

УДК.539.26:548.73

Л.А. Ошурина

ОСОБЕННОСТИ ПЕРЫВИСТОГО РАСПАДА В ПРЕЦИЗИОННЫХ СПЛАВАХ

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева

Исследованы особенности фазовых превращений в элинварных сплавах после различных режимов термообработки с помощью рентгеноструктурного анализа. Используются методики определения наличия субструктур, модулированных структур и изучения спиноидального распада в данных материалах. Детально исследованы фазовый состав образующихся в результате распада интерметаллидных соединений и промежуточных структурных состояний мартенсита в сплаве 21НКМТ.

Ключевые слова: элинварные сплавы, субструктура, ячеистая структура, спиноидальный распад.

Теория превращений в твердом состоянии является основой для управления структурой и свойствами металлов и сплавов при их обработке.

Управление гетерофазной структурой является одним из наиболее эффективных средств направленного изменения свойств кристаллических материалов. При этом под гетерофазной структурой следует понимать форму, размер и взаимное расположение отдельных фазовых составляющих многофазной системы, а также строение межфазных границ. Вместе с дефектами кристаллического строения, их типом и характером распределения гетерофазная структура определяет весь комплекс структурно-чувствительных свойств реальных твердых тел. Изучение свойств гетерофазных материалов в зависимости от их структуры составляет содержание различных разделов физики реальных кристаллов, а выяснение природы такой структуры и путей ее образования является основной задачей физического материаловедения.

Изучение эволюции гетерофазной структуры в зависимости от внешних условий и возможных метастабильных состояний составляет предмет теории фазовых превращений. Знание кинетики превращения позволяет прогнозировать неравновесные состояния, фиксируемые закалкой на разных стадиях превращения, после различных термических или механических обработок, а также описывать поведение материалов, испытывающих превращение непосредственно в процессе использования. Это относится и к элинварным сплавам.

Элинварные сплавы имеют практически постоянный модуль упругости в широком интервале температур. И в то же время являются материалами с крайне неравновесной структурой, в результате чего возможно изменение модуля упругости.

Компенсация «нормального» падения E при нагреве происходит вследствие протекания необратимых структурных изменений в материале. Это может вызываться, *во-первых*, выделением новой фазы (например, интерметаллидной), имеющей более высокий модуль упругости. *Во-вторых*, заниженные значения E могут быть обусловлены обработками, приводящими к получению пересыщения матричной фазы по растворенным элементам либо по дефектам кристаллической решетки (вакансиям, дислокациям). Такие эффекты наблюдаются соответственно в результате закалки на пересыщенный твердый раствор или вследствие значительной пластической деформации. При нагреве материала с такой неравновесной структурой в нем будут происходить необратимые превращения, направленные на получение равновесного состояния. Как результат, это приведет к восстановлению модуля Юнга, и, следовательно, в каком-то температурном интервале в принципе можно обеспечить сохранение его постоянства. Понятно, что указанный эффект может быть реализован лишь однажды, поскольку сплав в исходном состоянии должен обладать структурной неравновесностью [1].

В данной работе проведено рентгеноструктурное исследование фазовых превращений эливарных сплавов 36НКВХБТЮ-ВИ, 44НХТЮ, 21НКТ после различных режимов термообработки. В табл. 1, 2, 3 приведен химический состав данных сплавов.

Таблица 1

Химический состав сплава 44НХТЮ, % (остальное железо)

| C | Si | Mn | Ni | S | P | Cr | Ti |
|---------|---------|---------|-----------|---------|---------|---------|---------|
| до 0.05 | 0.3-0.6 | 0.3-0.6 | 43.5-45.5 | до 0.02 | до 0.02 | 5.0-5.6 | 2.2-2.7 |

Таблица 2

Химический состав сплава 36НКВХБТЮ-ВИ, %

| C | Cr | Ni | W | Nb | Ti | Al | Co | V |
|-------|-----|----|------|-----|-----|------|------|------|
| <0.05 | 4,3 | 36 | 5,82 | 3,9 | 2,0 | 0,89 | 9,28 | 0,33 |

Таблица 3

Химический состав стали 21НМКТ по ТУ 14-1-5359-98

| содержание основных элементов, % | | | | | | | |
|----------------------------------|---------|---------|---------|------|-----|-----|-----|
| Ni | Co | Mo | Ti | C | Si | Mn | Cr |
| 20.5-21.5 | 8,5-9,5 | 4,5-5,5 | 0,6-0,9 | 0,03 | 0,1 | 0,2 | 0,3 |

Съёмка рентгенограмм производилась на рентгеновском дифрактометре общего назначения: ДРОН-2.

