


На правах рукописи



Константинов Андрей Николаевич

**ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ СПЛАВОВ
НА ОСНОВЕ Fe, Cu и Al В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ**

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Екатеринбург – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» и Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Уральский государственный педагогический университет»

Научный руководитель доктор физико-математических наук
Чикова Ольга Анатольевна

Официальные оппоненты: Тюрин Александр Георгиевич, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет», заведующий кафедрой аналитической и физической химии

Можаровский Сергей Михайлович, доктор технических наук, Институт электрофизики УрО РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории пучковых воздействий

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет)

Защита диссертации состоится «26» сентября 2014 года в 12⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 004.001.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук, по адресу: 620016, Екатеринбург, Амурдсена, 101.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук <http://www.imet-uran.ru>.

Автореферат разослан «__» июля 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук



Дмитриев Андрей Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Важнейшим условием эффективности научно-технической политики является разработка новых технологий получения металлов и их сплавов. Теоретическое и практическое изучение связи твердого и жидкого состояния металлических сплавов, закономерностей кристаллизации направлено на разработку новых методов промышленного производства, позволяющих получать металлы и сплавы повышенного качества. Изучение взаимосвязи строения и свойств твердых и жидких металлических сплавов является предметом изучения физической химии. Механизм и количественное описание данной взаимосвязи являются в большей степени дискуссионными, по-прежнему актуально накопление и обобщение эмпирического материала.

Одно из наиболее актуальных направлений исследований – выяснение механизмов, позволяющих управлять важными технологическими и служебными свойствами материалов: прочностью, пластичностью и т.п. Решение подобных задач требует проведения комплексных исследований структуры и свойств материалов с использованием современных экспериментальных методов. Строение металлов в жидком состоянии характеризуется микронеоднородностью, разрушение которой происходит в условиях высоких температур, при этом меняются структура и свойства литого металла. Широко известны результаты исследований П.В. Гельда, Б.А. Баума с сотрудниками связи структуры шихты, технологического режима выплавки со свойствами расплава и литого металла. Выводы Б.А. Баума привели к представлению о наличии необратимых изменений структурного состояния металлических расплавов при нагреве до определенной температуры T^* или при изотермических выдержках – необратимого разрушения микронеоднородного состояния, унаследованного от гетерофазного кристаллического образца. Действительно, полное смешение атомов компонентов и формирование однородного расплава в производственных условиях достигается далеко не всегда. Нередко кристаллизации подвергается недостаточно подготовленный неравновесный расплав, сохранивший черты своей предыстории, что влияет на механизм и кинетику кристаллизации и приводит к понижению качества и нестабильности характеристик готовых изделий.

Экспериментальное изучение влияния необратимого разрушения микронеоднородного состояния расплава при нагреве до определенной для каждого состава температуры T^* на строение и свойства твердых сплавов с различным типом диаграмм состояния является актуальной задачей физической химии. С позиций

физической химии микронеоднородное структурное состояние металлических расплавов можно трактовать как микрорасслоение жидкого металла. Микронеоднородность, наблюдаемая после плавления двухфазного образца, обусловлена длительным существованием в расплаве микрообластей, унаследованных от химически неоднородного исходного слитка и обогащенных различными компонентами. Эти области рассматривались Попелем П.С. и Чиковой О.А. как дисперсные частицы, а сам расплав – как микрогетерогенная система, состоящая из дисперсной и дисперсионной фаз.

Основанием для представлений о микронеоднородной структуре металлических расплавов как об отсутствии полного перемешивания компонентов на атомном уровне послужили результаты исследования структуры металлических расплавов методами рентгеноструктурного анализа, электронографии и нейтронографии (Ватолин Н.А., Пастухов Э.А., Попель С.И., Романова А.В.), а также результаты исследования зависимостей «состав-свойство» (Регель А.Р., Гельд П.В., Баум Б.А.). До сих пор остается дискуссионным вопрос о природе микронеоднородностей в расплавах с различным типом диаграмм состояния. Существующие представления о микронеоднородном строении металлических расплавов можно разделить на три группы: квазихимические (Есин О.А., Гельд П.В., Петрушевский М.С.), кластерные (Архаров В.И., Новохатский И.А., Ладьянов В.И.) и коллоидные (Клячко Ю.А., Вертман А.А., Залкин В.М., Попель П.С.).

В настоящей работе экспериментальные данные обсуждаются в рамках представлений о микрогетерогенном строении расплавов с эвтектическим и монотектическим типом диаграмм состояния, развитых в работах Попея П.С. и Чиковой О.А. Под микрогетерогенным состоянием расплавов понимается наличие в нем дисперсных частиц коллоидного масштаба, обогащенных одним из компонентов, которые взвешены в окружающей среде иного состава и отделены от нее межфазной поверхностью.

Представления о микрогетерогенности расплавов, изучение взаимосвязи строения металлических сплавов в жидком и твердом состоянии дает конкретный физико-химический смысл. Он заключается в вопросе – каким образом переход расплава из микрогетерогенного состояния в состояние истинного раствора отражается на структуре и, впоследствии, служебных свойствах слитков и отливок, формирующихся при его кристаллизации.

Изучению взаимосвязи строения и свойств твердых и жидких металлических сплавов для оптимизации технологии получения изделий из них посвящена данная

работа, выводы и рекомендации которой направлены на улучшение качества металлопродукции.

Целью работы является изучение связи строения и свойств сплавов на основе Fe, Cu и Al в твердом и жидком состояниях; исследования направлены на определение условий необратимого разрушения микронеоднородного состояния расплава и влияния его на строение и свойства закристаллизованного металла.

В работе были поставлены и решены следующие задачи:

1. Определить температуры T^* , при нагреве до которых происходит необратимое разрушение микронеоднородностей в расплавах системы Fe–Cu с монотектическим типом диаграммы состояния и выяснить влияние нагрева расплава до температур T^* на микроструктуру закристаллизованного металла.

2. Исследовать влияние необратимого разрушения микронеоднородного состояния жидкой эвтектики Al-28,0мас.%Cu-6,0мас.%Si на микроструктуру закристаллизованного металла.

3. Изучить влияние необратимого разрушения микронеоднородного состояния расплава Cu-5,6ат.%Sn, компоненты которого взаимодействуют перитектически, на микроструктуру слитка, характеристики смачивания и растекания, структуру диффузионных слоев, образующихся при контакте данного расплава с поверхностью стали Ст3.

4. Изучить влияние необратимого разрушения микронеоднородного состояния расплава Al-18,5ат.%Sn, компоненты которого взаимодействуют эвтектически, на величину нанотвердости и модуля Юнга α -Al и эвтектики.

Научная новизна работы сформулирована в виде следующих положений, которые выносятся на защиту:

1. Впервые на диаграмме состояния системы Fe–Cu во всем интервале составов обозначены температуры необратимого разрушения микронеоднородного состояния расплава, нагрев выше которых при последующем охлаждении и кристаллизации приводит к существенному изменению микроструктуры и свойств литого металла.

2. На примере сплава Al-18,5ат.%Sn впервые проведен сравнительный анализ влияния необратимого разрушения микронеоднородного состояния расплава, увеличения скорости охлаждения расплава и модифицирования расплава добавками Zr и Ti на микроструктуру и механические свойства отдельных фаз слитка.

3. Автором предложен оригинальный способ оценки обрабатываемости слитка давлением путем расчета межфазного давления на основе измерения методом наноиндентирования модуля Юнга отдельных фазовых составляющих слитка.

4. Впервые проведено систематическое исследование влияния необратимого перевода расплава припоя Cu-5,6ат.%Sn в микрооднородное состояние не только на микроструктуру слитка и формирующихся при пайке стали диффузионных слоев, но и на характеристики смачивания и растекания.

