ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 3, № 2 (2002) С. 355-360

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 3, № 2 (2002) P. 355-360

PACS 81.20.Ev; 46.80.+j

Ю.Г. Бачинський, П.В. Басістий, В.В. Федоров, А.Г. Медвідь

Вплив термічної обробки у водні на фізико-механічні властивості сплавів системи залізо-нікель (до 36% Ni)

Тернопільський державний педагогічний університет імені В. Гнатюка

Встановлено закономірності впливу водню на фізичні (електроопір, термо-е.р.с., густина, магнітна індукція, модуль Юнга) та міцнісні (границі міцності і текучості, пластичність) сплавів системи Fe-Ni з вмістом Ni 10, 15, 18, 20, 25, 36 мас. %.

Показано, що розчинений водень стимулює процес формування впорядкованих структур Fe_3Ni і FeNi.

Встановлено, що термоциклування у водні збільшує границю короткотривалої міцності сплаву Н18, у зміні якої спостерігаються дві стадії. На першій (до 20 термоциклів) $\sigma_в$ зростає до 6 разів, на другій (до 100 термоциклів) вона зменшується нижче вихідної з одночасним підвищенням пластичності на 30 %.

Показано, що воднева термообробка інтенсифікує процес "інварного" зміцнення сплаву Н36.

Ключові слова: термічна обробка, система залізо-нікель, міцність, пластичність.

Стаття поступила до редакції 17.11.2001; прийнята до друку 3.06.2002

I. Вступ

Донедавна водень в металах розглядався як шкідлива домішка втілення, що спричиняє їх окрихчення і різке погіршення фізико-механічних властивостей. Однак, дослідження кінетики фазових перетворень у металах при незначних концентраціях втіленого водню виявили можливість його застосування як технологічного середовища, хіміко-термічна обробка у якому дозволяє керувати експлуатаційними характеристиками металів. Найповніше у цьому напрямку вивчено такі фазові перетворення, як поліморфний $\alpha \leftrightarrow \gamma$ перехід у залізі та його сплавах [1], атомне впорядкування [2] та гідридоутворення (паладій та його сплави) [3]. Однак, у багатьох конструкційних матеріалах можуть одночасно співіснувати кілька типів фазових перетворень, вплив яких на фізико-механічні властивості неоднозначний, носить конкурентний характер і в присутності втіленого водню комплексно не вивчався. Для вияснення можливостей створення водневої технології обробки таких матеріалів нами проведені дослідження фізичних та міцнісних характеристик сплавів системи Fe-Ni, в яких одночасно має місце $\alpha \leftrightarrow \gamma$ перетворення і формуються впорядковані структури Fe_3Ni і FeNi.

II. Методика досліджень

Для визначення температурного інтервалу протікання фазових перетворень у досліджуваних сплавах системи Fe-Ni вивчали фізичні властивості (електроопір на змінному та постійному струмі, термо-е.р.с., магнітну індукцію, густину та модуль Юнга) після ізотермічного відпалу на протязі 0,5 год. в аргоні в інтервалі температур 473-1173 К.

Для дослідження електроопору на змінному струму застосовували установку високочастотної широкосмугової резистометрії УВШР-01М з автоматичним компенсатором змінного струму [4], яка дозволяє вести неперервний запис зміни електроопору від температури і часу проведення експерименту. Вимірювання питомого електроопору та термо-е.р.с. проводили на установці, описаній в праці [5]. Модуль Юнга визначали динамічним методом за резонансною частотою коливань зразка при механічному та електростатичному їх збудженні [5]. Зміну густини вивчали методом гідростатичного зважування.

Водневу проникність вимірювали на об'ємометричній апаратурі методом Беррера, використовуючи автоматизований манометр Мак-Леода [6]. Зміну границі міцності, текучості та пластичність сплавів після термообробки в аргоні та водні вивчали на установці ИМАШ Ала-Тоо (20-75).

