

Влияние вида деформации и среды на механодинамическое проникновение молекул азота в поверхностные слои армко-железа

© О.В. Клявин, В.И. Николаев, О.Ф. Поздняков, Б.И. Смирнов, Ю.М. Чернов, В.В. Шпейзман

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: shpeizm.v@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 27 апреля 2010 г.)

Исследована экстракция молекул азота из деформированных образцов армко-железа с различной исходной структурой (отожженные и подвергнутые равноканальному угловому прессованию) и с разной деформационной предысторией (деформация в жидком азоте при 77 К, прокатка на воздухе при комнатной температуре и их комбинация). Показано, что предварительная деформация в жидком азоте увеличивает его концентрацию в поверхностном слое материала и смещает основной пик его выделения при нагревании в область низких температур. Результаты связываются с существованием различных типов ловушек азота в отожженном и наноструктурном армко-железе и с их изменением в процессе последующей деформации.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 09-08-00349-а) и программы Президиума РАН (П-03).

1. Введение

Интенсивное исследование явления механодинамической диффузии (МДД) атомов внешней среды (гелия) в поверхностный слой твердых тел в процессе пластической деформации, проведенное в последние годы, позволило установить ряд новых, существенных характеристик МДД [1–6]. В частности, была доказана общность явления МДД для широкого круга материалов: с кристаллической решеткой ГЦК, ОЦК, ГПУ и сплавов на их основе, материалов с различной дефектной структурой (моно-, поликристаллов, в том числе нанокристаллов), а также аморфных материалов [5]. В [1] было показано, что интенсивность МДД атомов гелия зависит от вида пластической деформации (дислокационное или межзеренное скольжение, двойникование). Была произведена оценка глубины проникновения атомов гелия и градиента их концентрации в меди, деформированной в среде жидкого гелия [6]. К настоящему времени микроскопическая теория явления МДД на атомном уровне еще не построена. Методом молекулярной динамики проведен ряд количественных расчетов взаимодействия атомов гелия и углерода с движущейся винтовой [7,8] и краевой [9] дислокациями в ОЦК-решетке железа и предложена качественная микроскопическая модель переноса примесного атома перегибами на движущейся краевой дислокации [10]. Однако помимо проблемы, связанной с транспортом атомов среды от поверхности в глубь материала, важнейшим условием, влияющим на количество захваченных атомов и молекул среды, является их закрепление различного вида ловушками — дефектами. Поэтому концентрация атомов внешней среды в результате МДД резко возрастает при переходе в область больших деформаций, когда возможно образование микро- и макротрещин, а также в пористых материалах [1,2].

В [11] впервые было обнаружено механодинамическое проникновение молекул азота в ОЦК-решетку

армко-железа, деформированного сжатием в среде жидкого азота. Количество азота в деформированном материале, определенное по скорости его выделения при нагревании образцов в интервале температур 300–1070 К, оказалось даже больше, чем атомов гелия в образцах армко-железа, деформированных в сопоставимых условиях в жидком гелии.

В настоящей работе предложена новая методика исследования МДД атомов и молекул внешней среды в деформируемые материалы, в которой для изменения структуры ловушек и создания условий, способствующих более полному выходу атомов и молекул среды, использовано повторное деформирование образцов при комнатной температуре.

2. Материалы и методика исследований

Эксперименты проводили на образцах армко-железа в двух различных исходных структурных состояниях. Часть образцов вырезалась из отожженных прутков диаметром 30 мм, другие — из стержней 14 × 14 мм, подвергнутых многократному равноканальному угловому прессованию (РКУП). Цилиндрические образцы диаметром 4–6 и длиной 8–12 мм деформировали сжатием до разных степеней деформации $\varepsilon = 12–36\%$ в среде жидкого азота ($T = 77$ К) с постоянной скоростью $\dot{\varepsilon} = (1–3) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ на универсальной испытательной машине Instron 1342. Измерения количества молекул азота в образцах и скорости их выделения в области температур $T = 300–1070$ К проводили в масс-спектрометре типа МСХ-6 путем ионизации электронным ударом с энергией 75 эВ при скорости нагревания 150 К/мин. Поскольку МСХ-6 не может обеспечить разделение молекул N_2 и CO , имеющих одинаковую массу 28 а.е.м., для регистрации выделения азота были выбраны два масс-спектра ионов азота: с массой 28 (N_2^+)

