pp. 1611–1629
https://doi.org/10.15407/mfint.41.12.1611
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.

PACS numbers: 43.35.+d, 61.72.Ff, 81.40.Np, 81.65.-b, 83.10.Tv

Структурно-фазовий стан поверхневих шарів латуні ЛС59-1 після високочастотного ударного оброблення в рідкому азоті

М. О. Васильєв, Б. М. Мордюк, С. М. Волошко*, 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

Досліджено структурно-фазовий стан і мікротвердість *HV* поверхневого шару двофазної латуні ЛС59-1 після різних режимів високочастотного ударного оброблення за допомогою ультразвуку (УЗУО) в середовищі рідкого азоту. Показано, що зміна механічних властивостей і структурно-фазового стану поверхневого шару із зростанням часу оброблення має двостадійний характер: перша стадія стрімкого зміцнення (у ~2 рази) тривалістю ~20 с, обумовленого структурно-фазовими перебудовами, змінюється стадією насичення відповідних характеристик. Основними чинниками зміцнення є накопичення дислокацій у плоских скупченнях, формування мікродвійників і зсувних смуг з високою густиною дислокацій в них, які забезпечують диспергування зеренної структури і зменшення розміру областей когерентного розсіювання більше, ніж у 10 разів. Виявлено зміни фазового і хімічного складу, а також формування напружень стиснення та переорієнтація зерен у ньому, які забезпечують додаткове

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

Citation: M. O. Vasylyev, B. M. Mordyuk, S. M. Voloshko, A. P. Burmak, and D. V. Pefti, Structural-Phase State of Surface Layers of Cu–39Zn–1Pb Brass After High-Frequency Impact Treatment in Liquid Nitrogen, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 12: 1611–1629 (2019) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.41.12.1611.

зміцнення поверхневого шару після кріо-УЗУО.

Ключові слова: латунь, високочастотне ударне оброблення, кріодеформація, рідкий азот, структурно-фазовий стан, наноструктура, мікротвердість.

The structural-phase state and the *HV* microhardness of the surface layer of two-phase Cu–39Zn–1Pb brass after various regimes of high-frequency impact treatment (UIT) in liquid nitrogen were studied. As shown, the change in the mechanical properties and the structural-phase state of the surface layer with increasing processing time has a two-stage character. The first stage of rapid hardening (~2 times) during ~20 s supported by structural-phase rearrangements changes by the saturation stage of the appropriate characteristics. The main factors of hardening are the accumulation of dislocations in plane pile-ups, the formation of microtwins and shear bands with a high density of dislocations in them, which ensure the refinement of the grain structure and decrease the size of the coherent scattering areas by more than 10 times. The detected changes in the phase and chemical composition, as well as the formation of compression stresses and the grains' reorientation, provide additional hardening of the surface layer after cryo-UIT.

Key words: brass, high-frequency impact processing, cryo-deformation, liquid nitrogen, structural-phase state, nanostructure, microhardness.

Исследованы структурно-фазовое состояние и микротвёрдость *HV* поверхностного слоя двухфазной латуни ЛС59-1 после различных режимов высокочастотной ударной обработки с помощью ультразвука (УЗУО) в среде жидкого азота. Показано, что изменение механических свойств и структурно-фазового состояния поверхностного слоя с ростом времени обработки имеет двухстадийный характер. Первая стадия стремительного упрочнения (в ~2 раза) продолжительностью ~20 с, обусловленного структурно-фазовыми перестройками, сменяется стадией насыщения соответствующих характеристик. Основными факторами упрочнения является накопление дислокаций в плоских скоплениях, формирование микродвойников и сдвиговых полос с высокой плотностью дислокаций в них, которые обеспечивают диспергирования зернённой структуры и уменьшение размера областей когерентного рассеяния более, чем в 10 раз. Выявленные изменения фазового и химического состава, а также формирование напряжений сжатия и переориентация зёрен, обеспечивают дополнительное упрочнения поверхностного слоя после крио-УЗУО.

Ключевые слова: латунь, высокочастотная ударная обработка, криодеформация, жидкий азот, структурно-фазовое состояние, наноструктура, микротвёрдость.

(Отримано 8 серпня 2019 р.)

1. ВСТУП

Однією з основних вимог до сучасних конструкційних матеріалів є

оптимальне поєднання їх міцності та пластичності. Пошук методів досягнення вказаних станів представляє значний науковий і практичний інтерес і є актуальною задачею. Значного прогресу в останні роки досягнуто у напрямі отримання металів і стопів, які характеризуються ультрадисперсними або наномасштабними розмірами елементів структури та, як наслідок, підвищеною міцністю та задовільною пластичністю порівняно з полікристалічними аналогами з мікронним і навіть субмікронним (0,1–1,0 мкм) розміром зерна [1–4]. Однак, цей прогрес більшою мірою стосується об'ємних нанокристалічних матеріалів, які одержують такими відомими методами інтенсивної пластичної деформації (ІПД), як рівноканальне пресування, скручування під тиском, акумулятивне вальцювання тощо [1–5].

Мідні стопи, зокрема латунні системи Cu–Zn, широко використовують у промисловості через їхні високі механічні властивості та корозійну стійкість. Дослідженню зміни структурно-фазового стану латуней різного складу під дією деформації за різних швидкостей та температур присвячено значну кількість робіт [6–11].

Хоча пластичність завжди зменшується зі зменшенням розміру зерна, додатковим чинником, який може підтримувати достатню пластичність, є наявність двійникових границь. Важливо, що на здатність до двійникування та на щільність двійників впливає розмір зерна та товщини двійників [9], а також зниження енергії дефектів пакування (ЕДП) [12], яке зокрема спостерігається у стопах системи Cu–Zn із зниженням концентрації цинку. Ймовірність двійникування, зокрема у міді та її стопах, також може бути підвищена шляхом зміни низки зовнішніх чинників, таких як збільшення швидкості деформації $\dot{\varepsilon}$ та/або зниження температури T [9, 13].

Вплив цих зовнішніх чинників може бути виражений через параметр Зинера–Холломона ($\ln Z$) [9, 14, 15]:

$$\ln Z = \ln \varepsilon + \frac{Q}{RT}, \tag{1}$$

де Q — енергія активації деформації, R — газова стала, T — температура. Більш високе значення $\ln Z$ загалом призводить до збільшення здатності до двійникування і зменшення товщини двійників, як це було показано на прикладі стопу Cu – 32% мас. Zn [16].

Утворення двійників у різних системах і пов'язане з ними формування нанорозмірних зеренних структур було зафіксовано у міді за умов деформації за високої швидкості деформації $\dot{\varepsilon}$ динамічним навантаженням [13], а також у латуні за умов піскоструминної обробки поверхні [17].