Об'єктом дослідження вибрали залізонікелеві сплави з вмістом нікелю 10, 15, 18, 20, 25 та 36 мас. %. Вимірюючи температурні залежності електроопору у вакуумі встановили, що екстремальні зміни цієї характеристики спостерігаються в інтервалі 800-900 К, з якого вибрали температуру 823 К (точка Курнакова для надструктури LI_2-Fe_3Ni), при якій і вивчали вплив водню. Термічну обробку проводили у вакуумі, інертному середовищі аргону та дифузійно очищеному водні тиском 10^5 Па, що не приводило до структурних спотворень кристалічної гратки, оскільки концентрація розчиненого в зразках водню була рівна $H/Me = (1\ldots5)\times10^{-4}$.

III. Результати експерименту та їх обговорення

Для пояснення впливу термічної обробки на фізичні властивості сплавів системи Fe-Ni (рис. 1, а-д) виходили з моделі [7], в якій приймається, що атоми заліза взаємодіють між собою антиферомагнітно, а енергетичні параметри взаємодії (обмінні інтеграли) задовільняють умовам:

$$A_{11} > 0,\ A_{12} > 0,\ A_{22} > 0,$$

де індексом "1" позначені атоми нікелю, а індексом "2" – заліза. В рамках цієї моделі зростання концентрації нікелю збільшує величину ефективної обмінної взаємодії в сплавах (за рахунок параметра A_{12}), внаслідок чого зростає електроопір ρ і зменшується термо-е.р.с. S після відпалу у аргоні (рис. 1, криві 1). Спостережуване зменшення величини ρ і магнітної індукції B та зростання S в наводнених зразках (криві 2) зумовлені зменшенням феро-магенетизму досліджуваних сплавів внаслідок зміни густини нескомпенсованих d-електронів при наводнюванні [8].

Відомо [9], що значні концентрації втіленого водню суттєво погіршують пружні властивості заліза та його сплавів, що зумовлено зміною їх густини. Однак, у збідненій воднем α-фазі сплавів системи Fe-Ni визначальним у зміні модуля Юнга E є утворення мікрообластей ближнього атомного порядку. З ростом вмісту нікеля до 20 мас.% втілений водень зменшує модуль пружності (рис. 1 г, крива 2), що є наслідком ослаблення сил міжатомного зв'язку в системі метал-водень [3]. При переході через цю концентрацію, яка відповідає стехіометричному складу для впорядкованої структури Fe_3Ni, густина D зростає (рис. 1 д), а на залежностях E спостерігається поява максимуму, що, на нашу думку, є наслідком прояву фазового наклепу при поліморфному α↔γ перетворенні [10]. Отже, з проведених досліджень випливає, що критичним вмістом нікелю в досліджуваних сплавах Fe-Ni є 18-20 мас. %. Крім того, сплави з такою концентрацією Ni мають найбільші значення границь міцності і текучості [11]. Тому для вивчення можливостей створення водневої технології керування міцнісними характеристиками досліджуваних залізонікелевих сплавів вибрали сплав Н18, вплив водню на критичні температури і кінетику фазових перетворень в якому вивчали, вимірюючи водневу проникність та температурні залежності електроопору на змінному струмі.

Оскільки воднева проникність залізонікелевих сплавів більш чутлива до поліморфного перетворення, ніж розчинність [12], а вимірювання коефіцієнту дифузії за нестаціонарної зміни потоку водню методологічно затруднене [6], вивчали температурні залежності зміни водневої проникності сплаву Н18 при замкнутому циклі нагрів-охолодження (рис. 2 а). Гістерезис величини