и 14 (N^+) a.m.u., имеющих отношение интенсивностей пиков $I_{14}/I_{28} = 0.137$ [11]. В дальнейшем анализировался только спектр выделения молекулярного азота, поскольку источником атомарного азота является некоторая, сравнительно небольшая часть молекул. Более подробно определение интенсивности потока молекул азота, выделяющегося из деформированного армо-железа при нагревании описано в [11]. Для сравнения в масс-спектрометре нагревались также образцы с исходной структурой, находившиеся в жидком азоте в течение времени, равного времени деформирования образцов.

Часть образцов перед нагреванием в масс-спектрометре раскатывалась в фольгу толщиной $\sim 100 \mu m$. Преимуществом тонких образцов в масс-спектрометрической методике по сравнению с объемными являются большая доля поверхности, возможность более равномерного контролируемого нагрева и достижение за короткое время опыта высоких температур. Все эти факторы приближают измеренное количество атомов и молекул, выделившихся при нагревании деформированных образцов, к истинному значению числа частиц внешней среды, проникших в образцы в процессе их деформации. Кроме того, при прокатке образцов происходит изменение структуры дефектов — ловушек атомов и молекул среды — и перераспределение захваченных частиц между старыми и новыми дефектами, что должно отразиться на характеристических температурах в спектре выделение частиц.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Экстракция молекул азота из образцов армо-железа, деформированных сжатием при температуре $T = 77 K$ в среде жидкого азота. На рис. 1 приведены кривые экстракции молекул азота из деформированных до $\epsilon = 12$ и 30% образцов отожженного армо-железа. Видно, что азот проникает в образцы в большом количестве. Спектр выделения азота при нагревании содержит несколько максимумов. В [11] показано, что для атомарного и молекулярного азота положения пиков на кривых выделения совпадают по температуре. Это подтверждает справедливость заключения о том, что частицами с массой 28 a.m.u. являются ионизованные двухатомные молекулы азота, а не частицы CO. Таким образом, при деформировании армо-железа в среде жидкого азота его молекулы интенсивно проникают в материал. С увеличением степени деформации количество азота в образцах растет. В образце с $\epsilon = 30\%$ скорость выделения азота dN/dt для всей исследованной области температур более чем в 2 раза превышает величину dN/dt в случае $\epsilon = 12\%$ (рис. 1). Для $\epsilon = 12\%$ наблюдаются пики при 560, 700 и 1000 K, а также ускорение выделения азота в конце исследованного интервала температур (1060 K), что указывает на присутствие в образце азота, который

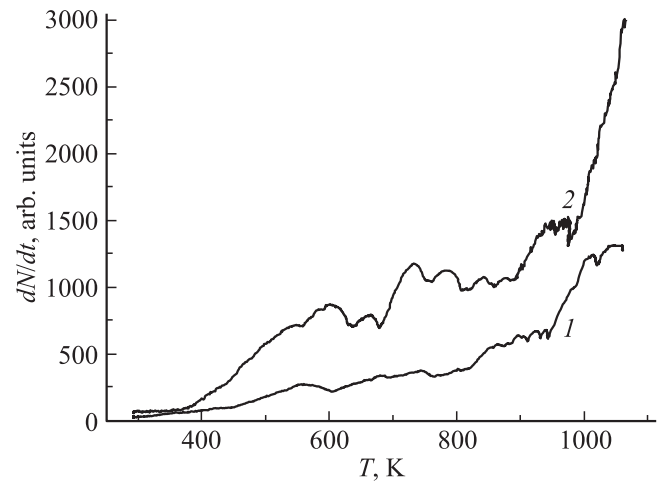


Рис. 1. Зависимости скорости выделения молекул азота от температуры для образцов отожженного армо-железа, деформированных в среде жидкого азота до $\epsilon = 12$ (1) и 30% (2).

