

УДК 669.293:539.67:539.376

ВНУТРІШНЄ ТЕРТЯ СПЛАВІВ НІОБІЮ, ЩО ЗАГАРТОВАНІ ВІД ТЕМПЕРАТУР, БЛИЗЬКИХ ДО ТЕМПЕРАТУРИ ПЛАВЛЕННЯ

Бахрушин В.С., Чиріков О.Ю.

На температурній залежності внутрішнього тертя ОЦК твердих розчинів проникнення є сноєвськї піки, поява яких обумовлена релаксацією атомів проникнення під дією знакозмінних напруг. Вони часто бувають асиметричними, а їх півширина перевищує теоретичне значення. Це може бути обумовлене або утворенням різних за будовою та складом комплексів домішкових атомів [1, 2], або виникненням хаотичних полів деформацій, що спричиняють формування неперервного спектра часів релаксації атомів проникнення [3]. Нами був досліджений вплив вольфраму та гафнію на температурну залежність внутрішнього тертя сплавів Nb-W(Hf)-N, що загартовані від близьких до температури плавлення температур. Згідно з наявними у літературі [1, 4, 5] даними, введення гафнію може призводити до появи одного чи декількох додаткових піків з високими енергіями активації. Це обумовлено релаксацією за сноєвським механізмом атомів проникнення, що мають у своєму найближчому оточенні один або більше атомів гафнію. Дані про вплив вольфраму на релаксаційний спектр суперечливі. За даними [1] введення у ніобій 1 ат.% вольфраму не призводить до зміни релаксаційного спектра твердих розчинів ніобій-азот. Однак, при більш високих концентраціях вольфраму у таких твердих розчинах спостерігалось [6, 7] виникнення додаткових релаксаційних піків.

Сплави для дослідження були одержані електронно-проміневою плавкою та прокатані у лист товщиною 0,1 мм. Зразки дегазували протягом 0,5 - 1 часу у вакуумі $(0,5 - 2) \cdot 10^{-3}$ Па при температурі 2300 - 2600 К. Концентрації домішок проникнення після дегазації не перевищували 0,02 ат. %. Після дегазації зразки охолоджували вимкненням електричного струму. При цьому середня швидкість охолодження до 1000 К складала 200 - 500 К/с. Далі у тому ж реакторі при температурах 1700 -2100 К проводили насичення зразків киснем або азотом та знов загартовували його. Температуру вимірювали оптичним пірометром, який градуювали за термопарою ВР5/ВР20 та температурам плавлення нікелю і ніобію. Концентрацію домішки проникнення у зразку визначали вимірюванням кількості газу, що був їм поглинений. Похибка визначення концентрації не перевищувала 0,03 ат. %. Внутрішнє тертя та динамічні модулі пружності визначали за методами вимушених та вільних коливань зразка, що був вертикально консольно закріплений. Вимірювання проводили у вакуумі не гірш за $1 \cdot 10^{-2}$ Па при температурах 300 - 900 К. Густина сплавів вимірювали за методами гідростатичного зважування та рентгеноструктурним методом. Температуру визначали за допомогою хромель-алюмелієвої термопари з похибкою ± 1 К.

Одержані нами результати (рис. 1) показують, що гартування сплавів ніобій-азот від високих температур призводить до помітного ускладнення релаксаційного спектра та зсуву максимуму внутрішнього тертя у бік високих температур. Така поведінка пояснюється взаємодією атомів азоту з дефектами, що виникають внаслідок гартувальної деформації зразка, а також можливості релаксації атомів азоту, які знаходяться у ненасичених атмосферах дислокацій [7]. Додаткові позиції, що виникають внаслідок такої взаємодії, є енергетично вигідними для атомів азоту. У протилежному випадку через відносно невелику кількість таких позицій кількість атомів азоту, що знаходяться у них, була б малою, та вони б не впливали на релаксаційний спектр.

