

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ

УДК 669.26.5+669:017.3+620.179.16

© 1997 г. Е.М. Кудрявцев, С.П. Мартыненко

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ХРОМ – ЖЕЛЕЗО УЛЬТРАЗВУКОВЫМ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Применение перспективных конструкционных материалов на основе сплавов хром – железо затруднено из-за их охрупчивания, происходящего в результате старения при температуре ниже 750 К, так называемая "475°-хрупкость". Природа этой хрупкости связана с выделением примесей внедрения из твердого раствора на начальных этапах старения и его расслоением на области с повышенной и пониженной концентрацией хрома – спинодальным распадом – на завершающих стадиях. Промежуточными этапами вышеуказанных процессов являются образование метастабильных карбонитридных выделений, а также кластеров с повышенным содержанием хрома. Ход развития этих процессов зависит от многих факторов, например предварительной деформации, режимов термообработки и др., которые, в конечном итоге, и определяют физико-механические свойства сплавов. Поэтому важно исследовать все стадии формирования структуры материала и их зависимость от технологических параметров.

В настоящей работе приводятся результаты исследований структурных и фазовых превращений, происходящих при старении сплавов на основе хром – железо, полученные при измерениях упругих и неупругих (внутреннее трение) характеристик образцов. Изучали образцы нескольких серий, содержание хрома в которых варьировалось в интервале от 30 до 70 %. Образцы в форме стерженьков высотой 20–25 мм и диам. 5–7 мм были изготовлены методом гидроэкструзии со степенью деформации материала 70 % и имели ячеистую субструктуру. Часть образцов была легирована алюминием и кремнием в количестве до 3 % (вес.). Усредненные по образцам каждой серии характеристики сплавов в исходном состоянии при нормальной температуре представлены ниже:

Номер серии	Содержание хрома, %	Плотность $\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	Модуль упругости $E \cdot 10^{-10}$, Па	Внутреннее трение $Q^{-1} \cdot 10^5$
1	30	7,63	22,6	7
2	40	7,60	22,8	6
3	65	7,41	24,0	2
4	70	7,34	23,5	2

Разброс свойств образцов в пределах каждой серии составлял для плотности 0,3 %, модуля упругости – 0,4 % и внутреннего трения – 14 %.

Исследования проводили методом ультразвуковой резонансной спектроскопии [1, 2]. В соответствии с этим методом в образцах возбуждались резонансные продольные колебания, измерялись частоты этих колебаний и по известным соотношениям [1, 2] рассчитывалась величина модуля упругости материала в продольном направлении образцов.

Внутреннее трение определяли по относительной ширине резонансных пиков на уровне 0,7 от максимального значения амплитуды колебаний образцов. Предельная погрешность измерения модуля упругости не превышала 0,5 %, а внутреннего трения – 8 %. Испытания проводили в температурном диапазоне 300 – 1470 К как в отсутствие, так и при воздействии магнитных полей, с помощью оригинальной вакуумной ультразвуковой спектроскопической установки для материаловедческих исследований [3]. Отличительной особенностью установки является то, что в рабочем диапазоне частот от 20 до 200 кГц она обладает частотно независимой передаточной функцией измерительного тракта и низким аппаратным фоном внутреннего трения. Это позволяет проводить измерения характеристик резонансных колебаний испытываемых образцов с высокой точностью, что особенно важно при изучении внутреннего трения материалов.

С целью выявления основных закономерностей, происходящих в сплавах при их старении, испытания проводили по следующей программе:

1. Нагрев образцов в вакууме со скоростью 0,15–0,25 К/с до температуры рекристаллизации сплавов.
2. Изотермическая выдержка образцов в течение 1–2 ч при температуре рекристаллизации сплавов ~ 1270 К.
3. Охлаждение образцов с различной скоростью до комнатной температуры.

4. Нагрев деформированных (в исходном состоянии) и рекристаллизованных образцов до температуры 750 К и их изотермическая выдержка до 1000 ч.

5. Испытания деформированных (в исходном состоянии), рекристаллизованных и состаренных образцов при нормальных условиях в постоянном магнитном поле величиной до 4000 Э.