может быть экстрагирован только при более высоких температурах. В некоторых случаях проявляется сложная структура пиков: они распадаются на два и более максимумов. При большей деформации ($\epsilon = 30\%$) число пиков значительно возрастает (550, 600, 660, 730, 780, 840, 960 K) и также имеет место ускорение выделения азота в конце интервала исследованных температур. Частичное несовпадение по температуре и увеличение числа пиков при $\epsilon = 30\%$ по сравнению с $\epsilon = 12\%$ указывает на изменение их характера и энергетических параметров с ростом степени деформации образцов.

Иная картина наблюдается при экстракции молекул азота из деформированных в жидком азоте РКУП-образцов (рис. 2). До температуры порядка 900 K выделения азота не происходит, а затем кривая экстракции молекул азота быстро достигает примерно того же уровня, что и для отожженных образцов. Разни-

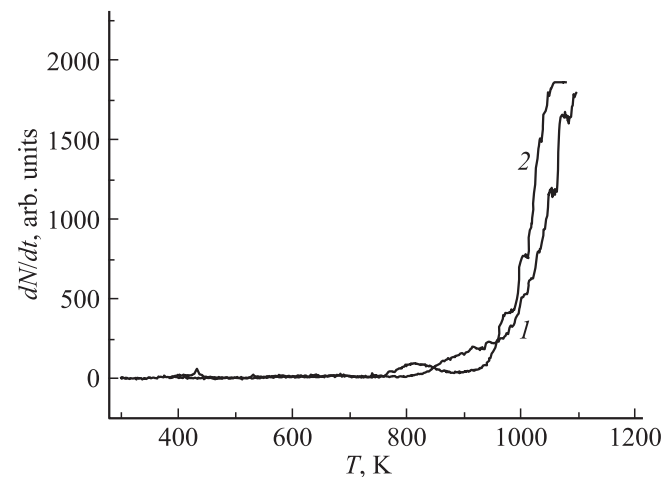


Рис. 2. Зависимости скорости выделения молекул азота от температуры для РКУП-образцов армо-железа, деформированных в среде жидкого азота до $\epsilon = 18$ (1) и 36% (2).

ца между поведением образцов с разной деформацией (18 и 36%) незначительна. Интенсивное выделение азота при $T > 900$ К свидетельствует о том, что азот в большом количестве проникает в РКУП-образцы армо-железа при их деформировании в жидком азоте, однако в отличие от отожженных образцов низкотемпературные ловушки в них отсутствуют.

3.2. Экстракция молекул азота из образцов армо-железа, деформированных сжатием в среде жидкого азота и прокатанных на воздухе при комнатной температуре. На рис. 3,4 сравниваются кривые выделения азота при нагревании отожженных образцов армо-железа (рис. 3) и образцов, подвергнутых РКУП (рис. 4), с разной деформационной историей. Кривые 1 на рис. 3,4 получены для образцов, прокатанных при комнатной

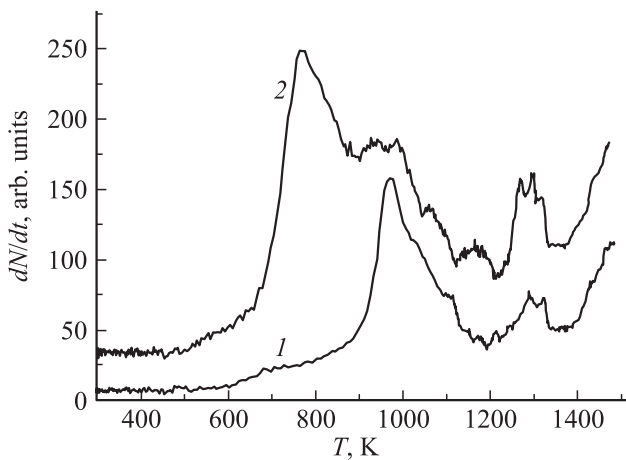


Рис. 3. Температурная зависимость скорости выделения N_2 из армо-железа. 1 — прокатка при комнатной температуре, 2 — деформация в жидком азоте $\varepsilon = 36\%$ в сочетании с прокаткой при комнатной температуре.