Режим съёмки:

Материал анода – Fe,

U - 25 кВ,

I - 0,5 мА.

Щели: 1 мм -2 мм.

Анализ результатов рентгеноструктурного исследования сплава 44НХТЮ

После закалки основной фазовый состав практически не изменяется. На рентгенограммах появляются линии- сателлиты, характеризующие увеличение степени упорядочения γ / фазы ($Ni_3(Ti, Al)$)/

В процессе старения возрастает степень упорядоченности фазы Ni_3Ti /

Возможно образование комплексов $(Fe,Ni)_3(Ti, Al)$, подтверждённое изменением межплоскостного расстояния и наличием спектральных линий, характеризующих модулированную структуру/

В процессе термообработки (закалка, старение) происходит изменение интенсивности спектральных линий структуры. Структура характеризуется прерывистым характером превращений Ni_3Ti (ГПУ-решётка), растворением пересыщенного твердого раствора. Прерывистый характер превращений сменяется непрерывным (расслоение твёрдого раствора на γ и γ' фазу).

Анализ графической зависимости изменения интенсивности подтверждает смену механизма превращения.

Старение сплава происходит по смешанной кинетике, предполагающей развитие прерывистого (ячеистого) и непрерывного превращений. Прерывистое превращение протекает активнее при низких температурах старения, непрерывное – при более высоких. Скачкообразное изменение состава матричного раствора (прерывистая реакция) в наибольшей степени влияет на структура аустенита, изменяя параметры решетки. В случае протекания прерывистой реакции в ячейках раствора матричный твёрдый раствор приобретает состав, практи-

чески близкий к равновесному, т.е. реакция происходит с резким снижением содержания Ni, вследствие выделения богатой Ni избыточной фазы типа $Ni_3(Ti,Al)$. Прерывистый распад сопровождается образованием ячеистой структуры с локальным характером распределения примеси [2]. Непрерывный распад охватывает весь объем зерна и протекает с плавным изменением состава твердого раствора и обеспечивает наилучший эффект дисперсионного упрочнения.

В процессе ступенчатого старения происходит увеличение количества продуктов прерывистой реакции. Ступенчатое старение приводит к 2-м эффектам: усиление непрерывного и прерывистого превращений. Разупрочнение сплавов на основе Ni при старении связано с появлением упорядоченности в расположении интерметаллидных частиц по объему матрицы

Движущей силой процессов пространственного упорядочения выделений является энергия упругих межфазовых напряжений. Особенностью прерывистого распада сплава 44НХТЮ является наличие сверхструктурных линий на рентгенограммах, характеризующих спиноидальный распад.

Спиноидальный распад обычно описывают в виде образования концентрационных волн с очень малой амплитудой. Основные различия между зародышеобразованием и спиноидальным распадом представлены в табл. 4.

Таблица 4

Основные признаки двух типов распада

| Характеристика процесса | Спиноидальный распад | Распад путем зарождения и роста |
|------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------------|
| Состав начального продукта распада | Близок к составу матрицы | Близок к составу равновесного выделения |
| Структура начального продукта распада | Изоморфна матрице | Изоморфна или неизоморфна матрице |
| Тип диффузии | Восходящий | Нормальный |
| Необходимость энергии активации | Нет | Есть |
| Наличие инкубационного периода | Нет | Есть |
| Возможность путем закалки зафиксировать метастабильный твердый раствор | Нет | Есть |

Из табл. 4 следует, что при спиноидальном распаде должен отсутствовать инкубационный период и энергия активации процесса, характерные для зародышеобразования, а также должна иметь место восходящая диффузия и изоморфность матрицы и продуктов распада.

Феноменологическая теория спиноидального распада была разработана в работах Кана, Хиллиарда и Хиллerta [3]. Кан впервые учел вклад энергии упругой деформации и анизотропии упругих свойств матрицы в изменение свободной энергии всей системы при распаде. В теории Кана рассматривались бинарный упруго-изотропный твердый раствор и его устойчивость по отношению к флуктуациям состава. В процессе спиноидального распада образующиеся фазы изоморфны друг другу, их кристаллические решетки когерентно сопряжены, и процесс осуществляется непрерывным образом. Дефекты кристаллического строения при этом не учитываются.