Велику увага в останні роки приділяють створенню нанорозмірних структур шляхом кріогенного вальцювання [18–22], під час

якої пригнічуються процеси динамічної рекристалізації, подрібнюється зеренна структура і збільшується кількість деформаційних двійників. У процесі кріогенного вальцювання дислокації накопичуються після кожного проходу та досягають високої щільності, після чого можуть перебудовуватися в дислокаційні осередки, збільшуючи ступінь деформації [21–23]. Сформована нанокристалічна структура обумовлює високу міцність зразків, але пластичність при цьому зменшується [24, 25], що може бути подолано наступними термообробками. Згідно [8, 24, 26] кріовальцювання латуні Cu–30Zn може призводити до формування неоднорідної мікроструктури, яка складається із вихідних зерен міліметрового масштабу, змішаних з ультрадрібними зернами.

Мікроструктуру і механічні властивості стопу Cu–Zn (68% ваг. Cu та 32% ваг. Zn), який піддавався динамічній пластичній деформації (ДПД) за температури рідкого азоту, досліджено в [10]. Характерними механізмами визначено планарну дислокаційну активність, деформацію двійникуванням і появу зсувних смуг. У роботі [8] досліджено структуроутворення у процесі кріовальцювання за температури рідкого азоту латуні Л70 з високим вмістом цинку (30% мас.) та низьким значенням енергії дефектів пакування (ЕДП = 20 МДж/м^2). Вказано, що через низьку рухливість дислокацій процес пластичної деформації пов'язаний із формуванням деформаційних смуг і з механічним двійникуванням. Стверджується, що деформацією за кріогенних температур можна досягти більш інтенсивного подрібнення мікроструктури [8].

Таким чином, аналіз робіт, присвячених ІПД стопів на основі міді за кріогенних температур свідчить про доцільність застосування такої обробки та можливість формування нанокристалічної зеренної структури. Однак, обсяг досліджень впливу поверхневих методів ІПД за низьких температур на структуру та властивості стопів на основі міді досить обмежений і потребує додаткового аналізу.

Метою даної роботи є дослідження впливу ультразвукової ударної обробки за кріогенних температур на структурно-фазовий стан поверхневих шарів латуні ЛС59-1.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Використовували зразки латуні ЛС59-1 після стандартного рекристалізаційного відпалу за 500°С у вигляді циліндрів діаметром 15 мм і висотою 8 мм (±0,5 мм). Хімічний склад наведено в табл. 1. Стоп має двофазну структуру α (ГЦК) + β (ОЦК) з достатньо високою кількістю β-фази. ГЦК-фаза має енергію дефектів пакування ~15 мДж·м$^{-2}$, а β-фаза схильна до ближнього впорядкування та фазових перетворень за температури рідкого азоту [27].

Зразки деформували високочастотною ударною обробкою за до-

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

помогою ультразвукового інструменту УЗГ-300, який складається з ультразвукового генератора частотою 21 кГц та потужністю 0,6 кВт, вібратора зі ступінчастим концентратором, на якому за допомогою пружин розміщували ударну головку з циліндричним бойком діаметром 5 мм та довжиною 18 мм (із загартованої сталі ШХ15) [15, 28, 29]. Рідкий азот подавали по каналу у герметичну камеру. Амплітуда торця концентратора складала A = 25 мкм. За рахунок періодичного контакту бойка з торцем концентратора бойок отримує імпульс сили та кінетичну енергію, яка витрачається на деформування поверхневих шарів зразка. Тривалість обробки варіювалася від 5 до 200 с. У процесі навантаження зразок отримував 10^4–10^5 ударів.

Зразок розміщували у спеціальній стальній оправці діаметром ~5 + 0,1 мм, в яку заглиблювався на 2 мм. Таким чином, у процесі контактної обробки зразок весь час знаходився у зоні дії бойка в замкненому об'ємі, тобто в умовах, наближених до гідростатичного стиснення [15, 28].

Рентґенівський аналіз проведено з використанням дифрактометра Rigaku Ultima IV у мідному випромінюванні ($\lambda_{CuK\alpha}$ = 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 когерентного розсіяння (ОКР) та ступеня деформації кристалічної ґратниці проведено за методом Холдера–Вагнера. Кількісний фазовий аналіз проведено методом RIR (Reference Intensity Ratio), який полягає у порівнянні відношення інтенсивностей найбільш сильних рефлексів фази і корунду в їх суміші з масовими частками.

Вимірювання мікротвердості на поверхні зразків проводили на приладі ПМТ-3 за методом Вікерса при навантаженні 100 г, визначення змін мікротвердості матричного стопу по товщині модифікованого шару — при навантаженні 20 г. Величину навантаження

обирали таким чином, щоб внесок у мікротвердість обумовлювався саме зміцненим шаром, а вплив матеріялу основи був обмеженим.

Для дослідження мікроструктури і хімічного складу поверхні та поперечного перерізу зразків використовували растровий електронний мікроскоп TESCAN Mira 3 LMU, який обладнаний енергодисперсійним мікроаналізатором OXFORD X-MAX 80 мм^2. В режимі аналізу поверхні зразків прискорювальна напруга становила 30 кВ.

Електронно-мікроскопічний аналіз структури проводили методом тонких фольг за допомогою мікроскопа JEM-100 CX-II (напруга прискорення електронів — 200 кВ). Фольги отримували механічним шліфуванням зразків із зворотного до поверхні оброблення боку до товщини близько 30 мкм. Подальше зменшення товщини отриманих дисків здійснювали за допомогою одностороннього електролітичного полірування в універсальному електроліті з використанням тефлонового пінцета.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Латунь у вихідному стані є двофазною (рис. 1, *а*) і складається з твердого розчину цинку в міді з ГЦК кристалічною ґратницею міді (α-фаза) та твердого розчину на базі хімічної сполуки CuZn (β-фаза з ОЦК кристалічною ґратницею), а також включень Pb. Свинець розташовується рівномірно — як у α-фазі, так і в β-фазі (рис. 1, *б*). Як зазначалось вище, попереднє термічне відпалювання сприяє утворенню значної кількості β-фази. Локальний аналіз вихідної мікроструктури, проведений за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (рис. 1, *в*), свідчить про наявність незначної густини дислокацій (на рівні 10^8 см$^{-2}$) і невеликої кількості обірваних субграниць, а також дисперсних виділень, які проявляються у вигляді тяжів між матричними рефлексами на картині електронної дифракції (рис. 1, *г*).