5. В условиях опытного производства впервые проведен сравнительный анализ влияния на микроструктуру слитка необратимого разрушения микронеоднородного состояния расплава припоя Al-28,0мас.%Cu-6,0мас.%Si и модифицирования аморфной лентой того же состава.

Практическая ценность:

1. Разработан оригинальный способ повышения степени однородности микроструктуры слитков псевдосплавов Fe-Cu путем перевода расплава перед кристаллизацией в однородное состояние посредством нагрева до определенной для каждого состава температуры T^* .

2. Разработан оригинальный способ исключения формирования в структуре сплава Al-28,0мас.%Cu-6,0мас.%Si (припой марки А34) грубой тройной эвтектики (Al+CuAl₂+Si) и первичных кристаллов кремния, способ заключается в переводе расплава перед кристаллизацией в однородное состояние посредством нагрева до температуры $T^*=950$ °С. В результате оптимизировано малотоннажное производство припоя А34, получен акт внедрения в Центре современных литейных технологий Самарского государственного технического университета на кафедре «Литейные и высокоэффективные технологии».

3. Предложен новый способ подготовки расплава припоя Cu-5,6ат.%Sn к литью и кристаллизации – нагрев до $T^*=1200$ °С, приводящий к необратимому разрушению микронеоднородного состояния жидкого металла. Полученный таким способом припой Cu-5,6ат.%Sn быстрее с течением времени смачивает поверхность стали Ст3 и растекается по ней.

4. Предложен новый способ оценки обрабатываемости слитка Al-18,5ат.%Sn давлением, основанный на измерении значений модуля Юнга отдельных фаз. Установлено, что значения модуля Юнга отдельных фаз слитка существенно

изменяются после перевода расплава Al-18,5at.%Sn перед кристаллизацией в однородное состояние нагревом до температур выше $T^*=950$ °С.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на: XVII Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (Екатеринбург, 2011 г.), I Студенческой научно-практической конференции «Молодежь в науке и образовании: проблемы и перспективы развития» (Екатеринбург, 2011), 2ой Уральской школе молодых ученых «Современные нанотехнологии. Сканирующая зондовая микроскопия» (УрГУ им. А.М. Горького Уральский центр коллективного пользования «Современные нанотехнологии» Компания «Нанотехнологии-МДТ», 19-22 апреля 2011 г.), VI Всероссийской научно-технической конференции «Физические свойства металлов и сплавов» (Екатеринбург УрФУ, 2011), XIV областном конкурсе научных работ студентов учреждений высшего и среднего профессионально образования Свердловской области «Научный олимп» по направлению «Технические науки» (Екатеринбург УрФУ, 2011 г.), XII Международной научно-технической школе-семинаре металловедов – молодых ученых (Екатеринбург УрФУ, 2011 г.), 4-й Всероссийской научно-технической конференции «Взаимодействие науки и литейно-металлургического производства» (Самара, 2012 г.), 11-ом Российском семинаре «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов» (Курган, 2012 г.), 11-ой Международной интерактивной научно-практической конференция «Инновации в материаловедении и металлургии» (Екатеринбург УрФУ, 2012 г.), Всероссийской молодежной конференции «Физика и химия наноразмерных систем» (Екатеринбург УрФУ, 2012 г.), Международной научно-технической Уральской школе-семинаре металловедов-молодых ученых «Материаловедение и металлофизика легких сплавов» (Екатеринбург УрФУ, 2012 г.), XII Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых «Философия и наука» (Екатеринбург, 23 апреля 2013 г.), V Уральском горнопромышленном форуме «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР» (Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург 1-4 октября 2013 г.), седьмая Всероссийская научно-техническая конференция «Физические свойства металлов и сплавов» ФСМиС-VII (Екатеринбург УрФУ, 11-15 ноября 2013 г.).

Исследования выполнены в ЦКП «Современные нанотехнологии» ИЕН УрФУ, в Исследовательском центре физики металлических жидкостей Института материаловедения и металлургии УрФУ, в Институте физики металлов УрО РАН, на

кафедре «Литейные и высокоэффективные технологии» в Центре современных литейных технологий Самарского государственного технического университета.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 18 научных работ в журналах и сборниках трудов российских и международных научно-технических конференций, в том числе 11 в изданиях из перечня ведущих научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК РФ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и приложения. Диссертация изложена на 154 страницах машинописного текста, содержит 49 рисунков, 10 таблиц, список литературы из 184 наименования.

Во введении обоснована актуальность, сформулированы цель и задачи исследований, показаны научная новизна и практическая ценность работы.

В первой главе проведен обзор литературы, посвященной современным представлениям о природе микронеоднородностей в металлических расплавах, а также влиянию их необратимого разрушения на микроструктуру и свойства литого металла. Представления о природе химической микронеоднородности металлических расплавов, причинах ее длительного существования при температурах, близких к ликвидусу, закономерностях разрушения при нагреве до определенных температур сформулированы в работах Гельда П.В., Баума Б.А. и Попеля П.С. Гомогенное состояние достигается путем нагрева расплава до определенной для каждого состава температуры T^* или иным энергетическим воздействием на него, например, ультразвуковой обработкой. На основании анализа обширного экспериментального материала было показано, что перевод расплава в однородное на атомном уровне состояние при последующем охлаждении и кристаллизации даже со скоростями 1-10 °С/с приводит к формированию структуры слитка подобной модифицированной. Перевод расплава в гомогенное состояние лежит в основе оптимизации режима температурно-временной обработки жидкого металла и рассматривается в контексте явления металлургической наследственности как перспективный способ повышения уровня механических свойств металлопродукции. В первой главе сформулированы цель, задачи, выбраны объекты исследования.

Во второй главе описаны методы экспериментальных исследований.

Обоснован выбор вискозиметрии как основного метода изучения структурного состояния металлических расплавов, а также описана методика измерения кинематической вязкости металлических расплавов. Вязкость металлических

расплавов измерялась методом затухающих крутильных колебаний тигля в режиме нагрева и последующего охлаждения образца. Обработка результатов экспериментальных исследований осуществлялась с использованием методов статистического анализа в программе Microsoft Excel.

Угол смачивания и диаметр пятна смоченной поверхности при растекании расплавов по поверхности твердых тел измерялись методом лежащей капли в условиях совместного нагрева образца и подложки. Профиль исследуемой капли снимали цифровой фотокамерой с копированием изображения на компьютер, угол смачивания определяли с помощью программы анализа изображений SIAMS 600.

Термограммы получены с помощью высокотемпературного дифференциального термоанализатора ВДТА-8МЗ, который позволяет проводить опыты в интервале температур от комнатной до 2000 °С. Опыты проводили в режимах нагрева и последующего охлаждения образцов со скоростями – 10, 20 и 40 °С/мин. В качестве эталона использовали зонно-очищенный монокристалл вольфрама и алюминий марки А999. Применена оригинальная методика физико-химического анализа результатов измерений, позволяющая определять энтальпию, энергию активации фазовых превращений и оценивать равновесный размер зародыша новой фазы.

Количественный и качественный металлографический анализ осуществляли с помощью оптических микроскопов «Neophot-32» и «МБС-9». Количественный металлографический анализ (в основном, определение среднего размера зерна и объемных долей фаз) осуществляли с использованием системы автоматического анализа изображений SIAMS 600.

Изучение кристаллического строения, элементного состава фаз, химических и структурных свойств опытных образцов с более высоким пространственным разрешением проводили с помощью рабочей станции Auriga CrossBeam с использованием приставок для микрорентгеноспектрального анализа и дифракции обратно рассеянных электронов. Впервые применили сканирующий зондовый микроскоп NTEGRA Thermo в режиме полуконтактной атомно-силовой микроскопии, снабженный термостолком SU005NTF, позволяющий нагревать исследуемые образцы до 300 °С.