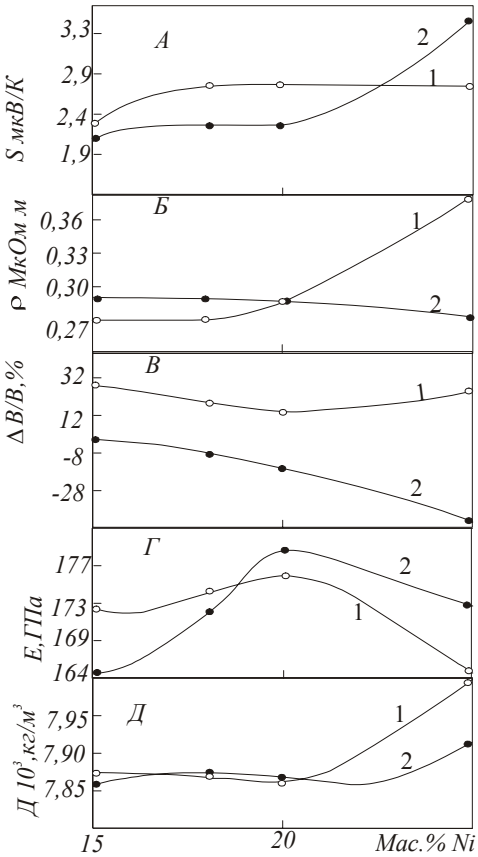
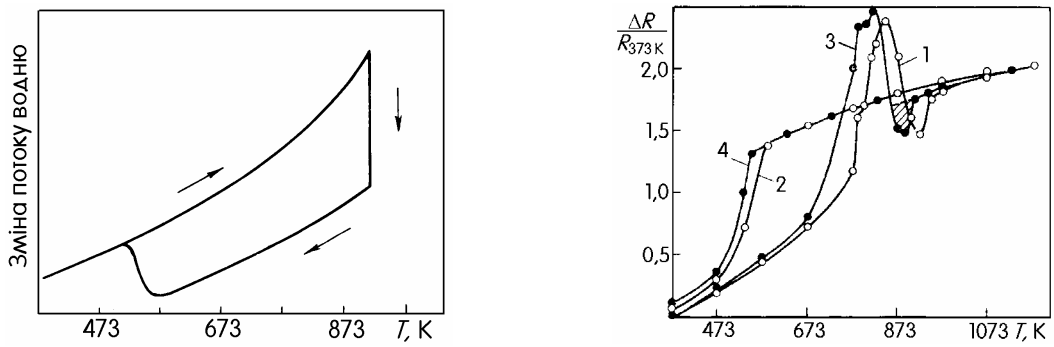


Рис. 1. Вплив термічної обробки у аргоні (1) та водні (2) на електроопір (г) термо ЕРС (S), модуль Юнга (E) та густину (Д) сплавів системи Fe-Ni.



а *б*

Рис. 2. Температурні залежності зміни потоку водню (а) та електроопору (б) сплаву Н18 під час нагріву (1, 3) та охолодження (2, 4) у вакуумі (1, 2) та водні (3, 4).

потоку водню зумовлений різким його зниженням при прямому і підвищенням при зворотньому α-γ перетворенні, що корелює з літературними данними [12] і узгоджується з діаграмою стану сплавів системи Fe-Ni. Однак, фазовий перехід, який відповідає температурі точки Курнакова для впорядкованої структури Fe_3Ni, при таких вимірюваннях P(T) не проявляється. Це зумовлено тим, що для її утворення необхідне проведення стимулюючих ізотермічних відпалів. Тому кінетику атомного впорядкування вивчали методом електропровідності після відпалу зразків у вакуумі і водні при 823 К протягом 6 год.

Вимірювання температурних залеж-ностей електроопору на змінному струмі частотою 15 кГц показало (рис. 2 б), що, як і у випадку дослідження водневої проникності, пряме і зворотнє α↔γ перетворення проявляється різкою зміною залежності R = f(T). Зниження критичних температур поліморфного перетворення у водні при однакових швидкостях (24 град./хв.) нагріву (крива 3) і охолодження (крива 4) порівняно з вакуумом (криві 1, 2) свідчить про стабілізацію аустеніту при наводнюванні сплаву Н18. Необхідно відзначити, що максимум, який спостерігається в інтервалі температур 673-973 К, характерний для всіх феромагнітних матеріалів [13]. Його поява в околі температур точки Кюрі або α↔γ перетворення (γ-фаза парамагнітна) при вимірюванні електроопору на змінному струмі пояснюється тим, що явище поверхневого ефекту (скін-ефект) супроводжується зміною корисного січення провідника, внаслідок чого зростає його активний опір. При постійному значенні частоти струму та геометричних розмірів зразка температурний хід електроопору якісно визначається зміною магнітної проникності [13]. Крім того, біля температури точки Кюрі відбувається перерозподіл електронів провідності за швидкостями, а також змінюється їх ефективна маса [7]. Все це приводить до утворення чіткого максимуму електроопору, параметри якого є структурно-чутливими характеристиками феромагнітного матеріалу і залежать від його хімічного та фазового складу. У нашому випадку (рис. 2 б) цей максимум є огинаючою двох екстремумів, що вказує на існування в сплаві Н18 двох феромагнітних фаз, які інтерпретовані як втрата феромагнетизму при поліморфному перетворенні і магнітний перехід, що відповідає точці Кюрі впорядкованої структури Fe_3Ni.