Залежність усередненого значення мікротвердості суміші $\alpha+\beta$-фаз у поверхневих шарах латуні ЛС59-1 після УЗУО в рідкому азоті від часу оброблення представлено на рис. 2, *а* (крива *1*). Вихідна мікротвердість HV_{50} (1,28 ГПа) зростає у 2,5 рази вже після УЗУО в рідкому азоті впродовж 20 с і за подальшого збільшення тривалості обробки суттєво не змінюються. На цьому ж рисунку (крива *2*) наведено залежність характеристики пластичності δ_H поверхневого шару латуні ЛС59-1 від часу кріо-УЗУО, розраховану за значеннями величини мікротвердості HV з використанням виразу [30]:

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

Порівняно з вихідним значенням ($\delta_H = 0{,}936$) величина характеристики пластичності суттєво знижується на початкових етапах

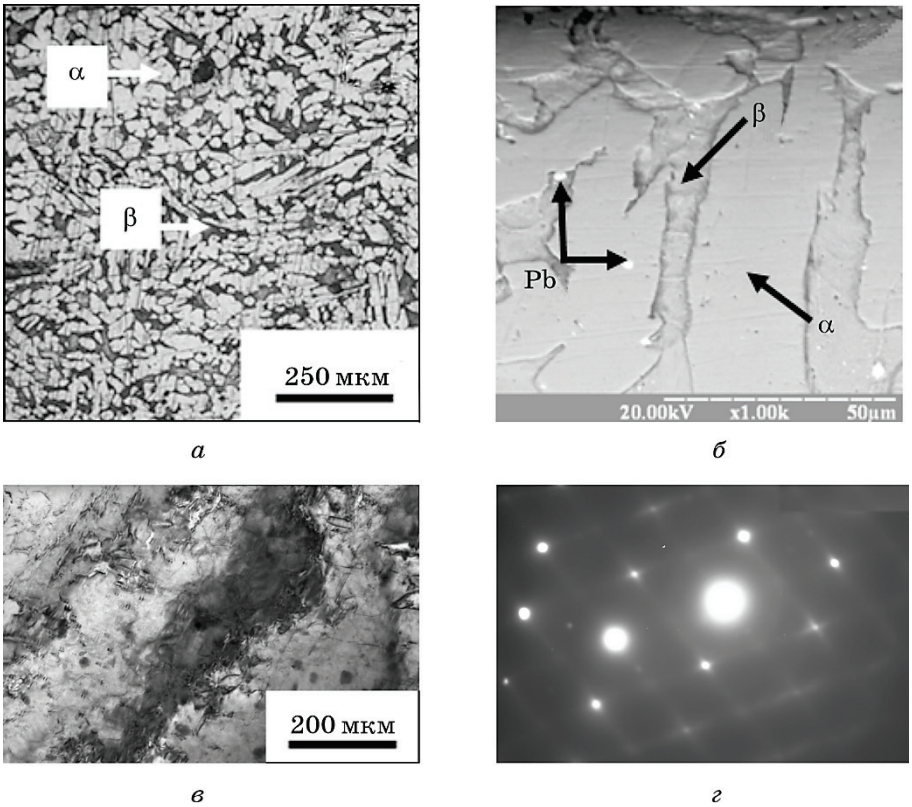


Рис. 1. Мікроструктура латуні ЛС59-1 у вихідному стані: *а* — оптична мікроскопія, *б* — растрова електронна мікроскопія, *в* — трансмісійна електронна мікроскопія, *г* — картина електронної дифракції.

Fig. 1. Microstructure of Cu–39Zn–1Pb brass in the initial state: *а*—optical microscopy, *б*—scanning electronic microscopy, *в*—transmission electron microscopy, *г*—electronic diffraction pattern.

високочастотної ударної деформації поверхні ($\delta_H = 0{,}815$), а в подальшому час оброблення також не суттєво впливає на значення $\delta_H = (0{,}807–0{,}816)$, як і на величину HV_{50}.

На рисунку 2, *б* наведено залежності об'ємних часток α і β-фаз, оцінених за результатами рентґенівського фазового аналізу зразків латуні ЛС59-1 у вихідному стані та після високочастотної ударної деформації поверхні за допомогою ультразвуку (УЗУО) в рідкому азоті, проведеної впродовж різного часу (рис. 3). У вихідному стані кількість β-фази складає 45,3% і близька до кількості α-фази — 54,1%. Кріо-УЗУО сприяє перерозподілу інтенсивності рефлексів цих фаз, тобто зміні їх частки у поверхневому шарі. Після оброблення впродовж 20 с кількість α-фази вже перевищує 70% та май-

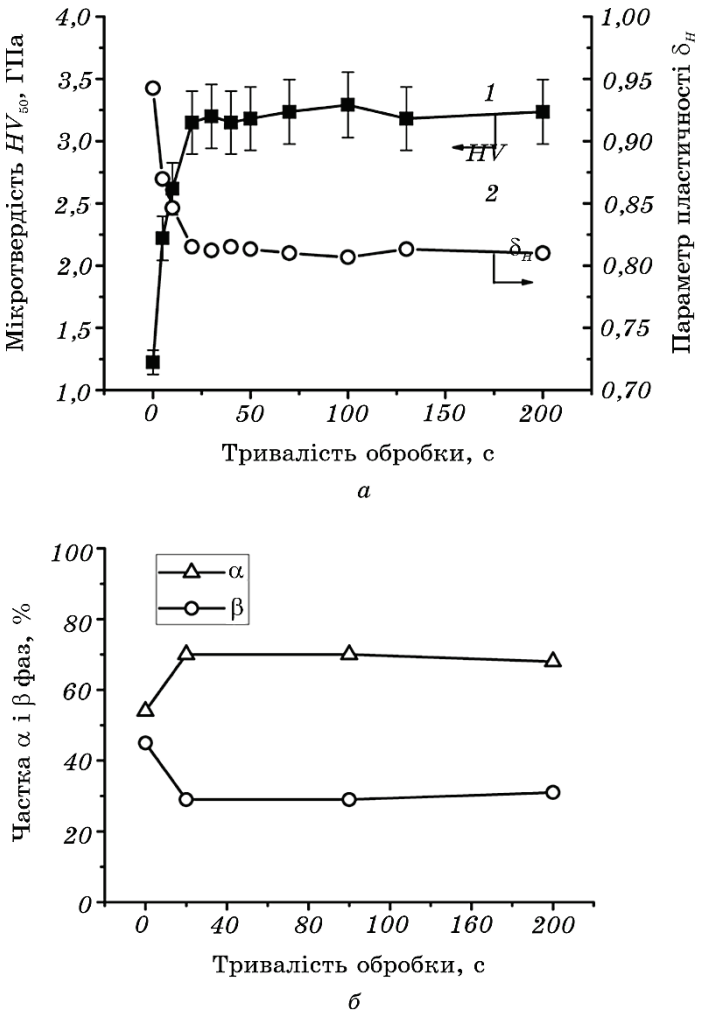


Рис. 2. Залежності мікротвердості HV_{50}(*1*) та параметра пластичності δ_H (*2*) (*а*) та фазовий склад поверхні латуні ЛС59-1 згідно рентґенівського аналізу (*б*) від тривалості УЗУО в середовищі рідкого азоту (A = 25 мкм).

Fig. 2. The dependence of the microhardness HV_{50}(*1*) and the plasticity parameter δ_H (*2*) (*a*) and the phase composition of the Cu–39Zn–1Pb brass surface according to the X-ray analysis (*б*) on the duration of UIT in a liquid nitrogen medium (A = 25 μm).

же не змінюється за подальшої кріо-УЗУО (щонайменше до 200 с).