На рис. 1 приведена типичная температурная зависимость модуля упругости образцов до и после рекристаллизации сплавов при испытаниях в соответствии с пп. 1–3 указанной программы.

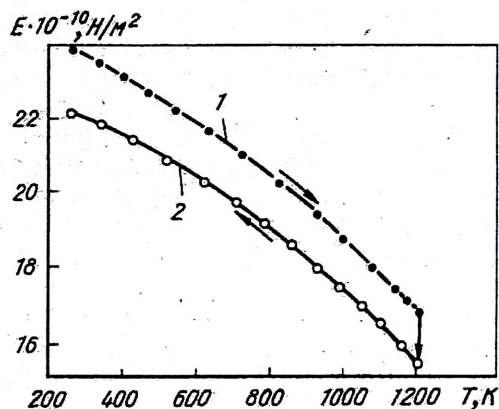


Рис. 1. Температурная зависимость модуля упругости сплава 65 % Cr – 35 % Fe до (1) и после (2) рекристаллизации

Для образцов всех серий после рекристаллизации наблюдается существенное, до 10 %, уменьшение модуля Юнга, причем временная зависимость изменения модуля при температуре рекристаллизации 1270 К характеризуется одинаковой для всех образцов постоянной времени около 20–25 мин. С такой же постоянной времени растет величина высокотемпературного фона внутреннего трения, что указывает на разупрочнение сплавов при рекристаллизации.

Действительно, деформированный материал образцов обладает кристаллографической текстурой, являющейся причиной аксиальной ортотропии характеристик упругости сплавов, с повышенным значением модуля упругости в направлении экструзии. Именно это значение модуля измеряется при испытаниях. В процессе рекристаллизации с разрушением текстуры уменьшается как степень анизотропии упругих свойств сплавов, так и величина модуля в направлении экструзии. Рекристаллизация приводит также к росту фона внутреннего трения при температурах ферромагнитного состояния сплавов и появлению пика внутреннего трения – пика Снука, с максимумом при температуре 750 К.

Для выяснения природы фона внутреннего трения при комнатной температуре образцы испытывались в постоянном магнитном поле. На рис. 2 представлена типичная зависимость модуля упругости (кривая 1) и внутреннего трения (кривая 2) закаленных образцов от величины поля. Наложение магнитного поля снижает фон внутреннего трения до значений, характерных для исходного, деформированного состояния образцов, и повышает величину модуля Юнга, что указывает на наличие ΔE -эффекта.

Величина магнитоупругого фона, определяемая как разность между величинами внутреннего трения в отсутствие поля и в поле магнитного насыщения материала, так же, как и ΔE -эффект, зависит от состава сплавов (рис. 3).

В дальнейшем как деформированные, так и рекристаллизованные образцы подвергали старению в соот-

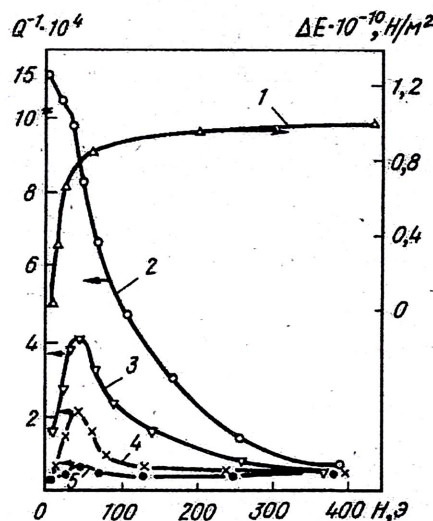


Рис. 2. Влияние постоянного магнитного поля на внутреннее трение и ΔE -эффект образцов сплава 65 % Cr – 35 % Fe при комнатной температуре. Режимы термообработки образцов: 1, 2 – закалка от температуры рекристаллизации; 3 – отжиг в течение 1000 ч деформированных образцов при температуре 1030 К; 4 – то же, при температуре 870 К; 5 – то же, при температуре 750 К