При проведении механических испытаний в микрообъемах – наноиндентировании использовали наносклерометрический модуль Зондовой

нанолаборатории NTEGRA. Обработку и анализ СЗМ-изображений проводили с помощью программных средств Nova и SPIP.

Третья глава посвящена результатам экспериментального изучения микрорасслоения и условий кристаллизации расплавов системы Fe–Cu. Исследованы температурные и временные зависимости кинематической вязкости расплавов Fe–Cu во всем концентрационном интервале. Опыты проведены в режиме нагрева и последующего охлаждения образцов. Шихтовыми материалами служили медь марки Мк00 и карбонильное железо марки ОСЧ. Измерения вязкости проводили в атмосфере высокочистого гелия под давлением 10^5 Па. Систематическая погрешность измерения ν составляла 3%, а случайная, определяющая разброс точек в ходе одного опыта, при доверительной вероятности $p=0,95$ не превышала 1,5%.

Обнаружено расхождение политерм кинематической вязкости $\nu(T)$, отвечающих режимам нагрева и охлаждения (гистерезис). Температуры, отвечающие ветвлению кривых $\nu(T)$, нанесли на диаграмму состояния системы Fe–Cu, и получили «двугорбую» куполообразную кривую, лежащую на 150-200 °С выше линии ликвидус, границу области существования в расплаве микронеоднородностей (рис. 1). Полученные результаты можно качественно интерпретировать с позиций представлений о метастабильной микрогетерогенности жидких сплавов. Согласно этим представлениям при переходе через купол макрорасслоения не образуется сразу же однородный на атомном уровне раствор и микрорасслоенное состояние сохраняется в определенном интервале температур.

Судя по ветвлению кривых вязкости, переход расплава в состояние истинного раствора происходит вблизи точек этого ветвления. Двугорбый характер кривой, видимо, связан с тем, что при концентрациях, близких к критическому значению $x_{кр}=x_{Fe}=0,548$, при достаточно медленном повышении температуры составы контактирующих фаз существенно сближаются по мере приближения к куполу несмешиваемости. При концентрациях, далеких от $x_{кр}$, различие составов фаз сохраняется во всей двухфазной области. В результате после перехода через линию ликвидус формируется микрогетерогенное состояние расплава, которое сохраняется вплоть до температур, соответствующих особым точкам на кривых $\nu(T)$.

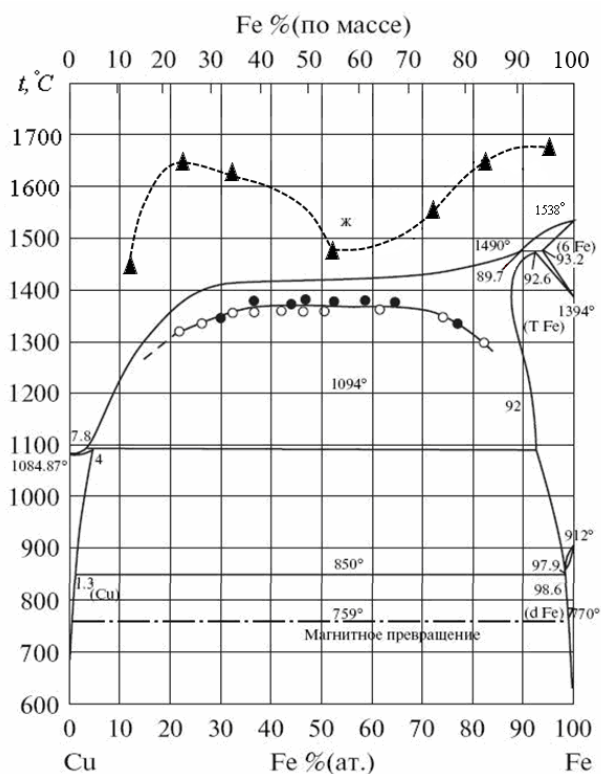


Рис. 1. Диаграмма состояния сплавов Fe-Cu:

▲ – купол микрорасслоения в расплавах Fe-Cu, построенный по результатам измерения вязкости расплава; ● – купол макрорасслоения на две фазы, обогащенные соответственно железом и медью

С целью анализа временных зависимостей вязкости рассчитаны среднее квадратичное отклонение значений вязкости (σ) и коэффициент корреляции Пирсона значений вязкости и времени (S). Установлено, что в опытах, где гистерезис кривых $\nu(T)$ не обнаружен, значения σ отвечают заявленной погрешности измерений, а значения S не превышают 0,7, что соответствует оценке силы корреляционной связи как средняя связь. В опытах, где наблюдался гистерезис – среднее квадратичное отклонение значений кинематической вязкости расплавов в четыре-пять раз превышало погрешность измерений, а значение S перед переходом в гомогенное состояние составляло 0,9, что соответствует оценке силы корреляционной связи как сильная связь.

На примере сплавов Fe-40,0ат.%Cu, Fe-60,0ат.%Cu, полученных путем нагрева металла в жидком состоянии до 1500 и 1700 °С, соответственно, показано, что перегрев расплава на 200 °С приводит к изменению микроструктуры слитка (рис. 2).

Размеры дендритных образований, при различных температурах перегрева расплава, существенно отличаются. На перегретом до 1700 °С образце поперечный размер вторичной ветви дендрита достигает 10 мкм, в то время как на образце, охлажденном от температуры 1500 °С, он около 50 мкм.

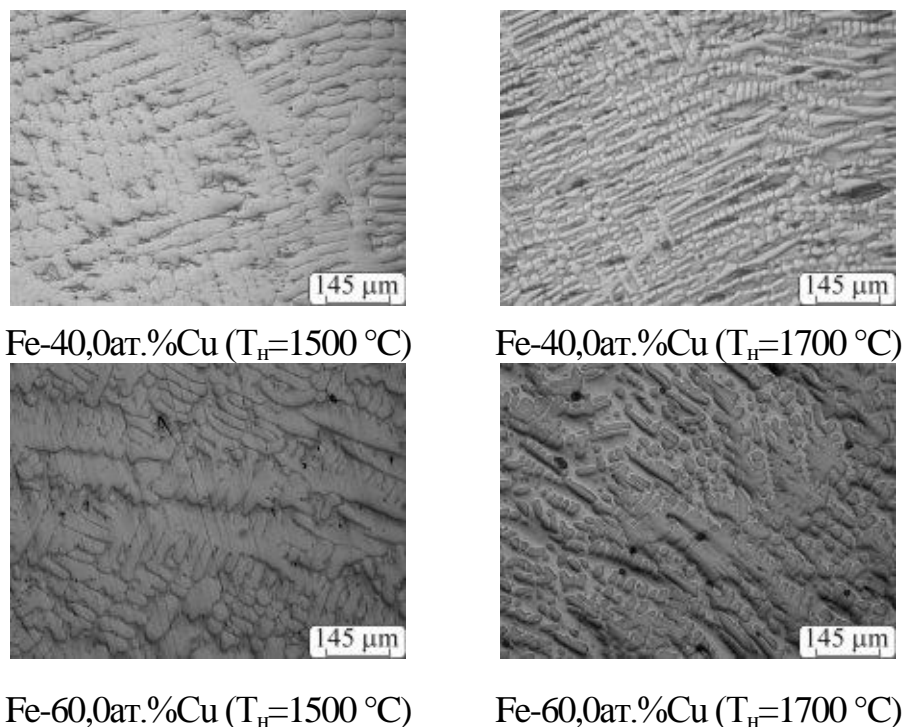


Рис. 2. Микроструктура сплавов Fe–Cu

В четвертой главе представлены результаты экспериментального изучения влияния необратимого разрушения микронеоднородного состояния расплавов припоев А34 (Al-28,0мас.%Cu-6,0мас.%Si) и Cu-5,6ат.%Sn на микроструктуру слитка и паяных соединений, а также на характеристики смачивания и растекания.