Порівнюючи результати кількісного фазового аналізу із змінами мікротвердості поверхні (рис. 2, *а*) можна зробити висновок, що спостерігається кореляція між зростанням мікротвердості та зрос-

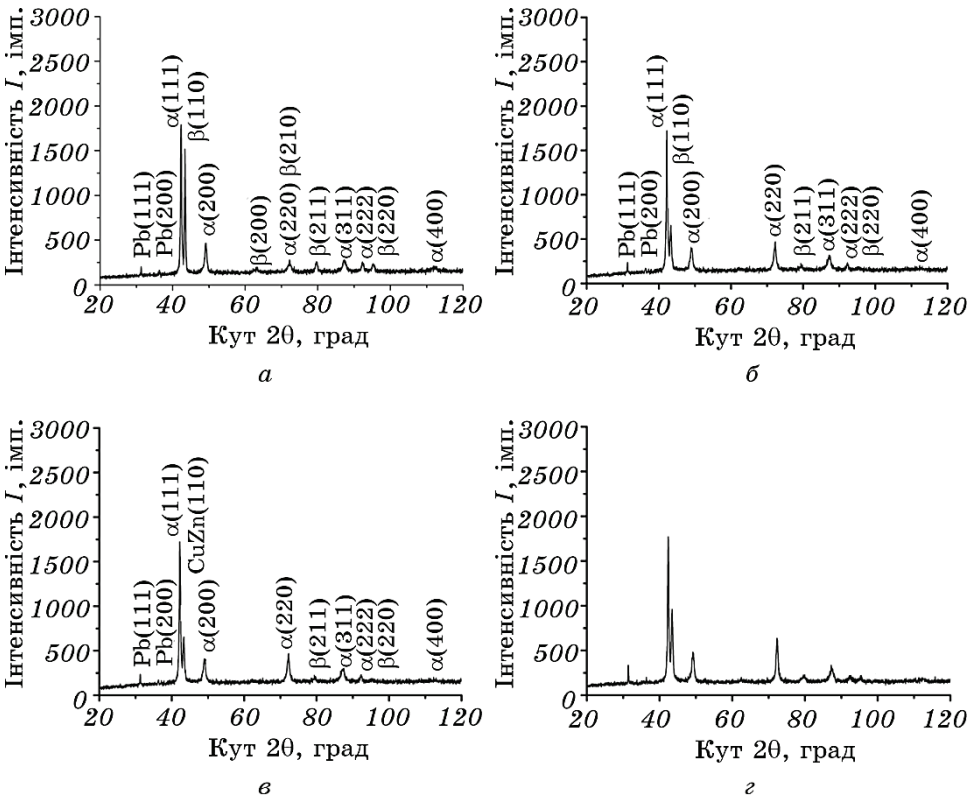


Рис. 3. Дифрактограми зразків латуні ЛС59-1: вихідний стан (*а*) та після УЗУО в середовищі рідкого азоту впродовж 20 с (*б*), 100 с (*в*), 200 с (*г*).

Fig. 3. The diffraction patterns of the Cu–39Zn–1Pb brass samples ЛС59-1: the initial state (*а*) and after UZVO in liquid nitrogen for 20 s (*б*), 100 s (*в*), 200 s (*г*).

танням кількості α-фази.

Така кореляція між структурним чинником (рис. 4, *а*) і мікротвердістю HV_{20} (рис. 4, *б*) також підтверджується ще одним експериментальним результатом, отриманим за допомогою растрової електронної мікроскопії та енергодисперсійного аналізу поперечного перерізу зразків, деформованих УЗУО в рідкому азоті. Детальний аналіз хімічного складу (табл. 2) засвідчив збільшення в поверхневих шарах концентрації міді, що узгоджується із зафіксованим рентґенівським фазовим аналізом (рис. 2, *б*; рис. 3) збільшенням кількості α-фази (твердого розчину на основі міді).

Мікроструктура латуні у поперечному перерізі (рис. 4, *а*) узгоджується з даними розподілу мікротвердості по товщині деформованого шару (рис. 4, *б*). На відстані 100 мкм від поверхні фіксується переважно α-фаза і мікротвердість максимальна, надалі — область

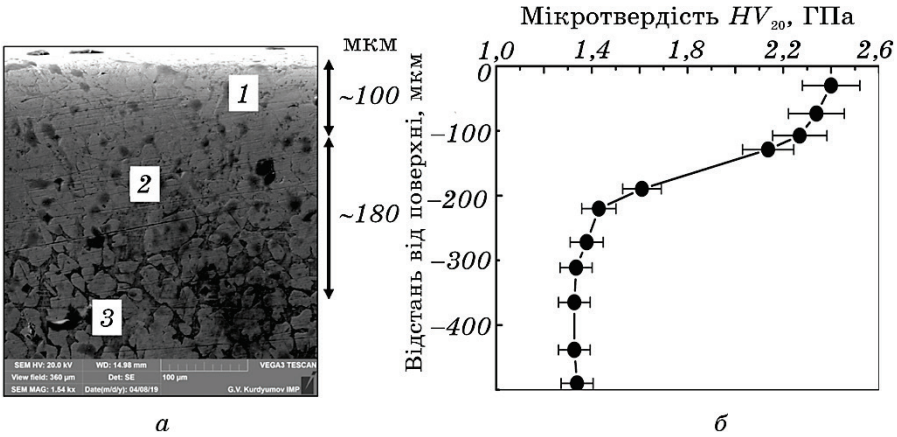


Рис. 4. РЕМ зображення мікроструктури (*а*) та мікротвердість (*б*) латуні ЛС59-1 після УЗУО впродовж 100 с в середовищі рідкого азоту.

Fig. 4. SEM image of the microstructure (*a*) and microhardness (*б*) of the Cu–39Zn–1Pb brass after UIT for 100 s in liquid nitrogen.

ТАБЛИЦЯ 2. Хімічний склад поперечного перерізу латуні ЛС59-1 після УЗУО впродовж 100 с в середовищі рідкого азоту.

TABLE 2. Chemical composition of the cross section of the Cu–39Zn–1Pb brass after UIT for 100 s in liquid nitrogen.

Область дослідження	*C*, % мас.				
	C	N	O	Cu	Zn
1	0,73	0,10	0,25	58,62	40,30
2	4,64	0,57	1,07	54,00	39,70
3	3,72	0,60	1,22	50,60	43,77

товщиною до 200 мкм, у якій починає зменшуватись кількість міді. У більш глибоких шарах поступово з'являється β-фаза і підвищені значення твердості забезпечуються виключно деформаційним фактором, оскільки фазовий склад відповідає вихідному зразку. Крім того, не спостерігається суттєвого зростання втілених елементів із середовища обробки (азоту, кисню, вуглецю), як це раніше фіксувалось у оброблених за допомогою кріо-УЗУО стопах титану [28, 31] та алюмінію [32].