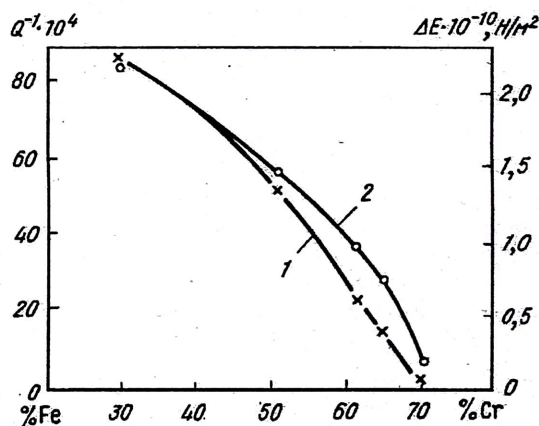


Рис. 3. Зависимость от содержания хрома магнитоупругого фона внутреннего трения (1) и величины ΔE -эффекта (2) сплавов хром – железо при комнатной температуре. Образцы закалены от температуры рекристаллизации

ветствии с режимом 4. Для изучения динамики процесса старения сплавов измеряли параметры пика Снука. В работах [4, 5] было показано, что начальные этапы старения высокохромистых сталей типа X25, связанные с выделением примесей внедрения из твердого раствора, можно контролировать по высоте пика Снука, а последующие, обусловленные расслоением твердого раствора – спинодальным распадом, по высоте низко- и высокотемпературных пиков внутреннего трения, появляющихся в результате раздвоения первоначального пика.

чального пика Снука. Их возникновение связано с диффузией примесей внедрения в областях с повышенной и пониженной концентрацией хрома. Аналогичные результаты были получены нами для рекристаллизованных высокохромистых сплавов. В отличие от данных работ [4, 5], установленных с помощью метода крутильного маятника с частотой колебаний ~ 1 Гц, наши результаты получены методом ультразвуковой резонансной спектроскопии на частотах порядка 100 кГц, что, с одной стороны, позволило снизить аппаратный фон внутреннего трения до величины 10^{-5} , а с другой – наблюдать пики Снука при температурах ~ 750 К, т.е. исследовать кинетику старения сплавов непосредственно в процессе выдержки при температурах наиболее интенсивного охрупчивания.

На рис. 4 приведены характерные временные зависимости модуля упругости и внутреннего трения, измеренные в процессе старения рекристаллизованных образцов сплава 65 % Cr – 35 % Fe.

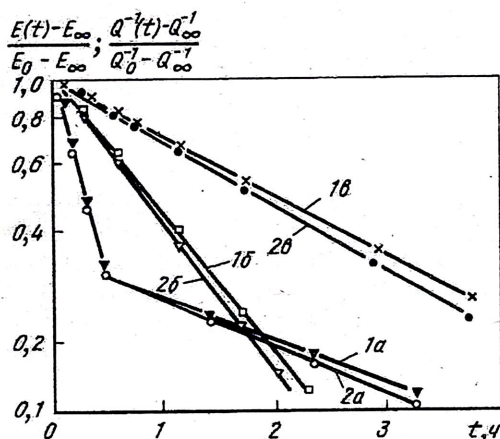


Рис. 4. Изменение модуля упругости (1) и внутреннего трения (2) образцов рекристаллизованного сплава 65 % Cr – 35 % Fe в процессе старения. Температура старения: а – 750 К; б – 830 К; в – 750 К, измерение при температуре 293 К

Измерения проводили как в процессе выдержки при температурах старения, так и при комнатной температуре в области ферромагнитного состояния сплава. Эти зависимости хорошо описываются соотношениями:

$$E(t) = E(0) + (E(\infty) - E(0))(1 - \exp\{-t/\tau\});$$

$$Q^{-1}(t) = Q^{-1}(0) + (Q^{-1}(\infty) - Q^{-1}(0))(1 - \exp\{-t/\tau\}),$$

где $E(0)$, $Q^{-1}(0)$ и $E(\infty)$, $Q^{-1}(\infty)$ – соответственно значения модуля упругости и внутреннего трения в начале и в конце процесса старения; τ – постоянная времени процесса.

Установлено, что начальная стадия старения, сопровождаемая выделением примесей внедрения из твердого раствора, протекает в два этапа с постоянными времени $\tau_1 \approx 20$ мин и $\tau_2 \approx 1-3$ ч в зависимости от состава сплава. Легирование сплавов алюминием или кремнием приводит к исчезновению пиков Снука после закалки от температуры рекристаллизации 1270 К, что объясняется связыванием азота с образованием стабильных нитридов алюминия и кремния.