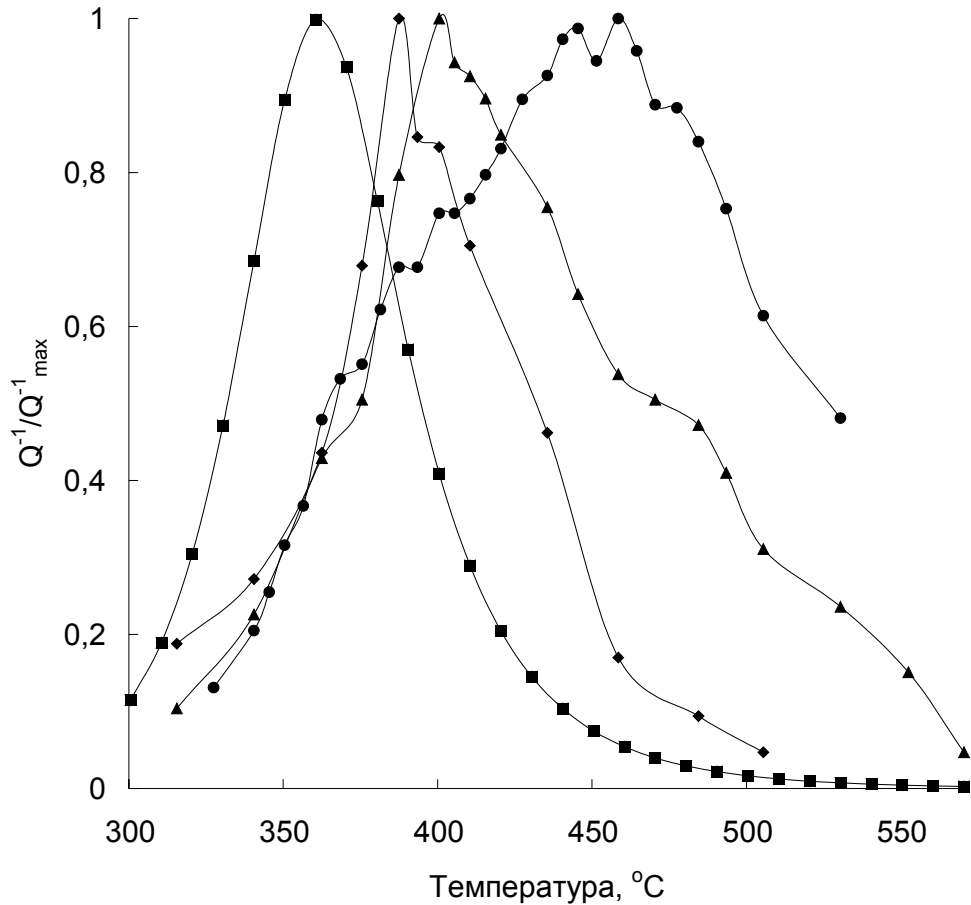


Рис. 1. Температурні залежності внутрішнього тертя сплавів Nb - 0,2 ат.% N (◆), Nb - 12 ат.% W- 0,2 ат.% N (▲) та Nb - 2 ат.% Hf - 0,2 ат.% N (●).
 ■ - розрахункова температурна залежність ідеального азотного піку для тієї ж частоти коливань зразка.

Металографічний аналіз виявив, що подвійні сплави ніобій-азот мали крупнозернисту рівноважну структуру з розміром зерна 50 - 100 мкм. При концентраціях азоту менш за 0,7 - 0,8 ат. % виділення часток другої фази металографічно не виявлялись. На поверхні зразків спостерігались гранчасті ямки, поява яких, може бути обумовлена випаровуванням оксидів ніобію [8] або сублимацією ніобію у процесі дегазації, про яку свідчило виникнення металевого нальоту на стінках реактора. Густина зразків та модуль нормальної пружності для подвійних сплавів ніобій-азот при кімнатній температурі були близькі до відповідних значень відпалених полікристалів.

Введення вольфраму та гафнію призводить до додаткового ускладнення релаксаційних спектрів порівняно з подвійними твердими розчинами, а також до зсуву максимуму внутрішнього тертя в бік високих температур (рис. 1, 2), при цьому вплив гафнію є значно більш суттєвим. Як було встановлено в багатьох роботах [1, 2, 9, 10], ускладнення релаксаційного спектра внутрішнього тертя твердих розчинів на основі ніобію при введенні домішок заміщення різного типу (Ti, Zr, V, Ta і др.) обумовлене формуванням комплексів домішкових атомів типу s-i, s-i-s, i-s-i (s - атом заміщення, i - атом проникнення) та інших. Енергія активації релаксації атомів азоту, що знаходяться у складі таких комплексів, як правило вище за енергію активації ізольованого атому проникнення, що й призводить до зсуву максимуму внутрішнього тертя у бік високих температур. Для зразків, що досліджувались нами, середній розмір зерна зменшувався з ростом концентрації домішки заміщення. Поруватість потрійних сплавів була помітно вище за поруватість подвійних сплавів ніобій-азот. При цьому відносна густина (відношення значень, що одержані за методами гідростатичного зважування та рентгеноструктурним), а також величина модуля нормальної пружності при кімнатній температурі для сплавів ніобій-гафній зменшувались з ростом концентрації гафнію у всьому діапазоні, який досліджувався. Для сплавів ніобій-вольфрам ці величини мали мінімум при концентрації вольфраму, що дорівнювала 2 ат. %.

