

УДК 669.788

ВПЛИВ ВОДНЮ ТА ВУГЛЕЦЮ НА АТОМНЕ УПОРЯДКУВАННЯ ТА ГРАНИЦЮ МІЦНОСТІ СПЛАВУ Н36

І. В. НАГОВСЬКА

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Досліджено вплив водню на параметри атомного упорядкування (температура Курнакова T_K , ступінь дальнього атомного порядку η) у легованому вуглецем сплаві Н36. Встановлено, що розчинений водень збільшує η структури FeNi на 25% за незмінності температури T_K , а легування вуглецем (0,26 wt.%) призводить до її зростання на 12...15 К. При цьому у легованому сплаві Н36 границя міцності σ_B за 293 К зростає від 300 до 360 МПа, а додаткова термообробка у водні для атомного упорядкування дозволяє збільшити σ_B до 440 МПа. Пластичність зразків при цьому майже не змінюється ($\delta = 20\%$). Запропоновано фізичний механізм такого впливу домішок втілення.

Ключові слова: водень, вуглець, атомне упорядкування, температура Курнакова, електроопір, інварне зміцнення, спонтанна магнетострикція.

Застосування водню як технологічного середовища під час обробки функціональних матеріалів на основі d -перехідних металів ґрунтується на закономірностях його впливу на існуючі в них магнетні перетворення та процеси атомного упорядкування [1, 2]. Одночасно ці процеси проявляються у сплавах системи Fe–Ni, які внаслідок цього володіють низкою цінних фізичних властивостей, що дає можливість вибрати їх як модельний об'єкт досліджень і завдяки цьому вивчити вплив водню на атомне упорядкування і встановити його зв'язок з фізико-механічними властивостями. Особливий інтерес дослідників викликають залізо-нікелеві сплави інварної області концентрацій (30...45% Ni), у яких існує ефект “інварного зміцнення” – різке зростання границі міцності після фазового переходу парамагнетик–феромагнетик [3]. Ця аномалія суттєво залежить від умов термічної обробки і вмісту домішок втілення, зокрема вуглецю. Отже, комбінуючи відповідну термообробку у водні з процентним вмістом вуглецю, можна покращити експлуатаційні характеристики інварних сплавів. Тому мета роботи – визначити закономірності впливу водню і вуглецю на параметри атомного упорядкування та “інварне зміцнення” у сплаві Н36.

Матеріал і методика. Досліджували інварний сплав Н36 (Fe – осн.; Ni – 35,7; Mn – 0,50; Si – 0,26; C – 0,01; S – 0,005; P – 0,001 wt.%), який виплавляли в високочастотній індукційній печі і насичували вуглецем (до 0,3 wt.%), додаючи в тигель графіт з подальшою розливкою металу. Перед вимірюваннями зразки після 30 min відпалу при 1173 К гартували у воді.

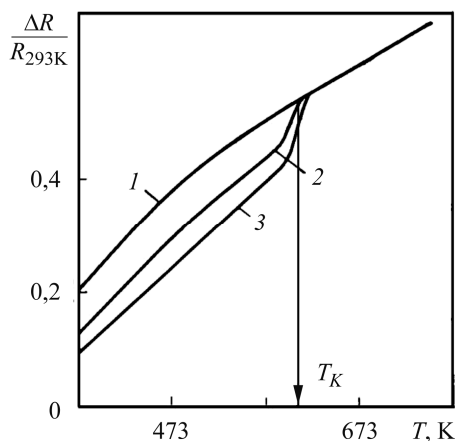
Кінетику атомного упорядкування оцінювали за зміною температури Курнакова T_K та ступеня дальнього атомного порядку η , які експериментально визначали методом електропровідності на змінному струмі з використанням автоматичного компенсатора [4], який дає можливість отримувати неперервні залежності електроопору від температури. Вимірювали електроопір в інтервалі температур 293...573 К у вакуумі (10^{-3} Па) і водні (0,1 МПа). Вплив домішок втілення на міц-

нісні властивості досліджували на установці ИМАШ (20–75) згідно з методикою, описаною раніше [5].