Изучено влияние необратимого перевода расплава Al-28,0мас.%Cu-6,0мас.%Si в микрооднородное состояние на строение и фазовый состав закристаллизованных образцов. $T^*=950$ °C данного расплава была определена ранее Колесниковой К.С. на основе анализа результатов вискозиметрического исследования (рис. 3а). В результате анализа термограмм обнаружено, что необратимое разрушение микронеоднородного состояния расплава Al-28,0мас.%Cu-6,0мас.%Si при последующем охлаждении и кристаллизации приводит к поэтапному уменьшению теплоты фазовых переходов и энергии активации диффузионных процессов.

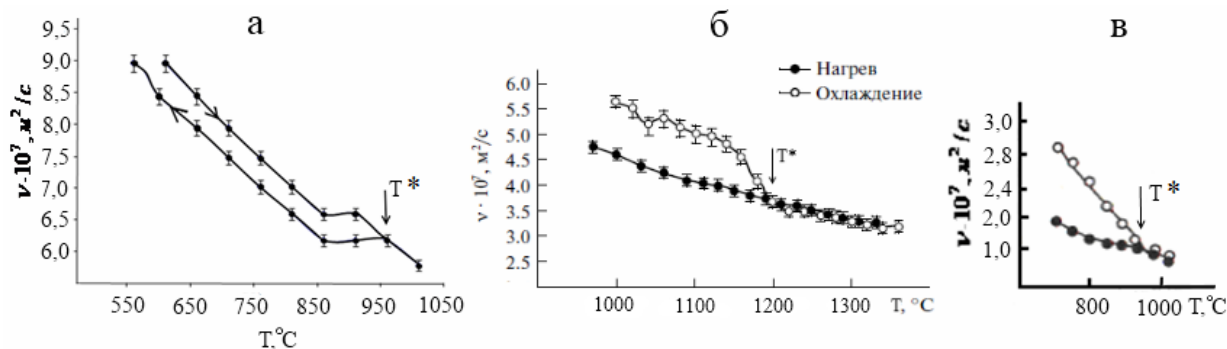


Рис. 3. Температурная зависимость кинематической вязкости: а – расплава Al-28,0мас.%Cu-6,0мас.%Si (А34), б – расплава Cu-5,6ат.%Sn, в – расплава Al-18,5ат.%Sn

Проведено исследование микроструктуры образцов припоя А34, полученных модифицированием расплава аморфной лентой и нагревом выше температуры необратимого разрушения микронеоднородного состояния $T^*=950\text{ }^\circ\text{C}$ ($T_n=1000\text{ }^\circ\text{C}$, $T_l=600\text{ }^\circ\text{C}$). Результаты представлены в таблице 1 и на рис. 4. В результате сравнительного металлографического анализа образцов припоя А34, полученных указанными способами, установлено, что их фазовый состав полностью идентичен, необратимое разрушение микронеоднородного состояния расплава повлияло на объемную долю, размеры и морфологию выделений первичных кристаллов Si, CuAl_2 и эвтектики. Дополнительное модифицирование расплава аморфной лентой усиливает влияние необратимого разрушения микронеоднородного состояния расплава на строение и фазовый состав закристаллизованных образцов припоя А34.

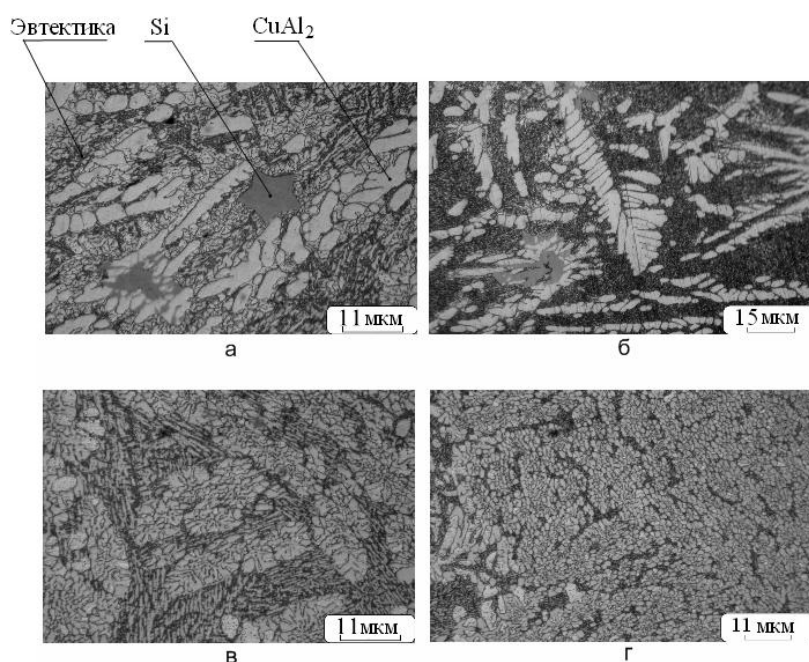


Рис. 4 Микроструктура образцов сплава А34 (а – партия 1; б – партия 2; в – партия 3; г – партия 4). Оптическая микроскопия

Таблица 1. Технологии изготовления и параметры микроструктуры припоя А34

№ партии	Технология изготовления	Размер дендритов $\alpha\text{-Al}$, мкм	Микротвердость эвтектики, МПа	Размер кристаллов Si, мкм	Объемная доля Si, %
1	$T_n = T_l = 600\text{ }^\circ\text{C}$	327	2158	20	5,5
2	$T_n = 1000\text{ }^\circ\text{C}$, $T_l = 600\text{ }^\circ\text{C}$	200	2020	17	4,3
3	$T_n = 1000\text{ }^\circ\text{C}$, $T_l = 600\text{ }^\circ\text{C}$, МКП (5% по массе)	300	2059	14	6,9
4	$T_n = T_l = 600\text{ }^\circ\text{C}$, МКП (5% по массе)	310	2530	16	5,8

T_n – температура перегрева готового расплава; T_l – температура литья; МКП – мелкокристаллический переплав

Предложен оригинальный способ получения слитков припоя А34, основанный на перегреве жидкого металла выше температуры T^* , т.е. температуры необратимого разрушения микронеоднородного состояния расплава. Опытным путем показано, что перегрев расплава припоя А34 до температуры $T=1000\text{ }^\circ\text{C} > T^*$ при охлаждении и кристаллизации даже с медленными скоростями решил основную проблему при производстве слитков данного припоя: исключил формирование в структуре слитка грубой тройной эвтектики ($\text{Al}+\text{CuAl}_2+\text{Si}$) и первичных кристаллов кремния (рис. 4а), которые существенно снижают технологические и эксплуатационные свойства припоя А34. В результате оптимизировано малотоннажное производство припоя А34, получен акт внедрения в Центре современных литейных технологий Самарского государственного технического университета на кафедре «Литейные и высокоэффективные технологии».

Дополнительно изучено влияние температуры нагрева слитка припоя А34 на его микроструктуру. Впервые средствами ПК-АСМ проведено изучение строения поверхности образцов припоя А34 при повышенных температурах 150 и 300 $^\circ\text{C}$ на температурном столике SU005NTF, входящего в комплект зондовой нанолaborатории NTEGRA Thermo для определения оптимального температурно-временного режима искусственного старения.