Аналіз даних, які були нами одержані, показує, що розподіл атомів азоту за позиціями різного типу в сплавах ніобій-гафній-азот залежить від концентрації атомів проникнення (рис. 2). Із ростом концентрації азоту зменшується частка його ізольованих атомів та збільшується частка атомів, що

зв'язані в комплекси з високими значеннями енергії активації релаксації (атоми азоту в оточенні декількох атомів гафнію). Про це свідчить відносне зменшення величини внутрішнього тертя при температурах нижче температури максимуму та його збільшення при більш високих температурах.

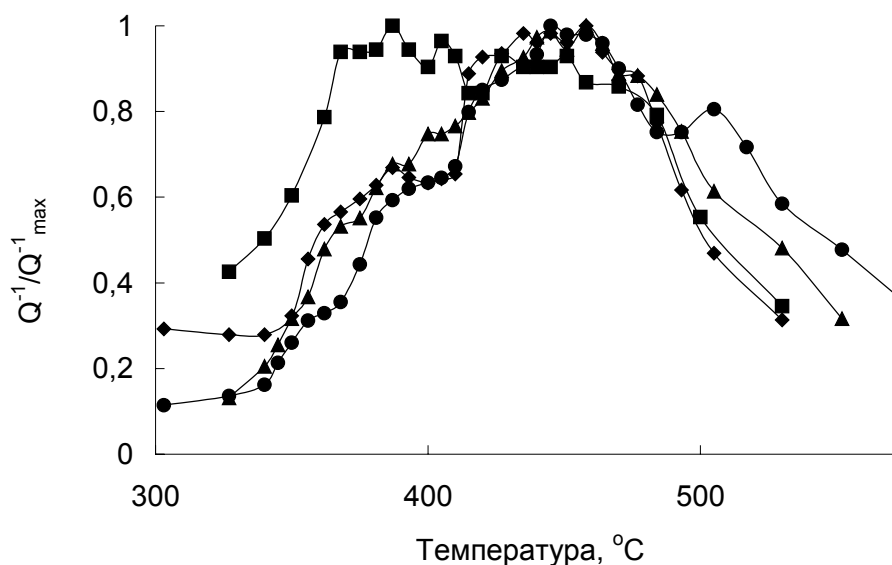


Рис. 2. Температурна залежність внутрішнього тертя сплавів Nb - 2 ат.% Hf - N ([N]:
 ■ - 0,06 ат.%, ◆ - 0,14 ат.%, ▲ - 0,21 ат.%, ● - 0,32 ат.%).

Залежність розподілу атомів азоту між позиціями різного типу від загальної концентрації азоту у сплаві, що спостерігається, можна пояснити нерівноважним станом сплавів, який формується під час гартування. Відоме [11], що розчинність азоту у сплавах ніобій-гафній значно зменшується порівняно з чистим ніобієм вже при малих концентраціях гафнію. Утворення комплексів атомів азоту з декількома атомами гафнію повинне передувати розпаду твердого розчину ніобій-гафній-азот. У досліджених нами зразках відбувся частковий розпад твердого розчину. Про це свідчать дані металографічного аналізу (наявність виділень другої фази), а також зменшення абсолютної величини максимуму внутрішнього тертя з ростом концентрації гафнію: при однакових концентраціях азоту її значення для сплавів Nb - 2 ат. % Hf - N з'являється у 3 - 4 рази нижче, ніж для сплавів ніобій-азот та ніобій-вольфрам-азот з такими ж концентраціями азоту. Висота релаксаційного піку для сплавів Nb - 2 ат. % Hf - N з високим ступенем точності пропорційна концентрації азоту (рис. 3). Це можливе лише на початковій стадії розпаду. Таким чином, можна зробити висновок, що у результаті загартування фіксується нерівноважний стан, який відповідає початку розпаду пересиченого твердого розчину.

ВИСНОВКИ

Введення вольфраму та гафнію у тверді розчини ніобій-азот призводить до появи додаткових енергетично вигідних позицій для атомів азоту, у яких енергії активації їх релаксації підвищена порівняно з позиціями у ідеальному твердому розчині.

Формування комплексів атомів проникнення з декількома атомами заміщення у потрійних твердих розчинах Nb - Hf - N може розглядатись як початкова стадія розпаду твердого розчину, що супроводжується виділенням нітриду гафнію. У пересичених твердих розчинах частка атомів азоту, що зв'язані в такі комплекси, підвищена порівняно із рівноважним розчином.