Результати розрахунків розміру областей когерентного розсіяння (ОКР) та величини деформації ε кристалічної ґратниці β-фази в залежності від часу оброблення наведено на рис. 5, *а*. Як і на залежностях мікротвердості (рис. 2, *а*, крива *1*), характеристики пластичності (рис. 2, *а*, крива *2*) та перерозподілу фазових складових (рис. 2, *б*) від

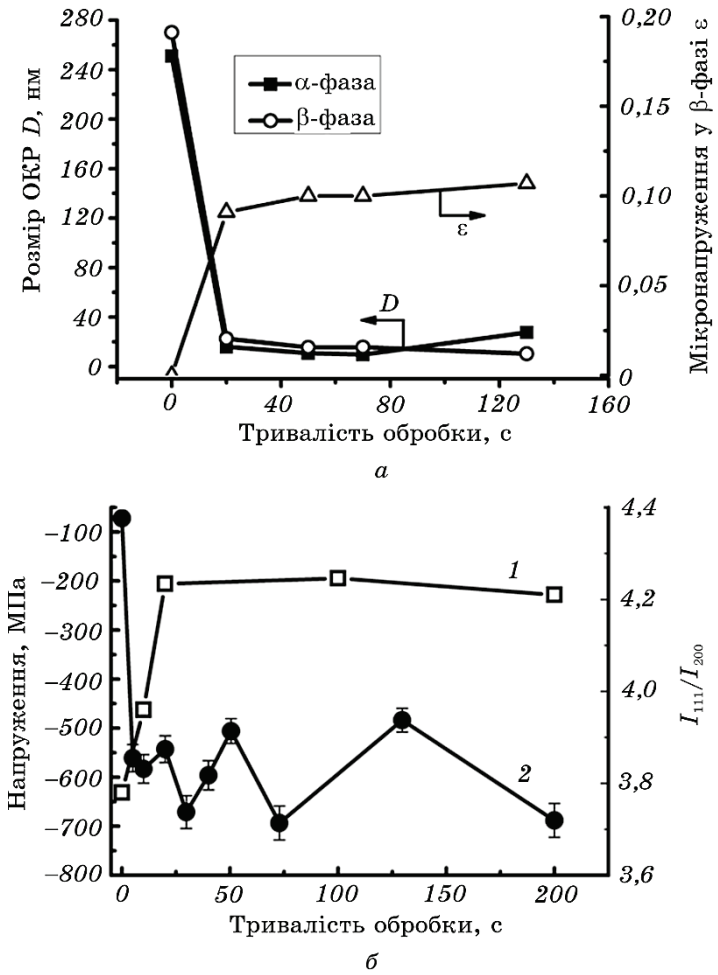


Рис. 5. Залежності розміру ОКР D, величини мікроспотворень ε ґратниці β-фази (*а*) та макронапруження (*1*) та співвідношення інтенсивності I_{111}/I_{200} (*2*) (*б*) в латуні ЛС59-1 від часу УЗУО в середовищі рідкого азоту ($A = 25$ мкм).

Fig. 5. Dependences of the size of the coherent scattering areas D, the magnitudes of the microstrains ε of the beta phase (*a*) and the macrostresses (*1*) and the I_{111}/I_{200} peak intensity ratio (*2*) (*б*) in the Cu–39Zn–1Pb brass on the duration of UIT in the liquid nitrogen medium ($A = 25$ μm).

тривалості кріо-УЗУО на залежностях ОКР і ε можна виділити дві стадії.

Перша швидкоплинна стадія (20 с) суттєвої зміни величини відповідних характеристик змінюється стадією насичення, що характеризується незначними коливаннями. Причому, на першій стадії спостерігається різке зменшення розміру ОКР (в ~10 разів), тоді як

деформації ε — незначні (~10%), та реєструються лише у β-фазі.

Тобто, домінуючим фактором зміцнення на початковій стадії є подрібнення зеренної структури та деформаційне нагартування.

Такий самий двостадійний характер мають залежність залишкових напружень 1-го роду (рис. 5, *б*, крива *1*) та відношення інтенсивності $I_{(111)}/I_{(200)}$ рентґенівських максимумів (111) і (200) (рис. 5, *б*, крива *2*) в зміцненому приповерхневому шарі від тривалості кріо-УЗУО. Залишкові макронапруження, розраховані за методом $\sin^2\psi$ для лінії (311) α-фази, задовільно корелюють із значеннями мікротвердості HV_{50} для відповідного часу оброблення (рис. 2, *а*).

Залишкові напруження стиснення стрімко зростають (до –600 МПа) на перших етапах деформації (після кріо-УЗУО впродовж 20 с) та незначно змінюються (у межах –490––700 МПа) із збільшенням часу оброблення. Про перерозподіл зерен α-фази за кристалографічними орієнтаціями з підвищенням частки зерен з орієнтацією {111} свідчить зростання відношення інтенсивностей $I_{(111)}/I_{(200)}$ з 3,78 у вихідному стані до 4,24 після кріогенної УЗУО. Формування текстурованих поверхневих шарів за умов УЗУО було також зафіксовано на титанових [33] та цирконієвих [34, 35] стопах.

Утворення кристалографічної текстури у ГЦК-металах за умов деформації стисненням (зокрема за багатократного ударного стиснення при УЗУО) обумовлене полегшеною переорієнтацією площин ковзання {111} перпендикулярно до прикладеної сили. Про текстуроутворення в латуні Л70 (мідний стоп з 30% мас. цинку) повідомлено і за умов прокатування за кріогенних температур [36].

Трансмісійний електронно-мікроскопічний аналіз тонких фольг, виготовлених із зразків, оброблених кріо-УЗУО впродовж 50 с, зафіксував формування зсувних смуг у α-фазі (рис. 6, *а*). Також спостерігається суттєве зростання густини дислокацій у β-фазі та всередині смуг у α-фазі. Дислокації утворюють скупчення та дислокаційні субграниці (рис. 6, *б*), що формують комірчасту структуру. В окремих субзернах простежуються нанорозмірні структурні елементи двійникового характеру (шириною ~20–40 нм). Загалом, відбувається суттєве подрібнення елементів структури — розмір утворених комірок знаходиться в межах 50–200 нм (рис. 6, *в*). Отримані ТЕМ-зображення структур з високою щільністю дислокацій, двійників і смуг зсуву узгоджуються з даними щодо мікроструктур, сформованих за умов динамічної пластичної деформації [10]. Виявлені дефекти структури, а також спричинене ними утворення нанорозмірних зерен, можуть відігравати важливу роль у спостережуваному зміцненні (рис. 2, *а*; рис. 4, *б*).