Результати та їх обговорення. В інварній області концентрацій системи Fe–Ni однозначно виявлено утворення впорядкованої надструктури FeNi з критичною температурою Курнакова T_K біля 600 К [4]. Вплив наводнювання на кінетику її формування вивчали, порівнюючи температурні залежності електроопору на частоті 50 Hz після термообробки у вакуумі ($10^{-3} \dots 10^{-4}$ Па) та водні ($P_{H_2} = 0,5$ МПа). Встановлено (рис. 1), що відпал зразків сплаву Н36 у вакуумі при 573 К упродовж 30 h не змінює монотонного характеру залежності $R(T)$ (крива 1). Перші ознаки утворення впорядкованої структури у зразках вихідного сплаву Н36 (різке зменшення електроопору) спостерігали після 6 h відпалу у водні (крива 2), причому зі збільшенням часу відпалу до 30 h температура Курнакова залишається незмінною, що можна пояснити його малою концентрацією Н/Ме = $(5 \dots 8) \cdot 10^{-4}$, а також тим, що водень взаємодіє з компонентами сплаву (Fe, Ni) антиферомагнетно.

Рис. 1. Температурні залежності електроопору сплаву Н36 у вакуумі (1), водні (2) та легованого вуглецем 0,26 wt.% (3).

Fig. 1. Temperature dependence of electrical resistance of Н36 alloy in vacuum (1), hydrogen (2) and alloyed with 0.26 wt.% carbon (3).



За аналогічної обробки зразків сплаву Н36, легованих вуглецем (0,26 wt.%), також утворюється надструктура FeNi (крива 3), але її температура Курнакова T_K на 12...15 К вища. При цьому спостерігали зростання ступеня дальнього атомного порядку η , на що вказує подальше пониження електроопору в результаті упорядкування (криві 2 і 3), значення якого пропорційне η^2 [6].

Теоретичне вивчення впливу домішок втілення на формування впорядкованих атомних надструктур показало [7], що за їх присутності температура Курнакова повинна зростати і цей ефект описали формулою

$$T_{KC} = T_K + \frac{1 + 3\tau_0}{K} \cdot \frac{\omega_{ABC}^2}{W} \cdot C_C, \quad (1)$$

де параметр τ_0 залежить тільки від складу сплаву; ω_{ABC} – енергія зв'язку втілених атомів з атомами на вузлах; W – енергія впорядкування; C_C – концентрація домішки; K – стала Больцмана.

Таким чином, якщо відомі експериментальні дані про залежність T_K від вмісту домішки, то, виходячи з формули (1), можна розрахувати енергії впорядкування і міжатомної взаємодії в сплаві:

$$W = -\frac{K \cdot T_K}{C_A(1 - C_A)(1 + \tau_0)}, \quad \omega_{ABC}^2 = \frac{K(T_{KC} - T_K) \cdot |W|}{C_C(1 + 3\tau_0)}. \quad (2)$$

Виконані за формулами (2) і значеннями T_K (рис. 1) розрахунки показали, що енергія атомного впорядкування у сплаві Н36 становить $W = -3,35 \cdot 10^{-20}$ J, а результуюча енергія міжатомної взаємодії для вуглецю $\omega_{FeNiC} = -4,45 \cdot 10^{-20}$ J. Крім того, у феромагнетних сплавах, що впорядковуються, існує зв'язок між енергією атомного впорядкування, спонтанною намагненістю і температурами Кюрі та