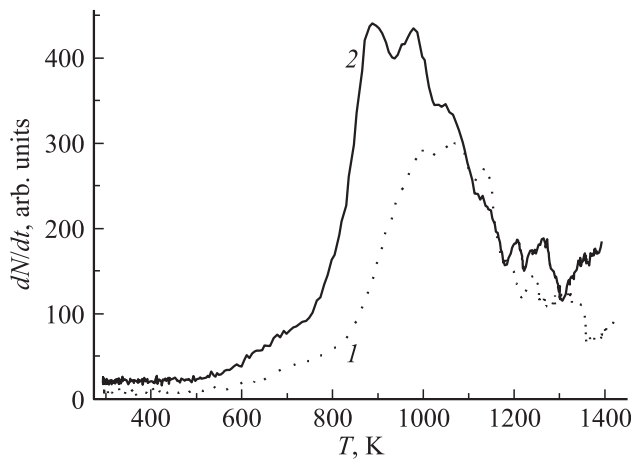


Рис. 4. Температурная зависимость скорости выделения N_2 из наноструктурного армо-железа. 1 — прокатка при комнатной температуре, 2 — деформация в жидком азоте $\varepsilon = 31\%$ в сочетании с прокаткой при комнатной температуре.

Температура $T_{1/2}$, соответствующая выделению половины вошедшего при деформировании азота, и количества азота N_{sum} в поверхностных слоях образцов армо-железа с разной исходной структурой после прокатки

Степень деформации в жидком азоте ε , %	Состояние материала			
	отожженный		после РКУП	
	N_{sum} , arb. units	$T_{1/2}$, К	N_{sum} , arb. units	$T_{1/2}$, К
0	368	1055	882	1075
31–36	909	960	1221	985

температуре до толщины $\sim 100 \mu\text{m}$. Видно, что при прокатке на воздухе молекулы азота активно входят в поверхностные слои деформируемых образцов. Появляются четко выраженные максимумы выделения: при 970 К для отожженных образцов и 1000, 1060 К для образцов, подвергнутых РКУП, а также менее выраженные при 1300 К для первых и 1130, 1240 и 1330 К для вторых. На кривых экстракции азота из образцов, которые предварительно были деформированы в жидком азоте, а затем прокатаны (кривые 2 на рис. 3,4), отчетливо заметно увеличение количества выделившегося азота, а также смещение максимумов его выделения в сторону более низких температур: 770 и 970 К для отожженных и 880 и 1000 К для РКУП-образцов. Максимумы выделения азота при $T > 1200$ К для деформированных в жидком азоте и недеформированных образцов занимают примерно одно и то же положение, но для первых кривая идет выше.

Таким образом, можно сделать два вывода относительно влияния деформации в жидком азоте на кривые экстракции азота: деформация увеличивает количество азота в образцах и облегчает его выход при нагревании. При этом количество азота в наноструктурных образцах (после РКУП) превышает его содержание в отожженных образцах. Количественную оценку соотношения концентрации азота по четырем кривым, приведенным на рис. 3,4, можно сделать, если площадь под кривыми разделить на скорость нагревания образцов ($dT/dt = 150 \text{ K/min}$). Результаты представлены в таблице.