Кроме того, установлено, что старение сопровождается изменением характеристик упругости и внутреннего трения при температурах ферромагнитного состояния. В частности, на начальной стадии старения при отсутствии магнитного поля уменьшается магнитоупругий фон внутреннего трения, а в поле величины от 40 до 100 Э образуется пик внутреннего трения. При этом возрастает модуль упругости сплавов, причем постоянные времени этих процессов совпадают с постоянной времени, характеризующей уменьшение высоты пика Снука. Это свидетельствует о единой природе указанных процессов – выделении примесей внедрения из твердого раствора.

В течение последующих стадий старения, связанных с расслоением твердого раствора, происходит смещение максимума пика Снука в низкотемпературную область, примерно на 25 К за 10 ч старения при $T = 750$ К, и одновременно уменьшение высоты пика внутреннего трения, наблюдавшегося в магнитном поле при комнатной температуре. Заметим, что у деформированных, находящихся в исходном состоянии образцов пика Снука не наблюдались, что можно объяснить закреплением примесей внедрения на границах субзерен сплавов.

Исследования показали, что длительное старение деформированных образцов и связанное с ним расслоение твердого раствора существенно влияют на магнитные характеристики сплавов. На рис. 2 (кривые 3–5) представлены типичные зависимости внутреннего трения от величины магнитного поля деформированных образцов сплава 65 % Cr – 35 % Fe, состаренных при различной температуре в течение 1000 ч. Так как при столь длительных выдержках образование и коалесценция карбонитридных фаз завершаются, представленные зависимости отражают особенности диаграммы состояния системы хром – железо.

Из приведенных данных следует, что после выдержки при температуре 1050 К в области α -твердого раствора величина пика внутреннего трения максимальна. Образование σ -фазы при 870 К приводит к частичному закреплению границ доменов и уменьшению пика внутреннего трения. Расслоение твердого раствора при 750 К практически полностью подавляет магнитоупругие явления в сплаве, что объясняется блокировкой концентрационными волнами, возникающими при расслоении твердого раствора, границ магнитных доменов.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют, что протекание как начальных, так и последующих этапов процесса старения сплавов хром – железо

можно контролировать по величине магнитоупругих эффектов при температурах ферромагнитного состояния этих сплавов, дополняя их традиционными результатами измерения параметров пиков Снука.

Особо следует остановиться на результатах, полученных при проведении измерений в области температуры магнитных фазовых переходов сплавов. Известно, что вблизи температуры магнитных превращений, как правило, наблюдается узкий пик внутреннего трения λ -образной формы, а при самом переходе — пикоч модуля упругости из-за его различия в магнитных фазах. В ходе старения сплавов хром — железо обнаружены три нестабильных узких пика внутреннего трения шириной ~ 10 К, расположенные в температурном интервале 330–650 К и имеющие признаки, характерные для пиков внутреннего трения при фазовых переходах 2-го рода. Пики формируются на начальных этапах старения, причем скорость их роста падает со скоростью уменьшения пика Снука. Наиболее вероятной причиной возникновения этих пиков являются пара-ферромагнитные переходы в карбониды железа с растворенными в них атомами хрома, образующихся на начальных этапах старения. Такое заключение подтверждается данными магнитного фазового анализа работы [6]. Несмотря на то что в высокохромистых сплавах равновесным является карбид Cr_7C_3 , на начальных этапах старения образуется ряд метастабильных карбидов железа в последовательности $\epsilon \rightarrow \chi \rightarrow \delta$, которые в дальнейшем обогащаются хромом вплоть до образования стабильного карбида Cr_7C_3 .

Увеличение концентрации атомов хрома в карбидах железа приводит к снижению их точки Кюри T_k от значений, характерных для необогащенных карбидов ϵ -карбида железа $T_k = 650$ К, для χ -карбида $T_k = 540$ К, для δ -карбида (цементита) $T_k = 480$ К, вплоть до исчезновения ферромагнетизма.