Курнакова [7], причому взаємозв'язок між температурою Кюрі T_C і ступенем дальнього атомного порядку η виражається співвідношенням

$$T_C = 2(3R + \alpha \cdot \eta^2) / K, \quad (3)$$

де $\alpha = 2J_{AB} - J_{AA} - J_{BB}$; $R = a^2 J_{AA} + b^2 J_{BB} + 2ab J_{AB}$ – параметри, що характеризують обмінну взаємодію в бінарному сплаві AB , a і b – атомні концентрації компонентів, K – стала Больцмана. Знаючи зміну T_C після упорядкування, можна оцінити зміну ступеня дальнього атомного порядку η . Виконані дослідження температурних залежностей електроопору дали змогу встановити [8], що T_C після водневої термообробки для упорядкування (відпал при 600 К, 30 h з подальшою дегазацією) підвищується на 20 ± 3 К. Враховуючи, що обмінні інтеграли $J_{Fe-Fe} = -9$ MeV, $J_{Ni-Ni} = 52$ MeV, $J_{Fe-Ni} = 39$ MeV [7], на основі співвідношення (3) розрахували, що, не зважаючи на незмінність температури Курнакова, під впливом розчиненого водню концентрацією $H/Me = (5 \dots 8) \cdot 10^{-4}$ величина η у сплаві НЗ6 зростає майже на 25%.

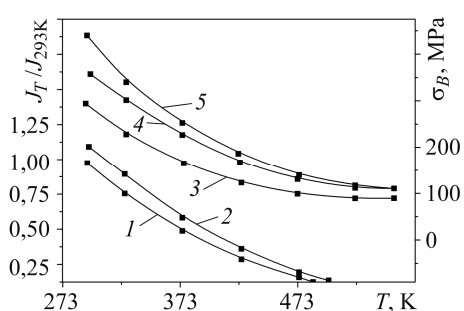


Рис. 2. Температурні залежності намагненості (1, 2) і границі міцності (3–5) сплаву НЗ6 у вихідному стані (1, 3) та легованого 0,26 wt.% С до (2, 4) та після (5) водневої обробки для атомного впорядкування.

Fig. 2. Temperature dependence of magnetization (1, 2) and ultimate strength (3–5) of N36 alloy in as-received state (1, 3) and alloyed with 0.26 wt.% carbon before (2, 4) and after hydrogen treatment for atomic ordering (5).

гацій атомів заліза і зростання σ_B сплаву. Крім того, через магнетну неоднорідність інвару феромагнетне перетворення в ньому відбувається не в точці Кюрі, а розтягнуте за температурою. Тому з віддаленням від T_C кількість спотворених структурних мікрообластей у феромагнетній матриці зростатиме пропорційно росту намагненості за охолодження, що і викликає ефект “інварного зміцнення”. Пластичність зразків при цьому майже не змінюється ($\delta = 20\%$).

Легування вуглецем, збільшуючи параметр ґратки інвару [8], посилює ефективну обмінну взаємодію в сплаві та інтенсифікує зростання σ_B . Оскільки склад компонентів у сплаві НЗ6 не відповідає стехіометричному для надструктури FeNi, то за її формування об'ємна частка збагачених залізом мікрообластей зростатиме, посилюючи магнетну неоднорідність інвару. Експериментальна перевірка цього припущення показала (рис. 2, криві 3 і 5), що порівняно з вихідним впорядкований легований вуглецем сплав НЗ6 за температури 293 К додатково зміцнюється від 300 до 440 МПа, тобто на 45%.

Під час дослідження впливу домішок втілення на “інварне зміцнення” сплаву НЗ6, яке полягає у різкому зростанні границі міцності після охолодження нижче температури точки Кюрі, встановлено (рис. 2), що σ_B після навуглювання зростає (криві 3, 4) пропорційно зміні намагненості (криві 1, 2).

Фізичний механізм цього процесу полягає у наступному [9]. З охолодженням нижче точки Кюрі T_C в інварних сплавах формується неоднорідна магнетна структура, в якій присутні флуктуації спінової густини, викликані утворенням сегрегацій атомів заліза (3... 5 nm). При цьому їх результуючий магнетний момент не збігається з напрямком намагненості у зразку. В області існування феромагнетизму об'єм ГЦК-ґратки інвару збільшується внаслідок появи спонтанної магнетострикції. Це призводить до виникнення значних структурних напружень навколо сегрегацій атомів заліза і зростання σ_B сплаву.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що за концентрації водню $H/Me = (5...8) \cdot 10^{-4}$ ступінь дальнього атомного порядку структури FeNi зростає майже на 25% за незмінності температури Курнакова T_K . На відміну від водню легування вуглецем (0,26 wt.%) збільшує T_K на 12...15 К, що дозволило розрахувати енергію міжатомної взаємодії атомів С з компонентами сплаву Н36: $\omega_{FeNiC} = -4,45 \cdot 10^{-20}$ J.