В деформированные в жидком азоте образцы вошло в 1.4 (для наноструктурных) и 2.5 раза (для отожженных) больше азота, чем в образцы, которые находились в жидком азоте, но не подвергались деформации. Если сравнивать образцы с одинаковой деформационной историей, но разной исходной структурой, то в наноструктурный материал входит больше азота, чем в отожженный: для недеформированных в жидком азоте — в 2.4 раза, для деформированных — в 1.3 раза. Влияние исходной структуры можно объяснить ролью границ зерен, которые, как было показано в наших предыдущих работах [1–5], являются основным транспортным звеном для атомов и молекул внешней среды.

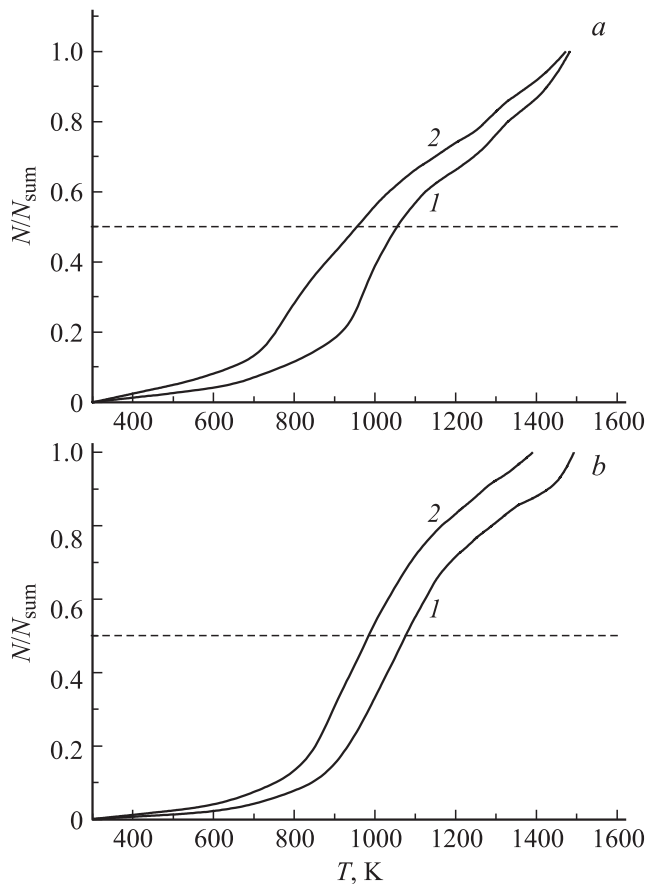


Рис. 5. Зависимости доли выделившегося при нагревании азота от температуры образцов отожженного (*a*) и подвергнутого РКУП (*b*) армко-железа. 1 — прокатка при комнатной температуре, 2 — деформация в жидком азоте в сочетании с прокаткой при комнатной температуре.

Влияние деформации в жидком азоте на смещение кривых экстракции азота в сторону меньших температур можно приблизительно оценить по температуре $T_{1/2}$, соответствующей половине количества азота, выделившегося при нагревании образцов. На рис. 5, *a, b* приведены зависимости доли выделившегося азота от температуры, а в таблице — значения $T_{1/2}$. Видно, что как вся кривая, так и величина $T_{1/2}$ для деформированных в жидком азоте образцов смещены в сторону низких температур. Это, по-видимому, свидетельствует о том, что деформация приповерхностных слоев образцов при низкой температуре, несмотря на то что сама она не создает низкотемпературных ловушек (рис. 2), способствует их образованию при последующей деформации (прокатке на воздухе при комнатной температуре).

Проведенные нами приближенные оценки количества проникающего в пористую медь гелия путем сравнения результатов, полученных на масс-спектрометре МСХ-6 и на высокочувствительном по гелию масс-спектрометре, разработанном в ФТИ им. А.Ф. Иоффе [12], на котором измеряется абсолютное число вылетающих из образ-

ца атомов гелия, показали, что одна условная единица в приведенной в таблице соответствует примерно $1.5 \cdot 10^{13} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$. Следовательно, количество молекул азота, которые находятся в приповерхностном слое образца после его деформации в жидком азоте, может достигать $\sim 10^{16} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$ и более.