В ходе проведения акустических измерений в области температуры магнитных фазовых переходов сплавов хром — железо нами обнаружен неизвестный ранее эффект. Сущность его заключается в следующем. На рис. 5 показана динамика изменения параметров резонансного пика первой продольной моды колебаний, зарегистрированной при остывании цилиндрического образца сплава 65 % Cr — 35 % Fe со скоростью порядка 10 К/мин в области температур ~ 550 К. Данные были получены с помощью анализатора амплитудно-частотных характеристик типа Х1-46.

В процессе охлаждения, как и следовало ожидать, увеличивается модуль упругости материала, чему соответствует увеличение резонансной частоты колебаний. Одновременно возрастает внутреннее трение материала, что выражается в увеличении ширины пика и уменьшении его амплитуды (пики 1–4). Однако при достижении резонансным пиком частоты f_1 его смещение в высокочастотную область прекращается, а амплитуда пика начинает уменьшаться, при этом полуширина его остается неизменной (пики 5–9).

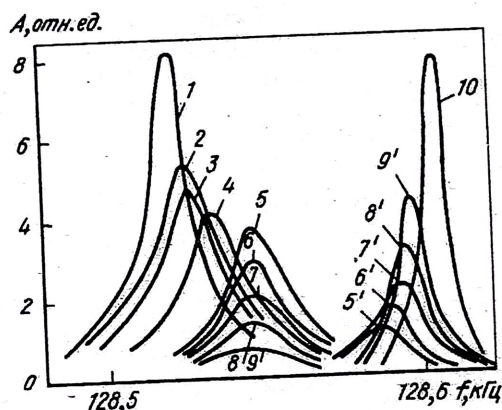


Рис. 5. Динамика изменения частоты первой продольной моды резонансных колебаний цилиндрического образца сплава 65 % Cr — 35 % Fe при остывании вблизи температуры фазового перехода 550 К

Одновременно в области более высоких частот на частоте f_2 возникает дополнительный пик, амплитуда которого увеличивается по мере уменьшения амплитуды первого пика (пики 5'–9'). Некоторое время оба пика существуют одновременно, при этом полуширина нового пика остается практически неизменной, а его частота незначительно увеличивается. После исчезновения первого пика амплитуда второго достигает максимальной величины (пик 10), и частота его продолжает возрастать при дальнейшем охлаждении образца, т.е. ведет себя классическим образом.

Заметим, что в данном случае появление двух близких резонансных пиков вместо одного не связано со снятием вырождения частот. Снятие вырождения вырожденных собственных частот колебаний тел с аксиальной симметрией формы происходит в том случае, если какая-либо неоднородность материала понижает степень симметрии тела. Последнее проявляется, в частности, в расщеплении резонансных пиков, соответствующим этим вырожденным частотам колебаний. Детально эти вопросы рассмотрены в работе [7]. Поскольку собственные частоты продольных колебаний цилиндрических образцов не вырождены, то и расщепление резонансных пиков этих частот невозможно.

Указанный эффект, по-видимому, можно объяснить влиянием механических, колебательных напряжений на протекание магнитного фазового превращения в метастабильных карбонитридных включениях исследуемых сталей. Действительно, в процессе охлаждения в образце возникает нестационарное, изменяющееся по радиусу температурное поле с максимумом в центре. В некоторый момент на периферии стержня температура понижается до точки Кюри карбонитридных включений, которые претерпевают магнитное превращение. С этим связано наблюдаемое увеличение внутреннего трения. При дальнейшем охлаждении граница фазового перехода смещается к центру образца.

Известно, что механические, в том числе и периодические, возникающие при колебаниях напряжения могут инициировать образование зародышей магнитной фазы. Эффективность этого процесса весьма существенна вблизи точки Кюри, когда материал обладает наибольшей чувствительностью к любым внешним воздействиям. Следовательно, можно ожидать, что в области материала, имеющей температуру, близкую температуре Кюри, колебательные механические напряжения периодически стимулируют образование зародышей магнитной фазы. Из-за магнитострикционного эффекта в этой области возникают дополнительные деформации. В результате, колеблющийся образец можно рассматривать как сложную колебательную систему, состоящую из периферийной, более холодной, и центральной областей, в которых включения находятся в различных магнитных состояниях, а материал имеет различные модули упругости. В такой системе возникают связанные резонансные колебания, признаком которых является наличие двух близких резонансных пиков. Параметры этих пиков зависят как от концентрации, так и физических характеристик включений.