Слід відмітити, що співвідношення висот максимумів, які відповідають невпорядкованому твердому розчину і надструктурі, характеризує собою відносну частку впорядкованої фази у сплаві [3]. Тому зростання висоти максимуму при 790 К (температура Курнакова надструктури Fe_3Ni) після водневої термообробки свідчить, на нашу думку, про прискорення процесу атомного впорядкування у наводненому сплаві Н18. Крім того, аномалія електроопору (заштрихована ділянка на рис. 2 б), яка безпосередньо спостерігається в точці поліморфного перетворення, є наслідком існування

Таблиця 1

Вплив термічної обробки на міцнісні властивості сплаву Н18

Режим випробувань			Механічні властивості		
T, K	Середовище	К-сть циклів, 473 ↔ 973 К	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %
293	Аргон	-	890	749	4,8
	Аргон	15	883	704	6,3
	Водень	15	983	697	5,6
873	Аргон	-	146	84	23,3
	Аргон	15	159	128	22,3
	Водень	15	202	176	24,3
		100	149	85	28,4

залишків спонтанної намагніченості в неоднорідних за складом компонентів мікрообластях α-фази [13]. Величина її площі, отримана екстраполяцією залежностей R = f(T) з парамагнітної області (γ-фаза), свідчить про структурну однорідність досліджуваного матеріалу і вплив на неї термообробки і середовища. Її зменшення у водні порівняно з аналогічною вакуумною обробкою також вказує на прискорення дифузійних процесів в системі метал-водень.

Оскільки термоциклювання в області температур прямого і зворотного α↔γ перетворення суттєво впливає на міцнісні властивості залізонікелевих сплавів в області концентрацій Ni до 30 мас. % [10], були проведені дослідження коротко тривалої міцності сплаву Н18 після термічної обробки в інертному середовищі (аргон) та водні (табл. 1). З отриманих результатів випливає, що термічна обробка на базі 15 термоциклів у водні порівняно з аргоном та вихідними зразками призводить до зростання границь міцності і текучості при практично незмінній пластичності і при кімнатній, і при підвищених температурах. Збільшення кількості циклів у водні до 100 призводить до падіння міцності досліджуваного матеріалу.

Вивчення зміни границі міцності сплаву Н18 від кількості термоциклів показало (рис. 3), що і в аргоні, і водні на отриманих залежностях спостерігаються дві стадії. На першій з них (до 20 термоциклів) $\sigma_в$ зростає, причому у водні ефект

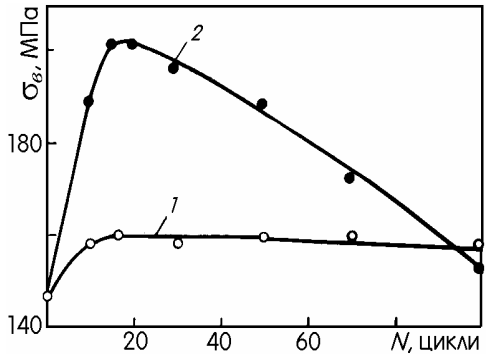


Рис. 3. Зміна границі міцності сплаву Н18 після термоциклювання в аргоні (*1*) та водні (*2*); *T*=873 К.