Изучено влияние необратимого разрушения микронеоднородного состояния расплава припоя $\text{Cu-5,6ат.}\% \text{Sn}$ на микроструктуру слитка, характеристики смачивания и растекания по поверхности стали Ст3, особенности строения и фазового состава паяных соединений. Ранее по результатам вискозиметрического исследования Овчинниковым Г.В. определена температура необратимого разрушения микронеоднородного состояния расплава $\text{Cu-5,6ат.}\% \text{Sn}$ $T^*=1200\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 3б). В результате анализа данных ДТА обнаружено, что нагрев образца $\text{Cu-5,6ат.}\% \text{Sn}$ выше T^* при последующем охлаждении и кристаллизации приводит к уменьшению удельной теплоты фазового перехода.

В результате металлографического исследования микроструктур образцов сплава $\text{Cu-5,6ат.}\% \text{Sn}$ обнаружено, что перевод расплава в однородное состояние при последующем охлаждении и кристаллизации приводит к измельчению зерна и появлению дендритов α -фазы сферолитоподобной морфологии, насыщению α -твердого раствора Sn.

Измерены температурные и временные зависимости угла смачивания и диаметра пятна смоченной поверхности при растекании расплавов $\text{Cu-5,6ат.}\% \text{Sn}$, предварительно

выплавленных при $T > T^*$ и $T < T^*$, по поверхности стали Ст3 (рис. 5). Сравнительный анализ временных и температурных зависимостей угла смачивания и диаметра пятна смоченной поверхности показал, что перевод расплава перед кристаллизацией в микрооднородное состояние при последующем расплавлении приводит к существенному улучшению смачивания и растекания с течением времени.

Проведен также металлографический анализ строения твердофазных соединений, полученных в результате взаимодействия расплава Cu-5,6ат.%Sn с поверхностью стали Ст3 в условиях смачивания (рис. 6). Образцы имеют три характерные зоны: подложка, переходный слой и поверхностный слой. Обнаружены признаки диспергирования подложки. Перевод расплава перед кристаллизацией в однородное состояние приводит к увеличению количества всплывших фрагментов интерметаллида состава Cu_2FeSn и объемной доли эвтектоида.

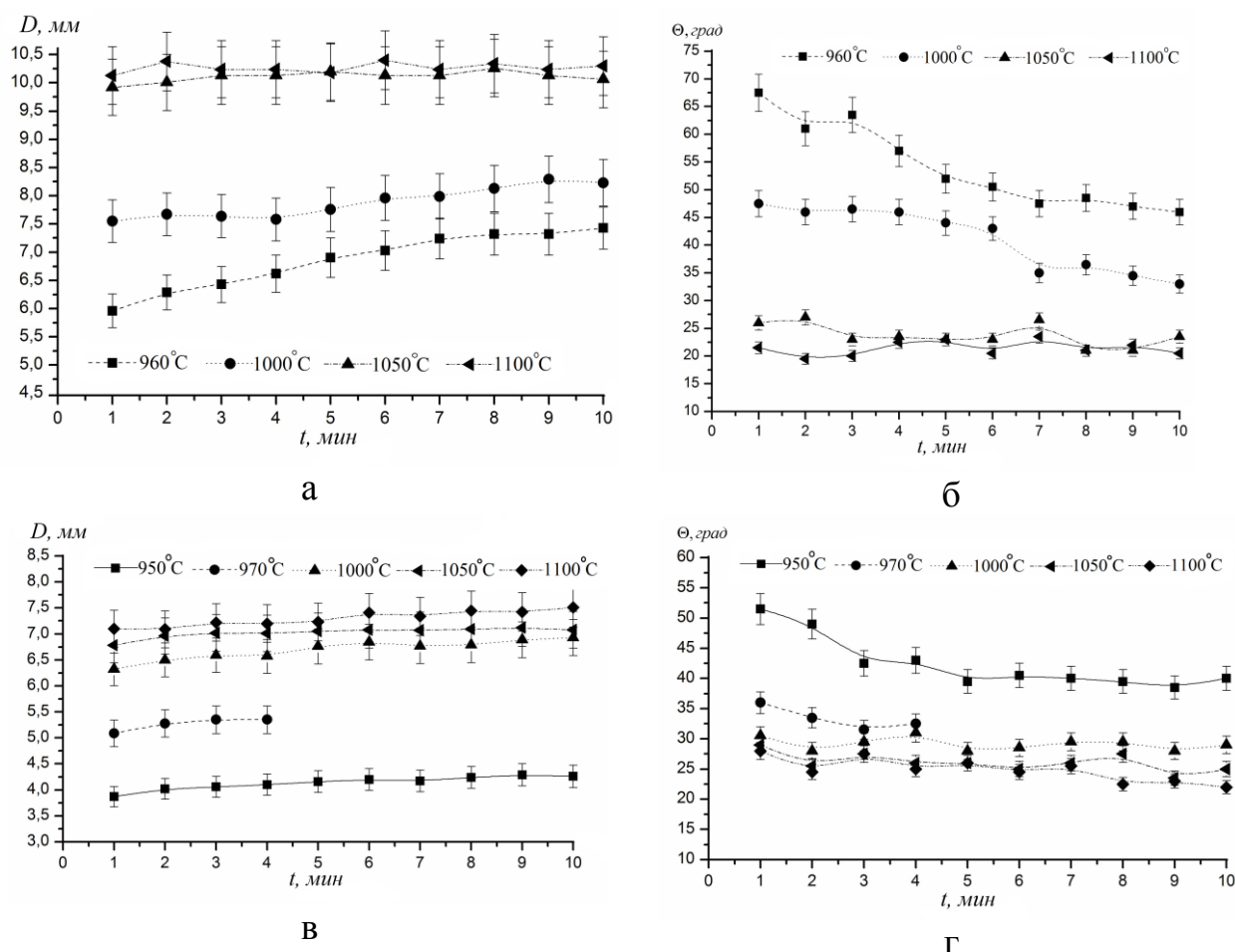


Рис. 5. Временные зависимости диаметра пятна смоченной поверхности (а), (в) и угла смачивания (б), (г) при растекании расплава Cu-5,6ат.%Sn по поверхности стали Ст3 (нагрев); (а), (б) – образец, закристаллизованный после необратимого разрушения микрооднородного состояния (в), (г) – образец, полученный традиционным способом

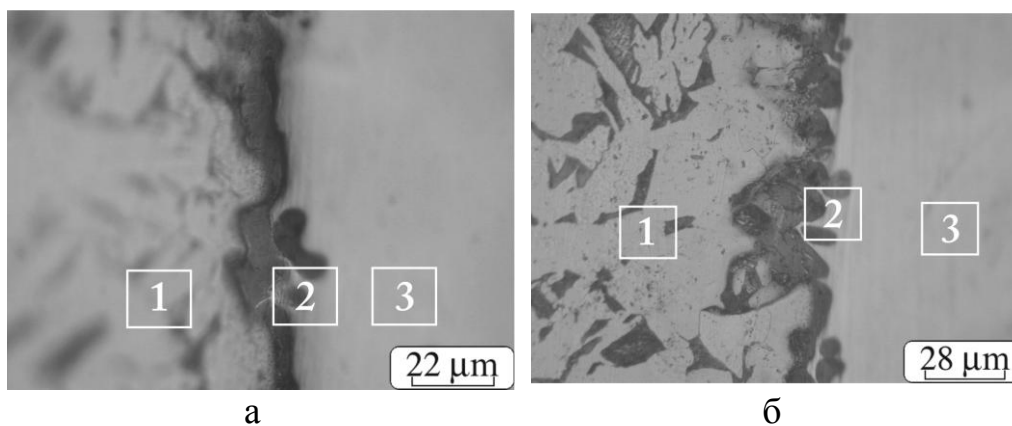


Рис. 6. Структуры образцов, полученных после опытов по смачиванию расплавом Cu-5,6ат.%Sn подложки из стали Ст3 после необратимого разрушения микронеоднородного состояния (а) и традиционным образом (б): 1 – структура подложки – феррит и перлит, 2 – переходный слой (~ 30 мкм), 3 – поверхностный слой