Если сравнить полученные результаты с данными по механодинамической диффузии гелия в поверхностные слои армко-железа и других металлов [1–4], то можно заметить, что молекулы азота проникают в армко-железо даже в большем количестве, чем атомы гелия. Это тем более удивительно, что, во-первых, размеры молекулы азота больше, чем атома гелия, и во-вторых, деформация при температуре жидкого азота происходит без скачков, типичных для деформации при гелиевых температурах. В [1–4] было показано, что при скачкообразной деформации в материал заходит значительно больше гелия, чем в случае отсутствия скачков. Этот факт обусловлен высокой локализацией пластической деформации в полосах скольжения при наличии скачков и значительным локальным разогревом (на десятки и сотни градусов). Оба фактора существенно увеличивают интенсивность проникновения гелия при скачкообразной деформации. Возможно, свой вклад в поток проникающих в приповерхностные слои материала молекул азота дают адсорбированные поверхностью из воздуха молекулы азота. Перенос молекул азота движущимися дислокациями ограничен тонким (единицы μm) поверхностным слоем [6]. При торможении дислокаций различными дефектами структуры (примесными атомными комплексами, границами зерен, неподвижными дислокациями и др.) молекулы азота собираются в ловушки различного типа (вакансионные и междоузельные поры, микротрещины, мало- и большеугловые границы и др.). Выход молекул среды из различного типа ловушек в поверхностном слое деформированных образцов наряду с термической объемной диффузией и диффузией по неподвижным дислокациям определяет количество молекул среды, которое выделяется при нагревании деформированного образца.

4. Заключение

Таким образом, в работе показано, что не только атомы гелия проникают в материалы при их пластической деформации в жидком гелии, но и молекулы азота также путем механодинамической диффузии проникают в поверхностные слои материалов, деформируемых в жидком азоте. При этом состоянии МДД молекул азота можно управлять с помощью прокатки в воздушной среде, приводящей к появлению новых ловушек азота и перераспределению его между старыми и новыми ловушками.

Список литературы

- [1] О.В. Клявин, В.И. Николаев, Б.И. Смирнов, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов, В.В. Шпейзман. ФТТ **45**, 2187 (2003).
- [2] О.В. Клявин, В.И. Николаев, Б.И. Смирнов, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов, В.В. Шпейзман. ФТТ **49**, 1590 (2007).
- [3] О.В. Клявин, В.И. Николаев, Б.И. Смирнов, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов, В.В. Шпейзман. ФТТ **50**, 794 (2008).
- [4] О.В. Клявин, В.И. Николаев, Б.И. Смирнов, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов, В.В. Шпейзман. ФТТ **50**, 1402 (2008).
- [5] О.В. Клявин, Б.А. Мамырин, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов, В.З. Бенгус, Е.Д. Табачникова, С.Э. Шумилин. ФТТ **42**, 1265 (2000).
- [6] О.В. Клявин, В.И. Николаев, О.Ф. Поздняков, Б.И. Смирнов, Ю.М. Чернов, В.В. Шпейзман. ФТТ **52**, 1758 (2010).
- [7] О.В. Клявин, Н.П. Лиходедов, А.Н. Орлов. ФТТ **27**, 3388 (1985).
- [8] О.В. Клявин, Н.П. Лиходедов. ФТТ **34**, 988 (1992).
- [9] А.С. Бакснор, В.В. Кирсанов, О.В. Клявин, Н.П. Лиходедов, А.Н. Орлов. ФТТ **30**, 2459 (1988).
- [10] А.Н. Орлов. ФТТ **29**, 3676 (1987).
- [11] О.В. Клявин, В.И. Николаев, О.Ф. Поздняков, Б.И. Смирнов, Ю.М. Чернов, В.В. Шпейзман. Изв. РАН. Сер. физ. **73**, 1503 (2009).
- [12] О.В. Клявин, Б.А. Мамырин, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов, В.С.Юденич. ФТТ **18**, 1281 (1976).