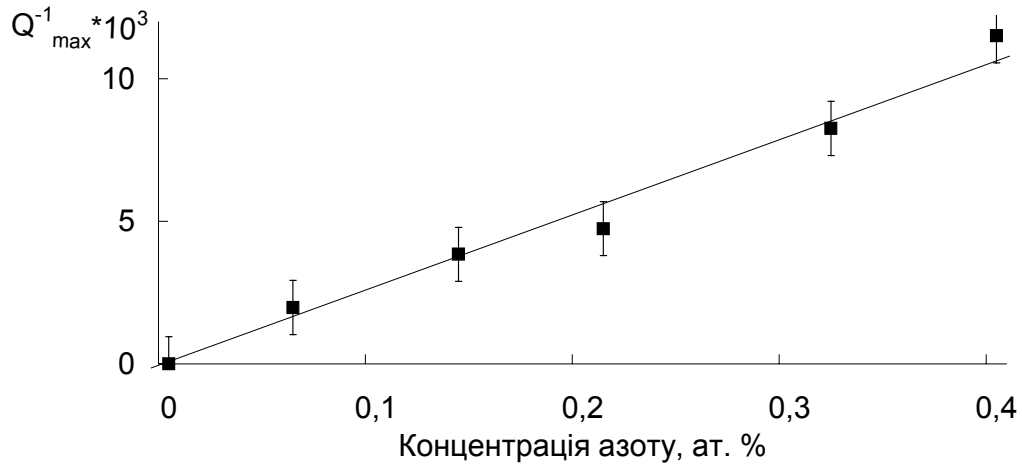


Рис. 3. Залежність висоти максимуму внутрішнього тертя у сплавах Nb – 2 ат.% Hf – N від концентрації азоту.

Автори щиро вдячні А.В.Новікову за виготовлення зразків, проведення рентгеноструктурних досліджень та участь в обговоренні результатів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Szkopiak Z.S., Smith J.T. The Internal Friction of Niobium - 1 at. % Substitutional Alloys // Journal of Physics (D), 1975.- V. 8, N 11.- P. 1273-1284.
2. Кушнарева Н.П., Сульженко В.К. Внутреннее трение и предел текучести сплавов Nb-Mo-O // Металлофизика.- 1986.- Т. 8, N 5.- С. 94-96.
3. Internal Friction Study on the Existence of the Oxygen Pairs in Interstitial Solid Solutions of Tantalum with Oxygen / Weller W., Li C.Y., Zhang J.X. et al. // Acta Metallurgica, 1981.- V. 29, N 6.- P. 1055-1064.
4. Елютин В.П., Можухин Е.И., Максимов Д.Г. Исследование распределения атомов кислорода в твердых растворах на основе ниобия // Физика металлов и металловедение.- 1974.- Т. 38, N 3.- С. 564-570.
5. Новиков А.В., Павлов Ю.А., Бахрушин В.Е. Внутреннее трение сплавов ниобий-азот и ниобий-гафний-азот // Известия вузов. Черная металлургия.- 1982.- N 11.- С. 154-155.
6. Новиков А.В., Павлов Ю.А., Бахрушин В.Е. Внутреннее трение сплавов ниобий-вольфрам-азот // Известия вузов. Черная металлургия.- 1982.- N 7.- С. 113-116.
7. Бахрушин В.Е., Новиков А.В., Павлов Ю.А. Исследование взаимодействия и диффузии примесей в сплавах на основе ниобия методом внутреннего трения // В кн. Внутреннее трение в исследованиях металлов и неорганических материалов.- М.: Наука, 1989.- С. 146 -150.
8. Исследование структуры и свойств монокристаллов ниобия высокой чистоты / Елютин А.В., Шишков В.В., Вороненко Л.И. и др. // Процессы цветной металлургии при низких температурах.- М.: Металлургия, 1983.- С. 177-181.
9. Блантер М.С. Деформационное взаимодействие растворенных атомов в металлах VI группы. // Физика металлов и металловедение.- 1985.- Т.60, N6.- С. 1096-1105.
10. Cantelli R., Szkopiak Z.C. Substitutional-Interstitial Interactions in Niobium-Titanium Alloys. An Internal Friction Study.- Applied Physics, 1976.- V. 9, N 2.- P. 153-160.
11. Taylor A., Doyle N.J. The Solute Solubility of Nitrogen in Niobium and Nb-rich Nb-Hf, Nb-Mo and Nb-W Alloys // Journal of the Less-Common Metals, 1970.- V. 13, N 4.- P. 413-430.