В пятой главе представлены результаты экспериментального исследования влияния необратимого разрушения микронеоднородного состояния расплава Al-18,5ат.%Sn на механические свойства (нанотвердость, модуль Юнга), кристаллическое строение и элементный состав фаз слитка (эвтектика и твердый раствор Sn в Al) рис. 7. Измерения модуля Юнга и нанотвердости проведено методом наноиндентирования с помощью наносклерометрического модуля Зондовой нанолaborатории NTEGRA (НТ-МДТ, Зеленоград, Россия). Температура, при нагреве выше которой происходит необратимое разрушение микронеоднородного состояния расплава Al-18,5ат.%Sn, $T^*=950$ °C была определена ранее О.А. Чиковой на основе анализа результатов вискозиметрического исследования (рис. 3в). Проведен сравнительный анализ влияния необратимого разрушения микронеоднородного состояния расплава перед кристаллизацией, скорости охлаждения металла и введения модифицирующих добавок на значение модуля Юнга и нанотвердости отдельных фаз закристаллизованных образцов Al-18,5ат.%Sn.

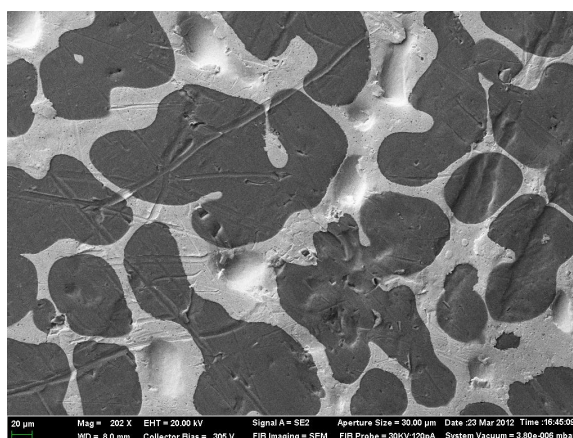


Рис. 7. Микроструктура сплава Al-18,5ат.%Sn

Исследовано четыре партии образцов сплава Al-18,5ат.%Sn, полученных различными способами: традиционным способом (нагрев расплава до 700 °С и охлаждение со скоростью 0,2 °С/с), при повышенной до $T=1150\text{ °С} > T^*$ температуре нагрева жидкого металла, увеличенной до 4 °С/с скорости охлаждения образца и при добавке в бинарный сплав 0,06% Ti и 0,1% Zr. Результаты измерения модуля Юнга и нанотвердости отдельных фаз слитка Al-18,5ат.%Sn (эвтектика и твердый раствор Sn в Al) представлены в таблице 2.

Таблица 2. Механические свойства фаз сплава Al-18,5ат.%Sn

Способ получения образца	Эвтектика				Твердый раствор Sn в Al				
	δ , %	r, %	E, ГПа	НМ, ГПа	δ , %	r, %	σ_T , МПа	E, ГПа	НМ, ГПа
$T_H=700\text{ °С}$ $v_{\text{охл}}=0,2\text{ °С/с}$	87,7	-	97,93±4,93	0,51±0,06	71,0	3,3	213,4	68,88±5,10	0,73±0,07
$T_H=1150\text{ °С}$ $v_{\text{охл}}=0,2\text{ °С/с}$	89,5	0,8	55,37±1,81	0,52±0,04	75,1	6,8	614,3	49,24±3,01	0,62±0,03
$T_H=700\text{ °С}$ $v_{\text{охл}}=4\text{ °С/с}$	84,8	-	100,73±4,19	0,56±0,01	71,4	3,7	216,1	68,89±1,10	0,66±0,02
$T_H=1150\text{ °С}$ $v_{\text{охл}}=4\text{ °С/с}$	87,2	2,3	45,22±1,61	0,65±0,02	74,5	7,6	770,1	36,56±0,47	0,69±0,03
$T_H=1150\text{ °С}$ $v_{\text{охл}}=4\text{ °С/с}$ + 0,06%Ti	87,5	-	57,26±3,10	0,55±0,06	74,7	13,7	650,7	68,57±11,59	0,73±0,07
$T_H=1150\text{ °С}$ $v_{\text{охл}}=4\text{ °С/с}$ + 0,1%Zr	86,2	7,6	35,31±5,93	0,57±0,05	77,6	7,8	711,7	39,28±1,76	0,63±0,06

δ – пластичность (остаточная деформация); r – доля упругой составляющей в общей деформации, которую характеризует упругое восстановление; E – модуль Юнга; НМ – нанотвердость; σ_T – предел текучести.

Обращает внимание тот факт, что перевод расплава перед кристаллизацией в однородное состояние существенно изменяет величину модуля Юнга эвтектических прослоек, отсюда значения модуля Юнга для эвтектики и α -фазы сближаются. С использованием полученных экспериментальных данных о значении модуля Юнга проведена оценка дополнительного давления, возникающего на границе фаз слитка Al-18,5ат.%Sn при внешнем механическом воздействии. В рамках представлений математической теории упругости известно, что при механическом воздействии на двухфазный материал, на межфазной границе возникает дополнительное давление, обусловленное различием модулей упругости матрицы и включения, которое может превышать приложенное механическое усилие в сотни раз:

$$P_r = \frac{4\varepsilon\mu\mu_0}{R(2\mu_0 + \mu(\chi_0 - 1))},$$

где $\varepsilon = \frac{F}{4\pi R^2} \left(\frac{1}{E_1} - \frac{1}{E_2} \right)$; $\chi_0 = \frac{\lambda_0 + 3\mu_0}{\lambda_0 + \mu_0}$; $\lambda = c_{12}$ и $\mu = c_{44}$ – постоянные Ляме для кубической решетки, R – радиус включения; F – внешнее усилие. Индекс «0» относится к характеристикам включения.

Расчет показал, что дополнительное давление, обусловленное различием модулей упругости матрицы и включения, для образца закристаллизованного после перевода расплава в однородное состояние уменьшается в 9 раз, увеличение скорости охлаждения металла, наоборот, увеличивает дополнительное давление в 6,5 раза. Предварительный перевод расплава в однородное состояние не меняет положение – наблюдается увеличение межфазного давления в 4,6 раза. Добавка титана несколько исправляет ситуацию – уменьшает давление в 1,5 раза, циркония – в 3 раза. Можно предположить, что именно указанное дополнительное давление может служить причиной разрушения слитков Al-18,5ат.%Sn при прокатке.

С целью выяснения причин изменения модуля Юнга фаз слитка Al-18,5ат.%Sn в виду необратимого разрушения микронеоднородного состояния расплава перед кристаллизацией проведено исследование их кристаллического строения и элементного состава. Исследования проведены традиционными методами микрорентгено-спектрального и текстурного анализа с помощью рабочей станции Auriga CrossBeam. Для пробоподготовки применялся сфокусированный пучок ионов Ga, для выявления элементного состава фаз – рентгеновский микроанализ, для изучения кристаллического строения металла – анализ дифракционных картин Кикучи. Получены карты ориентации кристаллитов (углы Эйлера) и полюсные фигуры (двухмерные проекции функции распределения ориентировок ODF), построены гистограммы дезориентации кристаллитов образцов сплава Al-18,5ат.%Sn. Построены карты фактора Тейлора для системы деформаций (системы скольжения), характерной для алюминия: $\{111\}\langle -111 \rangle$ при направлении нагружения параллельной оси OX. Сравнительный анализ гистограмм углов дезориентации для образцов сплава Al-18,5ат.%Sn, закристаллизованных без перевода и с переводом расплава в однородное состояние показал, что в первом случае имеет место большое количество больше угловых границ, во втором случае практически все границы малоугловые, текстурированность материала образца выше. Сравнение полученных карт фактора Тейлора показало, что образец, закристаллизованный после перевода расплава в однородное состояние, характеризуется более высокой степенью

однородности деформации.