Утворена структура демонструє значну релаксаційну стійкість, що може бути пов'язано з наявністю дисперсних частинок другої фази, які також проявляються на картині електронної дифракції (рис. 6, *г*) у вигляді тяжів витягнутої форми поблизу рефлексів мат-

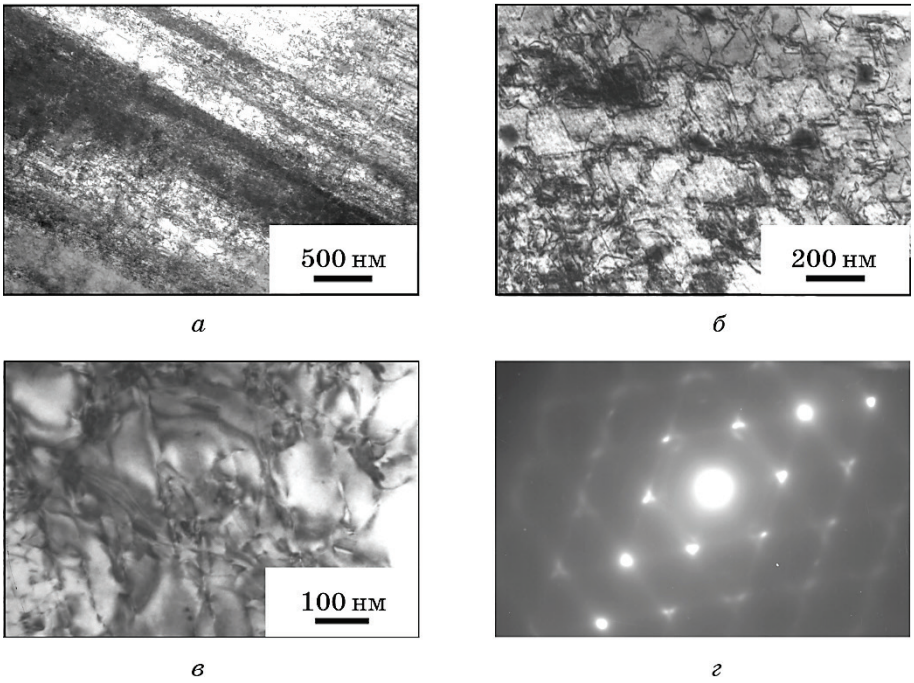
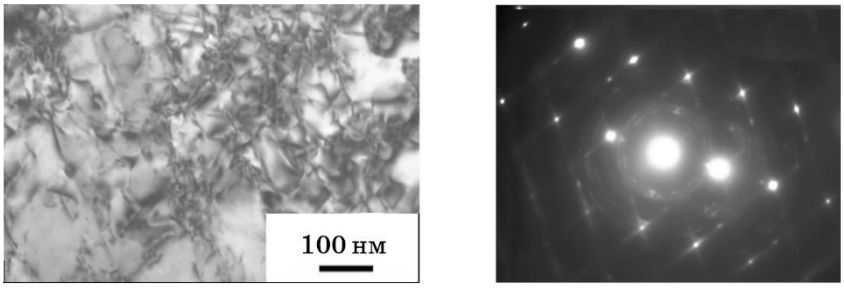


Рис. 6. ТЕМ-зображення (*а–в*) мікроструктури поверхневого шару латуні ЛС59-1 та картина електронної дифракції (*г*) з (*б*) після УЗУО в рідкому азоті впродовж 50 с.

Fig. 6. TEM-images (*а–в*) of the microstructure in the surface layer of the Cu–39Zn–1Pb brass and the electron diffraction pattern (*г*) from image (*б*) after UIT for 50 s in liquid nitrogen.

ричної фази. Такі частинки можуть формуватись в результаті перебігу впорядкування/втрати порядку та фазових перетворень у β-фазі [27] за умов кріогенної УЗУО. У випадку кріо-УЗУО фазові перетворення у β-фазі можуть відбуватись за рахунок охолодження до кріогенних температур і наступного періодичного деформаційного нагрівання та охолодження впродовж високочастотної ударної дії. Також цілком можливий і ефект фазового нагартування у зернах α-фази за рахунок циклічного прикладення напружень, спричинених змінами об'єму зерен β-, *B*2-, *R*-фаз під час багатократних фазових перетворень, які можуть мати місце у β-фазі за охолодження від кімнатної до кріогенних температур [27].

Із зростанням тривалості кріо-УЗУО (до 100 с) густина дислокацій залишається високою. Формуються нові дислокаційні субграниці, що сприяють подальшому подрібненню комірчастих структур (рис. 7). Елементи структури набувають ще менших розмірів (20–150 нм). Наявність на картинах електронної дифракції (рис. 7, *б*)



а *б*

Рис. 7. ТЕМ-зображення (*а*) мікроструктури поверхневого шару латуні ЛС59-1 та картина електронної дифракції (*б*) після УЗУО в рідкому азоті впродовж 100 с.

Fig. 7. TEM-images (*a*) of microstructure in the surface layer of the Cu–39Zn–1Pb brass and the electron diffraction pattern (*б*) after UIT for 100 s in liquid nitrogen.

суцільних кілець, сформованих розмитими рефлексами, свідчить, що характерним для такого стану є поява нанокристалічної структури з великокутовими границями, елементи якої мають азимутальні розорієнтування.

Слід зазначити, що формування нанорозмірних структур за умов кріо-УЗУО латуні ЛС59-1 обумовлене трьома важливими чинниками: (*а*) високою швидкістю деформації (близько 10^3–10^4 $с^{-1}$) та (*б*) температурними умовами поверхневого шару (на рівні температури рідкого азоту), а також (*в*) високим ступенем деформації поверхневого шару. Як вказувалось вище, два перших чинники характеризують зовнішні умови оброблення та враховуються у загально визнаному параметрі Зінера–Холомона $\ln Z$ (вираз (1)). Для кріо-УЗУО латуні ЛС59-1 оцінки $\ln Z$ проведено з урахуванням енергії активації самодифузії мідної матриці ($Q \approx 72{,}5$ кДж·моль$^{-1}$) [13], яка описує рух границь зерен на стадії формування комірчастої структури, а також суттєвого деформаційного розігрівання ($\Delta T \approx 80$ К) дають величину $\ln Z \approx 65$. Параметр $\ln Z$ сягає ще більших значень ($\ln Z \approx 135$) за умови врахування енергії активації деформації α-фази ($Q \approx 180{,}3$ кДж·моль$^{-1}$) [37].

Нанорозмірні структурні стани зареєстровано у поверхневих шарах латуні Cu–37% мас. Zn під дією піскоструминної поверхневої обробки [17] — деформація з високою швидкістю, а також за кріогенних температур (стоп Cu–32Zn після динамічної пластичної деформації (ДПД) за температури рідкого азоту [10]).

Як і в даній роботі, виявлено високу щільність полісистемних нанорозмірних двійників деформації. Вказано, що втрата можливостей ковзання розщеплених дислокацій і двійникування забезпе-

чувати релаксацію високих напружень, обумовлених інтенсивною деформацією, активізує ротаційні моди деформації та, як наслідок, формування аксіальної текстура в поверхневому шарі. Зафіксована у даній роботі поява кристалографічної текстури (рис. 5, *б*) також може бути пояснена проявом ротаційних мод деформації. Раніше, саме дією ротаційних мод деформації впродовж високочастотного ударного оброблення (УЗУО) пояснювали еволюцію структурних станів титанових стопів [38, 39]. Також слід зазначити наявність великої кількості границь зерен та потрійних стиків границь зерен, які можуть суттєво підвищувати механічні властивості, зокрема мікротвердість поверхневого шару.