Поєднання легування вуглецем та термообробки у водні, яка стимулює формування атомної впорядкованої структури FeNi, дає можливість поліпшити міцнісні властивості інварних сплавів (“інварне зміцнення”) – при 293 К границя міцності σ_B сплаву Н36 зростає від 300 до 440 МПа (на 45%), при цьому вклад легування вуглецем 20%, а водневої обробки 25%.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние водорода на параметры атомного упорядочения (температура Курнакова T_K , степень дальнего атомного порядка η) в легированном углеродом сплаве Н36. Установлено, что растворенный водород увеличивает η структуры FeNi на 25% при неизменности температуры T_K , а легирование углеродом (0,26 wt.%) приводит к ее увеличению на 12...15 К. При этом в легированном сплаве Н36 предел прочности σ_B при 293 К увеличивается от 300 до 360 МПа, а дополнительная его термообработка в водороде для атомного упорядочения позволяет повысить σ_B до 440 МПа. Пластичность образцов при этом практически не меняется (20%). Предложен физический механизм такого влияния примесей внедрения.

SUMMARY. The influence of hydrogen on atomic ordering parameters (Kurnakov point temperature T_K , long-range atomic order η) in doped carbon alloy Н36 was studied. It is established that dissolved hydrogen increases η structures of FeNi by 25% at stable temperature T_K . It is found that alloying with carbon (0.26 wt.%) leads to an increase in T_K by 12...15 K. In the Н36 doped alloy tensile strength σ_B increases at 293 K from 300 to 360 МПа, and the additional heat treatment in hydrogen for atomic ordering allows the increase of σ_B to 440 МПа. The ductility of the samples is practically unchanged (20%). The physical mechanism of this influence of interstitial impurities is proposed.

1. Федоров В. В. Застосування водню в термічній обробці металів і сплавів // Фіз.-хім. механіка матеріалів / Під. ред В. В. Панасюка – Львів: Фіз.-мех. ін-т ім. Г. В. Карпенка НАН України, 2010. – С. 372–392.
2. Федоров В. В. Вплив водню на фазовий склад та фізико-механічні властивості конструкційних матеріалів // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2010. – 46, № 2. – С. 67–76.
(Fedorov V. V. Influence of hydrogen on the phase composition and physicochemical properties of structural materials // Materials Science. – 2010. – 46, № 2. – 201–212.)
3. Захаров А. И., Захаров Е. Х., Жуков Л. Л. Прецезионные сплавы с упругими, тепловыми и электрическими аномалиями // Металлургия: стали, сплавы, процессы. – М.: Металлургия, 1982. – С. 136–144.
4. Приборы и устройства для измерения, контроля и автоматизации производственных процессов. – К.: Наук. думка, 1976. – 58 с.
5. Максимович Г. Г. Микромеханические исследования свойств металлов и сплавов. – К.: Наук. думка, 1974. – 240 с.
6. Смирнов А. А. Теория электросопротивления сплавов. – К.: Изд-во АН УССР, 1960. – 48 с.
7. Смирнов А. А. Теория сплавов внедрения. – М.: Наука, 1979. – 366 с.
8. Федоров В. В., Наговська І. В. Вплив домішок втілення на магнітні перетворення в нікелі, сплавах системи Fe–Ni та інтерметалічних сполуках SmCo₅ і Dy₂Fe₁₇ // Наукові нотатки. – 2013. – Вип. 41. – Ч. 2. – С. 222–230.
9. Влияние магнитного упорядочения на свойства аустенитных сплавов / В. В. Сагарадзе, Н. Д. Земцова, Е. И. Старченко и др. // Физика металлов и металловед. – 1983. – № 1. – С. 113–124.

Одержано 04.12.2014