Таким образом, удалось научно обосновать нагрев расплава Al-18,5ат.%Sn выше $T^*=950$ °C перед кристаллизацией, как эффективный способ уменьшения склонности слитка к расслоению при прокатке. Предложен новый способ оценки обрабатываемости металлических образцов давлением, основанный на измерении методом наноиндентирования модуля Юнга отдельных фаз.

Основные выводы по работе:

1. Проведено вискозиметрическое исследование расплавов Fe–Cu во всем концентрационном интервале в режиме нагрева и последующего охлаждения образцов. Обнаружено расхождение политерм кинематической вязкости, отвечающих режимам нагрева и охлаждения. По результатам измерений в надликвидусной части диаграммы состояний системы Fe–Cu построены границы области существования в расплаве микронеоднородностей.

2. Показано, что нагрев расплава Al-28,0мас.%Cu-6,0мас.%Si (припой А34) до $T > T^*=950$ °C (необратимое разрушение микронеоднородного состояния) при последующем охлаждении и кристаллизации приводит к существенному измельчению кристаллов первичного кремния в структуре слитка и исключает формирование грубой тройной эвтектики (Al+CuAl₂+Si). Предложен новый способ получения слитков припоя А34, основанный на нагреве жидкого металла выше температуры T^* . Получен акт внедрения в производство Центра современных литейных технологий Самарского государственного технического университета.

3. Показано, что нагрев расплава припоя Cu-5,6ат.%Sn до $T > T^*=1200$ °C (необратимое разрушение микронеоднородного состояния) при последующем охлаждении и кристаллизации слитков приводит к измельчению зерна, появлению дендритов α -фазы сферолитоподобной морфологии, насыщению α -твердого раствора Sn. При последующем расплавлении припоя на подложке из стали Ст3 наблюдается существенное улучшение смачивания и растекания с течением времени и изменяется строение твердофазных соединений. Перевод расплава перед кристаллизацией в однородное состояние приводит к увеличению количества всплывших фрагментов интерметаллида состава Cu₂FeSn и объемной доли эвтектоида, что, в целом приводит к большей однородности α -твердого раствора Sn в Cu в поверхностном слое образца.

4. Проведен сравнительный анализ влияния необратимого разрушения микронеоднородного состояния расплава перед кристаллизацией Al-18,5ат.%Sn путем нагрева до температур выше $T^*=950$ °C, скорости охлаждения металла и введения

модифицирующих добавок на значение модуля Юнга и нанотвердости отдельных фаз закристаллизованных образцов (эвтектика и твердый раствор Sn в Al). Обнаружено, что перевод расплава перед кристаллизацией в однородное состояние существенно меняет величину модуля Юнга эвтектических прослоек, значения модуля Юнга для эвтектики и α -фазы сближаются. В рамках представлений математической теории упругости показано, что дополнительное давление, обусловленное различием модулей Юнга матрицы и включения, у нагретого в жидком состоянии до $T > T^*$ образца в 9 раз меньше, чем у образца, полученного без перегрева металлической жидкости. Предложен новый способ оценки обрабатываемости металлических образцов давлением, основанный на измерении методом наноиндентирования модуля Юнга отдельных фаз.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. Чикова, О. А. Влияние добавок меди на вязкость и микрорасслоение расплава железа [Текст] / О. А. Чикова, А. Н. Константинов, В. С. Цепелев, В. В. Вьюхин // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 2013. – № 5. – С. 14–18.

2. Чикова, О. А. Вязкость и расслоение расплавов Fe-Cu [Текст] / О. А. Чикова, А. Н. Константинов, В. С. Цепелев, В. В. Вьюхин // Металлы. – 2013. – № 5. – С. 13–18.

3. Чикова, О. А. Исследование влияния структурного состояния расплава на кристаллическое строение и механические свойства фаз сплава Al-50%Sn методом наноиндентирования [Текст] / О. А. Чикова, А. Н. Константинов, Е. В. Шишкина, Д. С. Чезганов // Металлы. – 2013. – № 4. – С. 70–81.

4. Чикова, О. А. Микрорасслоение и условия кристаллизации расплавов Fe-Cu [Текст] / О. А. Чикова, А. Н. Константинов, В. С. Цепелев, В. В. Вьюхин // Расплавы. – 2013. – № 3. – С. 57–66.

5. Никитин, К. В. О влиянии специальных способов обработки на свойства расплава и структуру припоя А34 [Текст] / К. В. Никитин, И. Ю. Тимошкин, В. И. Никитин, О. А. Чикова, И. Г. Бродова, А. Н. Константинов, Г. В. Овчинников // Металлургия машиностроения. – 2011. – № 4. – С. 17–21.

6. Никитин, К. В. О влиянии температуры нагрева и модифицирования расплава Al-28вес.%Cu-6вес.%Si на строение и фазовый состав закристаллизованных образцов [Текст] / К. В. Никитин, О. А. Чикова, А. Н. Константинов, И. Ю. Тимошкин // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2013. – №4. – С. 30–35.

7. Чикова, О. А. Оптимизация технологии изготовления припоя А34 на основе изучения связи структуры и свойств жидкого и литого металла [Текст] / О. А. Чикова, А. Н. Константинов, К. В. Никитин, Г. В. Овчинников // Расплавы. – 2013. – № 1. – С. 68–78.

8. Чикова, О. А. Расслоение расплавов Cu-10%мас.Sn при смачивании поверхности стали [Текст] / О. А. Чикова, А. Н. Константинов, М. А. Витюнин, Г. В. Овчинников // Расплавы. – 2013. – № 1. – С. 18–29.

9. Чикова, О. А. Расслоение расплавов Sn-Cu при смачивании меди [Текст] / О. А. Чикова, А. Н. Константинов, М. А. Витюнин, Г. В. Овчинников // Расплавы. – 2012. – № 4. – С. 1–9.

10. Чикова, О. А. Способ получения слитков припоя А34 на основе изучения связи строения и свойств жидкого и твердого металла [Текст] / О. А. Чикова, К. В. Никитин, А. Н. Константинов // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2013. – № 2. – С. 28–33.

11. Chikova, O. A. Measurement of Young's Modulus and Hardness of Al-50 wt % Sn Alloy Phases using Nanoindentation [Текст] / O. A. Chikova, A. N. Konstantinov, E. V. Shishkina // The Physics of Metals and Metallography. – 2013. – V. 114, № 7. – P. 616–622.

В других изданиях

12. Чикова, О. А. Гомогенизация как перспективный способ подавления расслоения расплавов Fe-Cu [Текст] / О. А. Чикова, А. Н. Константинов, В. С. Цепелев, В. В. Вьюхин // Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: тр. науч.-практ. конф. с междунар. участием и элементами шк. для молодых ученых, 1-4 окт., 2013, Екатеринбург. – Екатеринбург, 2013. – С. 360–364.

13. Чикова, О. А. Изучение микроструктуры поверхности образца сплава Al-28мас.%Cu-6мас.%Si при повышенных температурах средствами СЗМ [Текст] / О. А. Чикова, А. Н. Константинов, Г. В. Овчинников, К. В. Никитин // Физические свойства металлов и сплавов: сб. тез. докл. VI Всерос. науч.-техн. конф. / Урал. федер. ун-т им. первого Президента России Б.Н.Ельцина. – Екатеринбург, 2011. – С. 165.