До утворення нанорозмірних зерен призводить і динамічна пластична деформація у рідкому азоті [10]. Причому, за різних ступенів деформації домінують або дислокаційна активність (на початкових етапах), або деформація двійникуванням і формування зсувних смуг (за більш високих ступенів деформацій). Згідно [8, 24, 26] кріовальцювання латуні Cu–30Zn може призводити до формування неоднорідної мікроструктури, яка складається із вихідних зерен міліметрового масштабу, змішаних з ультрадрібними зернами.

Наявність частинок свинцю у досліджуваній латуні ЛС59-1 є бар'єром для переходу напружень до β-фази, а також впливає на кількість дислокацій. Наприклад, у роботі [40] показано, що інтенсивна пластична деформація двофазної латуні викликає появу набагато більшої густини дислокацій та кількості мікродвійників у α-фазі, ніж у β-фазі, що викликає більш інтенсивне зміцнення та зростання твердості саме α-фази. У [36] також відмічається, що деформація β-фази обмежена, а нанокристалічна структура та зсувні смуги формуються в α-фазі. Ці дані цілком узгоджуються з результатами, отриманими в нашому дослідженні.

4. ВИСНОВКИ

1. Показана можливість підвищення мікротвердості поверхневих шарів латуні ЛС59-1 до ~200 інтенсивною пластичною деформацією за допомогою високочастотного ударного оброблення (УЗУО) в середовищі рідкого азоту. Встановлено кореляцію між механічними властивостями (мікротвердістю *HV* та характеристикою пластичності δ_H) та структурно-фазовим станом латуні ЛС59-1.
2. Показано, що зміна механічних властивостей поверхневого шару та характеристик структурно-фазового стану із зростанням часу оброблення кріогенною УЗУО (ступенем деформації поверхневого шару) має двостадійний характер: перша швидкоплинна стадія (тривалість ~20 с) суттєвої зміни величини відповідних характеристик змінюється стадією насичення, що характеризується незначними коливаннями.

3. Показано, що зміцнення на початкових етапах оброблення відбувається за рахунок перебігу процесів накопичення дислокацій у плоских скупченнях, формування мікродвійників і зсувних смуг з високою густиною дислокацій в них, які забезпечують диспергування зеренної структури і зменшення розміру ОКР у понад 10 разів.
4. Виявлено, що додатковими чинниками зміцнення є зміни фазового і хімічного складу поверхневого шару, а також формування напружень стиснення та переорієнтація зерен у ньому.

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. Y. Estrin and A. Vinogradov, *Acta Mater.*, **61**, Iss. 3: 782 (2013).
6. K. Lu, *Science*, **345**, Iss. 6203: 1455 (2014).
7. K. Lu, L. Lu, and S. Suresh, *Science*, **324**, Iss. 5925: 349 (2009).
8. T. Konkova, S. Mironov, A. Korznikov, G. Korznikova, M. M. Myshlyaev, and S. L. Semiatin, *J. Alloys Compd.*, **629**: 140 (2015).
9. Y. H. Zhao, X. Z. Liao, Z. Horita, T. G. Langdon, and Y. T. Zhu, *Mater. Sci. Eng., A*, **493**, Iss. 1–2: 123 (2008).
10. G. H. Xiao, N. R. Tao, and K. Lu, *Mater. Sci. Eng., A*, **513–514**: 13 (2009).
11. A. M. Hodge, Y. M. Wang, and T. W. Barbee Jr., *Mater. Sci. Eng., A*, **429**, Iss. 1–2: 272 (2008).
12. W. Z. Han, Z. F. Zhang, S. D. Wu, and S. X. Li, *Philos. Mag.*, **88**, Iss. 24: 3011 (2008).
13. Y. S. Li, Y. Zhang, N. R. Tao, and K. Lu, *Acta Mater.*, **57**, Iss. 3: 761 (2009).
14. C. Zener and J. H. Hollomon, *J. Appl. Phys.*, **15**: 22 (1944).
15. M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and A. P. Burmak, *Surf. Coat. Technol.*, **343**: 57 (2018).
16. G. H. Xiao, N. R. Tao, and K. Lu, *Scr. Mater.*, **59**, Iss. 9: 975 (2008).
17. Y. N. Petrov, M. A. Vasylyev, L. N. Trofimova, I. N. Makeeva, and V. S. Filatova, *Appl. Surf. Sci.*, **327**: 1 (2015).
18. B. Roy, N.K. Kumar, P. M. G. Nambissan, and J. Das, *AIP Adv.*, **4**, Iss. 6: 067101-1 (2014).
19. T. Konkova, S. Mironov, A. Korznikov, and S. L. Semiatin, *Acta Mater.*, **58**, Iss. 16: 5262 (2010).
20. V. Subramanya Sarma, J. Wang, W. W. Jian, A. Kauffmann, H. Conrad, J. Freudenberger, and Y. T. Zhu, *Mater. Sci. Eng., A*, **527**, Iss. 29–30: 7624 (2010).
21. H. Bahmanpour, A. Kauffmann, M. S. Khoshkhoo, K. M. Youssef, S. Mula, J. Freudenberger, J. Eckert, R. O. Scattergood, and C. C. Koch, *Mater. Sci. Eng., A*, **529**: 230 (2011).
22. X. Y. San, X. G. Liang, L. P. Cheng, C. J. Li, and X. K. Zhu, *Mater. Des.*, **35**: 480 (2012).
23. R. Kumar, S. M. Dasharath, P. C. Kang, C. C. Koch, and S. Mula, *Mater. Des.*,

67: 637 (2015).
24. T. Konkova, S. Mironov, A. Korznikov, G. Korznikova, M. Myshlyaev, and L. Semiatin, *Mater. Lett.*, **161**: 1 (2015).
25. V. Subramanya Sarma, K. Sivaprasad, D. Sturm, and M. Heilmaier, *Mater. Sci. Eng., A*, **489**, Iss. 1–2: 253 (2008).
26. T. Konkova, S. Mironov, A. Korznikov, G. Korznikova, M. M. Myshlyaev, and S. L. Semiatin, *Mater. Charact.*, **101**: 173 (2015).
27. M. Ahlers, *Prog. Mater. Sci.*, **30**, Iss. 3: 135 (1986).
28. M. A. Vasylyev, S. P. Chenakin, and L. F. Yatsenko, *Acta Mater.*, **60**, Iss. 17: 6223 (2012).
29. 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).
30. Ю. В. Мильман, А. Н. Слипенюк, В. В. Куприн, Д. В. Козырев, *Вопросы атомной науки и техники*, № 4: 85 (2011).
31. M. A. Vasylyev, S. P. Chenakin, and L. F. Yatsenko, *Acta Mater.*, **103**: 761 (2016).
32. M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and A. P. Burmak, *Surf. Eng.*, **34**, Iss. 4: 324 (2018).
33. A. I. Dekhtyar, B. N. Mordyuk, D. G. Savvakin, V. I. Bondarchuk, I. V. Moiseeva, and N. I. Khripta, *Mater. Sci. Eng., A*, **641**: 348 (2015).
34. B. N. Mordyuk, O. P. Karasevskaya, and G. I. Prokopenko, *Mater. Sci. Eng., A*, **559**: 453 (2013).
35. N. I. Khripta, O. P. Karasevska, and B. N. Mordyuk, *J. Mater. Eng. Perform.*, **26**, Iss. 11: 5446 (2017).
36. A. Moshkovich, V. Perfilyev, I. Lapsker, and L. Rapoport, *Wear*, **320**: 34 (2014).
37. R. Pernis, J. Kasala, and J. Bořuta, *Kovove Mater.*, **48**, No. 1: 41 (2010).
38. B. N. Mordyuk and G. I. Prokopenko, *Mater. Sci. Eng., A*, **437**, Iss. 2: 396 (2006).
39. М. О. Васильєв, Б. М. Мордюк, Г. І. Прокопенко, С. М. Волошко, Л. Ф. Яценко, Н. І. Хріпта, *Металлофиз. новейшие технол.*, **40**, № 8: 1029 (2018).
40. J. Dutkiewicz, F. Masdeu, P. Malczewski, and A. Kukuła, *Archives Mater. Sci. Eng.*, **39**, No. 2: 80 (2009).