підсилюється до 6 разів. На нашу думку, це зумовлено тим, що поряд з фазовим наклепом значний вплив на міцність сплаву Н18 здійснює формування мікрообластей ближнього атомного порядку, на границях яких додатково блокуються дислокації. На другій стадії (> 20 циклів) границя міцності в аргоні практично не змінюється, що узгоджується з літературними даними [10]. У водні, за рахунок зміни об'ємної частки впорядкованої фази внаслідок її розсмоктування, $\sigma_в$ зменшується і, за досить великої кількості термоциклів, стає нижче вихідної. При цьому пластичність зростає до 30 %, що, очевидно, є наслідком аномального водневого пластифікування металу при термоциклюванні в області α-γ перетворення.

В інварній області концентрацій системи Fe-Ni (30-45 % Ni) однозначно встановлено утворення впорядкованої надструктури FeNi з критичною температурою Курнакова біля 573 К та мікрообластей ближнього атомного порядку Fe_3Ni. Дослідження процесу їх формування в сплаві Н36 проводили, вимірюючи електроопір та дифузійні параметри водню, на температурних залежностях яких з'являються аномалії, що дозволяють визначити тип і критичну температуру фазового переходу. Слід відмітити, що в цьому сплаві має місце ряд аномалій фізичних властивостей, найважливішими з яких є "інварне зміцнення" – різке зростання міцнісних властивостей внаслідок фазового переходу парамагнетик-феромагнетик та низькі значення температурного коефіцієнта лінійного розширення в інтервалі 73-373 К. Вказані аномалії пояснюються феромагнітною природою інварів. Припускається [7], що в області існування магнетизму теплове стискування кристалічної гратки при охолодженні практично повністю компенсується її розширенням внаслідок появи спонтанної намагніченості і залежить від величини ефективної обмінної взаємодії. Тому вивчення процесів магнітного впорядкування, що відбуваються в околі температури Кюрі, має важливе значення для прогнозування і розробки нових інварних матеріалів.

Дослідження зміни величини потоку водню через зразки зі сплаву Н36 показали, що ізотермічний відпал при 773 і 673 К не впливає на водневу проникність, а при 573 К спостерігається її зменшення на 35-40 %, яке стабілізується через 6-8 год. Тому вимірювання розчинності і коефіцієнта дифузії водню при температурах нижче 673 К проводили на зразках, попередньо приведених у стан структурної рівноваги відпалом у водні при 573 К на протязі 30 год. Отримана при ступінчатому нагріві логарифмічна залежність водневої проникності $P = P_0 \cdot \exp(-E_P/RT)$ сплаву Н36 від оберненої температури задовільно описується арреніусівською прямою, а на політермах розчинності і коефіцієнта дифузії водню спостерігаються стрибкоподібні зміни, які вказують на протікання фазового перетворення 1-го роду. При цьому перехід з впорядкованого в невпорядкований стан (580 К) супроводжується зростанням енергії активації дифузійного переміщення атомів водню E_D та зменшенням його розчинності S в 4-6 разів (табл. 2).

Вивчення впливу наводнення на кінетику формування інтерметалідних фаз проводили шляхом порівняння температурних залежностей електроопору після термообробки у вакуумі та водні. З отриманих результатів випливає, що відпал зразків сплаву Н36 у вакуумі при 573 К на протязі 30 год не призводить до зміни монотонного характеру залежності R(T), хоча для появи ознак атомного впорядкування у водні (різкий спад електроопору) достатньо 5-6 год. витримки при тій же температурі, що добре узгоджується з часом

Таблиця 2

Дифузійні параметри водню в сплаві Н36

Температурний інтервал, К	P_0 моль/м·с·Па$^{1/2}$	E_p кДж/моль	D_0 м^2/с	E_D кДж/моль	S_0 моль/м^3·Па$^{1/2}$	H_s кДж/моль
973-603	5,5·10-7	62,5	4,8·10-6	55,9	32,2	6,0
573-523	5,5·10-7	62,5	6,7·10-8	30,3	1,1	8,0

де P_0, D_0 і S_0 – передекспоненційні множники у рівняннях проникності, коефіцієнту дифузії та розчинності, E_P і E_D – енергії активації проникання і дифузії, H_S – теплота розчинення водню.