Амплитуда флуктуаций твердого раствора не зависит от степени переохлаждения и определяется условием потери когерентности, которая происходит, если различия в периодах приводят к когерентным деформациям порядка 1-3%.

Наличие модуляций проявляется в появлении сателлитов на дифрактограммах около определенных рефлексов. В микроструктуре при этом наблюдается строго закономерное расположение частиц. Такие структуры называют модулированными. Следует иметь в виду, что наблюдение модулированной структуры еще не позволяет считать распад спиноидальным,

поскольку периодическое расположение частиц может возникать благодаря упругому взаимодействию и при обычном распаде.

Анализ результатов рентгеноструктурного исследования сплава 36ННКВХБТЮ-ВИ

В данном сплаве после закалки 1000С° и деформации 50% наблюдается двухфазное состояние: аустенит и интерметаллиды γ' (Ni,Fe,Co,Nb)(Ti,Al). При этом выделяются карбиды NbC, CrC₃, Fe₃W₃C, TiC. Данная структура после доформации на 50 % становится упорядоченной, на рентгенограммах появляются сверхструктурные линии. Процесс расслоения твердого раствора ускорен. После отжига происходит растворение интерметаллидных частиц и образование ячеистой субструктуры. С повышением температуры отжига объем материала, претерпевающий прерывистый распад, уменьшается. Выделение интерметаллидных частиц способствуют эффекту перестраивания. Непрерывное растворение избыточных фаз приводит к выделению интерметаллидных частиц из твердого раствора, при этом мелкозернистая структура способствует увеличению степени прерывистого распада.

Особенностью прерывистого распада сплава 36ННКВХБТЮ-ВИ является прерывистое выделение интерметаллидных частиц в результате образования метастабильного твердого раствора.

Пересыщенный α_0 твердый раствор в результате реакции распадается на выделяющуюся фазу и истощенный раствор. Скачкообразное изменение концентрации твердого раствора хорошо выявляется в измерениях периода решетки и при непосредственном определении концентрации методами микроанализа высокого разрешения.

Существуют два типа реакции прерывистого выделения фаз: ячеистый распад и распад, связанный с генерацией мест зарождения дислокаций на фронте реакции. Термин «ячеистый» указывает на образование ячеистых областей материала, претерпевших прерывистый распад.

В деформированных сплавах возможно образование участков прерывистого распада и внутри зерен. Частицы неизоморфной, а, следовательно, некогерентной фазы в ячейках прерывистого распада растут в виде пластин, и часто наблюдается строгое ориентационное соответствие между матрицей и пластинами новой фазы. Это, как правило, наблюдается в тех случаях, когда матрица и выделяющиеся фазы имеют хорошо сопрягающиеся плоскости.

Анализ результатов рентгеноструктурного исследования сплава 21НКМТ

В элинварах, стареющих по механизму смешанной кинетики, температурные области развития разных типов распада различаются: прерывистое превращение идет при низкотемпературном старении, а непрерывное - при более высокой температуре. В силу особенностей распада (скачкообразное изменение состава матричного раствора) прерывистая реакция наиболее сильно воздействует на изменение коэффициента γ . В то же время непрерывный распад, охватывающий объем зерна и идущий с плавным изменением состава твердого раствора, обеспечивает наилучший эффект дисперсионного твердения. Поэтому оптимальное сочетание прочностных и термоупругих свойств элинваров достигается путем преимущественного усиления непрерывного выделения и ограничения доли прерывистого распада. Реализация подобной кинетики превращения достигается проведением специальной термообработки.

Результаты рентгеноструктурного анализа сплава 21НКМТ после закалки и старения показывают, что в структуре происходит механизм смешанной кинетики (непрерывный и прерывистый распад твердого раствора). В процессе механизма смешанной кинетики изменяется количество остаточного аустенита и количество предмартенситной фазы. При этом наблюдается крайне нестабильное состояние материала. Практически без инкубационного периода возникают прерывистые выделения интерметаллидных фаз типа FeCo (ГПУ ре-

шетка). Количество и размер частиц в результате спонтанного распада непрерывно меняется, при этом изменяется структура матрицы. Непрерывный распад в структуре матрицы происходит через промежуточные состояния, образующиеся мартенситные структуры изменяют структуру кристаллической решетки по следующей схеме: аустенит (ГЦК решетка) превращается в предмартенсит (ГПУ решетка) с измененным параметром решетки, затем предмартенсит превращается в решетку ОЦТ с измененным параметром, характеризующаяся минимальной тетрагональностью.