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. Y. Estrin and A. Vinogradov, *Acta Mater.*, **61**, Iss. 3: 782 (2013).
6. K. Lu, *Science*, **345**, Iss. 6203: 1455 (2014).
7. K. Lu, L. Lu, and S. Suresh, *Science*, **324**, Iss. 5925: 349 (2009).
8. T. Konkova, S. Mironov, A. Korznikov, G. Korznikova, M. M. Myshlyaev, and S. L. Semiatin, *J. Alloys Compd.*, **629**: 140 (2015).
9. Y. H. Zhao, X. Z. Liao, Z. Horita, T. G. Langdon, and Y. T. Zhu, *Mater. Sci. Eng., A*, **493**, Iss. 1–2: 123 (2008).

10. G. H. Xiao, N. R. Tao, and K. Lu, *Mater. Sci. Eng., A*, **513–514**: 13 (2009).
11. A. M. Hodge, Y. M. Wang, and T. W. Barbee Jr., *Mater. Sci. Eng., A*, **429**, Iss. 1–2: 272 (2008).
12. W. Z. Han, Z. F. Zhang, S. D. Wu, and S. X. Li, *Philos. Mag.*, **88**, Iss. 24: 3011 (2008).
13. Y. S. Li, Y. Zhang, N. R. Tao, and K. Lu, *Acta Mater.*, **57**, Iss. 3: 761 (2009).
14. C. Zener and J. H. Hollomon, *J. Appl. Phys.*, **15**: 22 (1944).
15. M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and A. P. Burmak, *Surf. Coat. Technol.*, **343**: 57 (2018).
16. G. H. Xiao, N. R. Tao, and K. Lu, *Scr. Mater.*, **59**, Iss. 9: 975 (2008).
17. Y. N. Petrov, M. A. Vasylyev, L. N. Trofimova, I. N. Makeeva, and V. S. Filatova, *Appl. Surf. Sci.*, **327**: 1 (2015).
18. B. Roy, N.K. Kumar, P. M. G. Nambissan, and J. Das, *AIP Adv.*, **4**, Iss. 6: 067101-1 (2014).
19. T. Konkova, S. Mironov, A. Korznikov, and S. L. Semiatin, *Acta Mater.*, **58**, Iss. 16: 5262 (2010).
20. V. Subramanya Sarma, J. Wang, W. W. Jian, A. Kauffmann, H. Conrad, J. Freudenberger, and Y. T. Zhu, *Mater. Sci. Eng., A*, **527**, Iss. 29–30: 7624 (2010).
21. H. Bahmanpour, A. Kauffmann, M. S. Khoshkhoo, K. M. Youssef, S. Mula, J. Freudenberger, J. Eckert, R. O. Scattergood, and C. C. Koch, *Mater. Sci. Eng., A*, **529**: 230 (2011).
22. X. Y. San, X. G. Liang, L. P. Cheng, C. J. Li, and X. K. Zhu, *Mater. Des.*, **35**: 480 (2012).
23. R. Kumar, S. M. Dasharath, P. C. Kang, C. C. Koch, and S. Mula, *Mater. Des.*, **67**: 637 (2015).
24. T. Konkova, S. Mironov, A. Korznikov, G. Korznikova, M. Myshlyaev, and L. Semiatin, *Mater. Lett.*, **161**: 1 (2015).
25. V. Subramanya Sarma, K. Sivaprasad, D. Sturm, and M. Heilmaier, *Mater. Sci. Eng., A*, **489**, Iss. 1–2: 253 (2008).
26. T. Konkova, S. Mironov, A. Korznikov, G. Korznikova, M. M. Myshlyaev, and S. L. Semiatin, *Mater. Charact.*, **101**: 173 (2015).
27. M. Ahlers, *Prog. Mater. Sci.*, **30**, Iss. 3: 135 (1986).
28. M. A. Vasylyev, S. P. Chenakin, and L. F. Yatsenko, *Acta Mater.*, **60**, Iss. 17: 6223 (2012).
29. 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).
30. Yu. V. Milman, A. N. Slipenyuk, V. V. Kuprin, D. V. Kozyriev, *Voprosy Atomnoy Nauki i Tekhniki*, No. 4: 85 (2011) (in Russian).
31. M. A. Vasylyev, S. P. Chenakin, and L. F. Yatsenko, *Acta Mater.*, **103**: 761 (2016).
32. M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and A. P. Burmak, *Surf. Eng.*, **34**, Iss. 4: 324 (2018).
33. A. I. Dekhtyar, B. N. Mordyuk, D. G. Savvakin, V. I. Bondarchuk, I. V. Moiseeva, and N. I. Khripta, *Mater. Sci. Eng., A*, **641**: 348 (2015).
34. B. N. Mordyuk, O. P. Karasevskaya, and G. I. Prokopenko, *Mater. Sci. Eng., A*, **559**: 453 (2013).
35. N. I. Khripta, O. P. Karasevska, and B. N. Mordyuk, *J. Mater. Eng. Perform.*,

26, Iss. 11: 5446 (2017).
36. A. Moshkovich, V. Perfilyev, I. Lapsker, and L. Rapoport, *Wear*, **320**: 34 (2014).
37. R. Pernis, J. Kasala, and J. Bořuta, *Kovove Mater.*, **48**, No. 1: 41 (2010).
38. B. N. Mordyuk and G. I. Prokopenko, *Mater. Sci. Eng., A*, **437**, Iss. 2: 396 (2006).
39. M. O. Vasylyev, B. M. Mordyuk, G. I. Prokopenko, S. M. Voloshko, L. F. Yatsenko, and N. I. Khripta, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 8: 1029 (2018) (in Ukrainian).
40. J. Dutkiewicz, F. Masdeu, P. Malczewski, and A. Kukuła, *Archives Mater. Sci. Eng.*, **39**, No. 2: 80 (2009).