14. Константинов, А. Н. Системный подход как метод проектирования технологии получения припоя А34 [Текст] / А. Н. Константинов // Философия и наука: материалы XII Всерос. науч.-практ. конф. молодых ученых, 23 апр., 2013, Екатеринбург / Урал. гос. пед. ун-т ; под ред. Л. А. Беляевой. – Екатеринбург, 2013. – С. 112–116.

15. Чикова, О. А. Моделирование условий обработки давлением образцов сплава Al-50%Sn, полученных различными способами [Текст] / О. А. Чикова, Е. В. Шишкина, Д. С. Чезганов, А. Н. Константинов // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: тр. 11-го Рос. семинара / Курган. гос. ун-т ; под ред. Б. С. Воронцова. – Курган, 2012. – С. 26–28.

16. Никитин, К. В. О влиянии гомогенизации расплава Al-28мас.%Cu-6мас.%Si на строение и фазовый состав закристаллизованных образцов [Текст] / К. В. Никитин, О. А. Чикова, А. Н. Константинов, Г. В. Овчинников // Современные нанотехнологии. Сканирующая зондовая микроскопия: сб. тез. 2-ой Урал. шк. молодых ученых, 19-22 апр., 2011/ Урал. гос. ун-т им. А.М. Горького. – Екатеринбург, 2011. – С. 20.

17. Никитин, К. В. О влиянии термовременной обработки и модифицирования расплава припоя А34 на микроструктуру слитка [Текст] / К. В. Никитин, О. А. Чикова, А. Н. Константинов, Г. В. Овчинников // Физические свойства металлов и сплавов: сб. тез. докл. VI Всерос. науч.-техн. конф. / Урал. федер. ун-т им. первого Президента России Б.Н.Ельцина. – Екатеринбург, 2011. – С. 69.

18. Чикова, О. А. Измерение модуля Юнга и нанотвердости фаз сплава Al-50%Sn методом наноиндентирования [Текст] / О. А. Чикова, А. Н. Константинов // Физика и химия наноразмерных систем : сб. тез. докл. Всерос. молодеж. конф., 13-14 нояб., 2012, Екатеринбург / Урал. федер. ун-т им. первого Президента России Б.Н.Ельцина. – Екатеринбург, 2012. – С. 41–42.

19. Чикова, О. А. Изучение особенностей структурного состояния твердых и жидких сплавов Al-28мас.%Cu-6мас.%Si методом ДТА [Текст] / О. А. Чикова, А. Н. Константинов, Г. В. Овчинников // Семнадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых: тез. докл., 25 марта – 1 апреля, 2011 / Ин-т электрофизики УрО РАН. – Екатеринбург, 2011. – С. 116–117.

20. Чикова, О. А. Изучение особенностей субмикроструктурного строения фаз сплава Al-50%Sn методом ДОЭ [Текст] / О. А. Чикова, Д. С. Чезганов, А. Н. Константинов // Физика и химия наноразмерных систем : сб. тез. докл. Всерос. молодеж. конф., 13-14 нояб., 2012, Екатеринбург / Урал. федер. ун-т им. первого Президента России Б.Н.Ельцина. – Екатеринбург, 2012. – С. 88–89.

21. Чикова, О. А. Изучение средствами СЗМ влияния температуры нагрева жидкого и твердого сплава Al-28мас.%Cu-6мас.%Si на строение поверхности литых образцов [Текст] / О. А. Чикова, А. Н. Константинов // XII Международная научно-техническая школа-семинар металлургов – молодых ученых : сб. науч. тр. / Урал.

федер. ун-т им. первого Президента России Б.Н.Ельцина. – Екатеринбург, 2011. – С. 111–113.

22. Чикова, О. А. Исследование механических свойств фаз сплава Al-50%Sn методом наноиндентирования [Текст] / О. А. Чикова, Е. В. Шишкина, А. Н. Константинов // XIII Международная научно-техническая Уральская школа-семинар молодых ученых – металлургов: сб. науч. тр. / Урал. федер. ун-т им. первого Президента России Б.Н.Ельцина. – Екатеринбург, 2012. – С. 353–355.

23. Чикова, О.А. Микрогетерогенность расплавов Fe-Cu [Текст] / О. А. Чикова, А. Н. Константинов, А. Д. Малов // Физика и химия наноразмерных систем : сб. тез. докл. Всерос. молодеж. конф., 13-14 нояб., 2012, Екатеринбург / Урал. федер. ун-т им. первого Президента России Б.Н.Ельцина. – Екатеринбург, 2012. – С. 43–44.

24. Чикова, О. А. О влиянии гомогенизации расплава Al-28мас.%Cu-6мас.%Si на строение и фазовый состав закристаллизованных образцов [Текст] / О. А. Чикова, К. С. Колесникова, А. Н. Константинов // Семнадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых: тез. докл., 25 марта – 1 апреля, 2011 / Ин-т электрофизики УрО РАН. – Екатеринбург, 2011. – С. 117–118.

25. Чикова, О. А. Оптимизация технологии получения слитков припоя А34 на основе изучения особенностей структурного состояния твердого и жидкого металла [Текст] / О. А. Чикова, А. Н. Константинов // Актуальные проблемы развития технических наук : сб. тез. науч. работ участников XIV обл. конкурса науч. работ студентов учреждений высш. и сред. проф. образования Свердлов. обл. «Научный олимп» по направлению «Технические науки» / Урал. федер. ун-т им. первого Президента России Б.Н.Ельцина. – Екатеринбург, 2011. – С. 9–10.

26. Чикова, О. А. О влиянии температуры нагрева и модифицирования расплава припоя А34 на строение и фазовый состав слитка [Текст] / О. А. Чикова, К. В. Никитин, А. Н. Константинов // Инновации в материаловедении и металлургии : материалы I междунар. интерактив. науч.-практ. конф. / Урал. федер. ун-т им. первого Президента России Б.Н.Ельцина ; под ред. В. А. Мальцева [и др.]. – Екатеринбург, 2012. – С. 165–169.

27. Чикова, О. А. Об интерпретации результатов дифференциального термического анализа жидких и твердых образцов металлических сплавов [Текст] / О. А. Чикова, З. А. Истомина, А. Н. Константинов // Физические свойства металлов и сплавов : сб. тез. докл. VI Всерос. науч.-техн. конф. / Урал. федер. ун-т им. первого Президента России Б.Н.Ельцина. – Екатеринбург, 2011. – С. 116.

28. Tsepelev, V.S. Microheterogeneity of liquid Fe-Cu alloys [Текст] / V. S. Tsepelev, O. A. Chikova, V. V. Weikhin, A. N. Konstantinov // IV International Conference on colloid chemistry and physicochemical mechanics, 30 June–5 July, 2013, Moscow, Russia. – Moscow, 2013. – P. 127–128.

29. Chikova, O. A. Method for Obtaining Ingots of the A34 Solder Based on an Investigation into the Relation between the Structure and Properties of Liquid and Solid Metals [Текст] / O. A. Chikova, K.V. Nikitin, A. N. Konstantinov // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2013. – Vol. 54, № 6, P. 484–488.

Подписано в печать 17.07.2014 г. Формат 60x84/16

Бумага писчая. Печать на ризографе.

Усл. п.л. 1,5 Тираж 120 экз. Заказ № 4403.

Отпечатано в отделе множительной техники
ФГБОУ ВПО Уральского государственного
педагогического университета

620017 г. Екатеринбург, пр. Космонавтов, 26

e-mail: uspu@uspu.ru