Изложенная гипотеза требует еще своего теоретического обоснования. Однако с уверенностью можно сказать, что обнаруженный эффект наряду с установленными ранее явлениями, наблюдаемыми при ультразвуковой резонансной спектроскопии материалов вблизи магнитных фазовых переходов [8], может быть использован как для обнаружения, так и количественного описания процессов фазовых превращений в метастабильных выделениях различного состава.

Выводы. Приведенные результаты свидетельствуют о высокой информативности метода ультразвуковой резонансной спектроскопии для изучения структурных и фазовых превращений в сплавах хром – железо. Это проявляется, прежде всего, в возможности получения взаимодополняющей информации при исследовании различных эффектов. Так, рекристаллизацию образцов можно изучать как по изменению модуля упругости и внутреннего трения при высокотемпературной изотермической выдержке сплавов, так и по величине маг-

нитоупругих эффектов в отсутствие и при наличии магнитных полей после закалки образцов от температуры рекристаллизации. Начальные стадии старения, связанные с выделением примесей внедрения из твердого раствора, можно исследовать традиционным способом – по изменению высоты пика Снука, либо по уменьшению магнитоупругих эффектов при нормальных условиях, а также по результатам анализа эффектов, наблюдаемых при протекании магнитных фазовых переходов в карбонитридных выделениях. И наконец, степень расслоения твердого раствора можно контролировать как по величине раздвоения пика Снука, так и по величине пика внутреннего трения, наблюдаемого в магнитных полях при нормальных условиях.

Работа выполнена по гранту в рамках программы "Исследования в области фундаментальных проблем металлургии", раздел "Металловедение". Авторы выражают глубокую признательность Трубочеву В. И. и Каретникову В. А. за предоставленные образцы для исследований и обсуждение полученных результатов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Баранов В.М. Акустические измерения в ядерной энергетике. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 320 с.
2. Милосердин Ю.В., Баранов В.М. Высокотемпературные испытания реакторных материалов. – М.: Атомиздат, 1978. – 280 с.
3. Мартыненко С.П. – В кн.: Техника радиационного эксперимента. – М.: Энергоатомиздат, 1985. С. 44 – 47.
4. Головин И.С., Саррак В.И., Суворова С.О. // ФММ. 1985. Т. 60. Вып. 6. С. 1197 – 1201.
5. Суворова С.О., Головин И.С. – В кн.: Взаимодействие дефектов кристаллической решетки и свойства металлов. – Тула: Изд. ТПИ. 1985. С. 89 – 97.
6. Апаев Б.А. Магнитный фазовый анализ. – М.: Металлургия, 1976. – 280 с.
7. Баранов В.М., Кудрявцев Е.М. Метод возмущений в ультразвуковой резонансной спектроскопии материалов и изделий малых размеров. – М.: Препринт МИФИ, 027 – 85, 1985. – 20 с.
8. Баранов В.М., Кудрявцев Е.М., Мартыненко С.П. // Акустический журнал. 1990. Т. 36. Вып. 3. С. 389 – 394.

Московский государственный инженерно-физический институт.
Поступила 1 ноября 1996 г.

УДК 669.24:669.861

© 1997 г. Ю.Г. Векслер, А.А. Копылов

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ ГАЗОЦИРКУЛЯЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ЖАРОПРОЧНОМ СПЛАВЕ¹

Хорошо известно [1] преимущество газоциркуляционного метода с точки зрения нанесения сплошных равномерных диффузионных покрытий на детали сложного профиля, например охлаждаемые лопатки газовых турбин. Основным его недостатком является

сравнительно малая активность процесса, где лимитирует конвективная транспортировка диффузанта к деталям, что обуславливает необходимость длительных высокотемпературных выдержек при ХТО. Вместе с тем известно также [1, 2], что состав газовой среды имеет ионную структуру и, следовательно, равновесие химико-термических реакций может быть сдвинуто под воздействием тех или иных внешних факторов.

¹ Работа выполнена по гранту Минобразования РФ.