Особенностью данного сплава 21 НМКТ является механизм по типу спонтанного распада [3]. На стадии старения происходит образование зародышевых центров новой фазы и последующий их быстрый рост до некоторого определенного размера, зависящего для данного сплава от температуры процесса. Возникающие зародышевые центры определенным образом кристаллографически ориентируются по отношению к исходной фазе, сопрягаясь с ней плоскостями, наиболее близкими по структуре и размерам.

Если новая фаза по структуре и размерам кристаллической решетки сильно отличается от исходной фазы, то процесс ее образования может протекать через ряд промежуточных метастабильных состояний.

Спонтанный распад может приводить к возникновению значительных внутренних напряжений как за счет объемных изменений, так и за счет когерентного сопряжения между старой и новой фазами. Возникновение внутренних напряжений обычно ускоряет процесс распада, и он носит автокаталитический характер.

На характер и кинетику спонтанного распада может оказывать существенное влияние пластическая деформация. Пластическая деформация весьма значительно сокращает инкубационный (латентный) период, в результате чего становится возможным протекание процесса распада при более низких температурах и с большей скоростью.

При спонтанном распаде зародыши новой фазы быстро растут до некоторого размера, зависящего от температуры старения, после чего их рост приостанавливается. Рост зародышевых центров прекращается несмотря на то, что раствор еще не достиг равновесной концентрации и находится в пересыщенном состоянии.

При низкотемпературном спонтанном распаде возникающие зародыши новой фазы имеют высокую степень дисперсности. После возникновения зародыши когерентно растут от критического размера $r_{кр}$ до какого-то размера r . При этом частицы новой фазы все еще продолжают находиться в состоянии высокой степени дисперсности. К моменту прекращения роста частиц новой фазы устанавливается своеобразное метастабильное равновесие между все еще пересыщенным твердым раствором и высокодисперсными частицами новой фазы. Для того чтобы подчеркнуть высокую дисперсность выделившихся частиц, С. Т. Конобеевский назвал это метастабильное равновесие *коллоидным равновесием*.

С ростом зародышей новой фазы, вследствие их укрупнения, степень пересыщенности-раствора должна была бы все время возрастать, если бы состав твердого раствора не менялся. Однако одновременно с ростом множества зародышей новой фазы твердый раствор меняет свой химический состав.

В настоящее время редко разделяют стадии спонтанного распада и коллоидного равновесия. Обычно выделяют стадии предвыделения, зарождения и роста частиц и коагуляции (коалесценции). При этом основной движущей силой стадии зарождения и роста является градиент химического потенциала (концентрации), а стадии коалесценции-уменьшение энергии межфазных границ.

Таким образом, рентгеноструктурные исследования сплавов 44НХТЮ, 36ННКВХБТЮ-ВИ, 21НМКТ показывают, что прерывистый распад в эливарных сплавах происходит по механизму смешанной кинетики (непрерывный распад твердого раствора

матрицы и прерывистый распад аустенита) с выделением по спиноидальному, спонтанному и ячеистому механизму распада.

Библиографический список

1. **Бараз, В.** Особенности состава, структуры и свойств / В Бараз, В. Стрижак // Национальная металлургия. 2003. №4. С. 95–98.
2. **Суховаров, В.Ф.** Прерывистое выделение фаз в сплавах / В.Ф. Суховаров. – Новосибирск: Наука, 1983. – 167 с.
3. **Попов, А.А.** Теория превращений в твердом состоянии: учеб. пособие / А.А. Попов. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2004. – 168 с.

*Дата поступления
в редакцию 20.09.2013*

L.A. Oshurina

CHARACTERISTICS OF INTERMITTENT COLLAPSE OF PRECISION ALLOYS

Nizhny Novgorod state technical university n. a. R.E. Alexeev

Peculiarities of phase transitions in elinvar alloys after various heat treatment regimes using x-ray crystallography. Methods used to determine the presence of substruktur, spinoidal study of modulated structures and decay in these materials. Thoroughly researched phase composition resulting from the disintegration of the intermetallide intermediate compounds and structural conditions of martensite in the alloy 21HKMT.

Key words: elinvar alloys, respective, cell structure, spinoidal breakup.