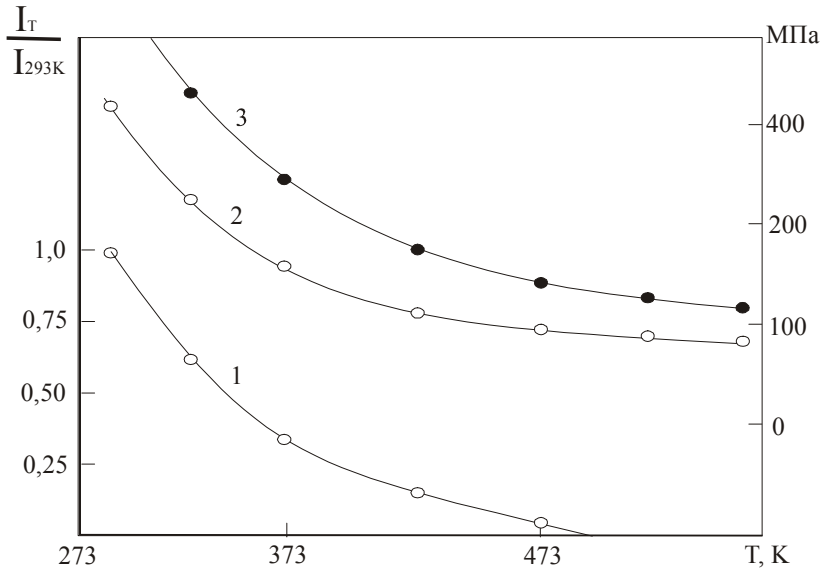


Рис. 4. Температурні залежності намагніченості (1) та границі міцності (2, 3) сплаву Н36 у вихідному стані (1, 2) та після водневої обробки на атомне впорядкування (3).

встановлення стабільного значення потоку водню на ізотермі водневої проникності при 573 К. Отримані результати вказують, що наявність водню прискорює процес формування впорядкованої структури FeNi. При цьому має місце підвищення ступеня дальнього атомного порядку в досліджуваному сплаві, на що вказує подальше зниження електроопору зі зростанням часу відпалу.

Необхідно відмітити, що процентне співвідношення атомів заліза і нікеля в сплаві Н36 не відповідає стехіометричному складу для інтерметалідів FeNi та Fe_3Ni, тому досліджуване атомне впорядкування тут носить частковий характер. Цей процес починається з неперервного розпаду твердого розчину, який призводить до його розшарування з утворенням концентраційних неоднорідностей за нікелем. При цьому гранична концентрація Ni в збагачених цим елементом областях близька до 45 ат. %, а в збіднених – до 25 ат. % [14]. На початковій стадії водневої обробки розподіл атомів компонентів у сплаві носить хаотичний характер. Однак, зі збільшенням часу відпалу в збагачених нікелем областях починає формуватися ближній, а далі, дальній атомний порядок, що в кінцевому випадку призводить до реалізації рівноважного стану, що відповідає двофазній структурі – ферит + інтерметалід.

При дослідженні впливу водню на інварне зміцнення сплаву Н36 встановлено (рис. 4), що границя міцності (крива 2) зростає пропорційно зміні намагніченості (крива 1). Фізичний механізм цього процесу полягає в наступному [14]. При охолодженні нижче температури Кюрі в сплаві формується неоднорідна магнітна структура, в якій наявні флуктуації спінової густини, викликані утворенням сегрегацій (1-3 нм), що складаються лише з атомів заліза. При цьому їх результуючий магнітний момент не співпадає з напрямком спонтанної намагніченості в зразку. В області існування феромагнетизму кристалічна гртка інвару збільшує свій об’єм внаслідок появи магнітострикції [7]. Це призводить до виникнення структурних напружень навколо збагачених залізом сегрегацій, що і викликає зміцнення сплаву. Крім того, через магнітну неоднорідність інвару феромагнітне перетворення в ньому відбувається не в точці Кюрі, а розтягнуте за температурою. Тому по мірі віддалення від точки магнітного переходу структурні напруження в феромагнітній матриці зростатимуть пропорційно росту спонтанної намагніченості при охолодженні, що і викликає спостережувану зміну $\sigma_{в.}$ Пластичність зразків при цьому майже не змінюється (δ = 20 %).

Оскільки склад компонентів в сплаві Н36 не відповідає стехіометричному для інтерметалідів, то при їх формуванні додатково зростатиме об’ємна частка збагачених залізом мікрообластей, посилюючи магнітну неоднорідність інвару. Експериментальна перевірка цього припущення показала (рис. 4, крива 3), що впорядкований внаслідок водневої термообробки сплав Н36 додатково зміцнюється.

[1] В.И. Шаповалов. Водород как легирующий элемент // *Металловедение. и терм. обработка металлов,* **8,** сс. 13-17, (1985).
[2] В.В. Федоров, П.Н. Антоневич, Ю.Д. Никифоров. Влияние водорода на процессы атомного упорядочения в сплавах на основе переходных металлов. Львов, (Препринт АН УССР. Физ.-мех. ин-т, №146), 54 с. (1998).
[3] В.А. Гольцов. Явление управляемого водородофазового наклепа – основа новой парадигмы материаловедения // *Физика твердого тела,* **14.** Вища школа, Киев-Донецк. сс. 52-57 (1984).
[4] Приборы и устройства для измерения, контроля и автоматизации производственных процессов. *Каталог Львовского политехн. ин-та*. Львов, 58 с. (1976).
[5] В.Г. Горбач, А.И. Медведь, В.В. Цибуля. Изменение модуля Юнга и электрофизические свойства сплавов железо-никель при α-γ превращении //*Металлофизика,* **71,** сс. 64-69 (1978).
[6] Методы определения высокотемпературной водородопроницаемости. Металлы. ОСТ 92-4949-84. – 35 с. (1984).
[7] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. 1032 с. (1971).
[8] В.И. Похмурский, В.В. Федоров. Некоторые особенности влияния водорода на магнитные и структурные превращения в переходных металлах и сплавах на их основе // *Физ.-хим. механика материалов*, **1**. сс. 3-11 (1981).
[9] А.Н. Петров, А.М. Карташев, У.Н. Ажимуратов и др. Связь констант упругости железа с изменением его сплошности при наводороживании и всестороннем сжатии //*Физ.-хим. механика материалов,* **3**. сс. 109-111 (1984).
[10] В.Г. Горбач. Явление фазового наклепа при γ – α – γ превращениях //*Металлофизика*, **27**, сс. 5-39 (1970).
[11] Э. Гудремон. *Специальные стали*, **1**. Металургия, М. 952 с. (1959).
[12] П.В. Гельд, Р.А. Рябов. *Водород в металлах и сплавах*. Металургия, М. 274 с. (1974).
[13] К.П Белов. *Магнитные превращения.* Физматгиз, М. 259 с. (1959).
[14] В.В. Федоров, В.І. Похмурський. Вплив домішок втілення на фазові перетворення в інварі. //*Фіз.-хім. механіка матеріалів,* **4**, сс. 31-37 (1998).

Yu.G. Bachynskyy, P.V. Basistyy, V.V. Fedorov, A.G. Medvidj

Influence of Thermal Processing in Hydrogen on Physics-Mechanical Properties of Alloys System Iron - Nickel (up to 36 % Ni)

V. Gnatyuk Ternopilj State Pedagogical University

The objective laws of hydrogen's influence on physical (electric resistance, thermo-EDF, density, magnetic induction modulus Ung's) and durability (durability limits and leak limits, plasticity of alloys) systems FeNi with contents of Ni 10, 15, 18, 20, 25, 36 mas.% were determined.

It was shown that dissolved hydrogen stimulates the process of moulding regulated structures Fe_3Ni and FeNi.

It was ascertained that thermal cycling in hydrogen extends the limit of short-term durability of the alloy H18, in change of which two stages are observed. At the first stage (up to 20 thermal cycling) σ_b increases to 6 times, at the second stage (up to 100 thermal cycling) it decreases lower than the starting point with simultaneous 30 % increase of plasticity.

It was shown that hydrogenous thermal processing intensifies the process of invar strengthening of H36 alloy.