

ОСОБЕННОСТИ ВЫДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ ВТОРИЧНОЙ ФАЗЫ С ГПУ–РЕШЕТКОЙ В СИСТЕМЕ Co-Ni-Nb

*Д. Ерболатулы**, асп.; *М.К. Скаков**, д-р физ.-мат. наук, проф.; *А.Д. Погребняк***, д-р физ.-мат. наук, проф.; *Д.Л. Алонцева**, канд. физ.-мат. наук; *Г.У. Ерболатова**, асп.

* Восточно-Казахстанский государственный университет им. С. Аманжолова г. Усть-Каменогорск, Казахстан

** Сумский институт модификации поверхности, г. Сумы, Украина

В результате исследований, проведенных с помощью XRD - ТЕМ анализов растровой электронной микроскопии (SEM), рентгенофлуорисцентного анализа, измерения микротвердости и кривых отжига показано, что в образцах сплава 67КН5Б, прокатанного с деформацией до 90% выделяется вторичная фаза в интервале 323-1173К. Частицы фазы сферической формы выделяются на границах зерен матрицы и имеют ГПУ решетку. Выявлен характер взаимосвязи объемной доли, выделяющейся фазы, среднего размера зерен матрицы, микротвердости и температуры отжига. Обнаружена упрочняющая роль ГПУ фазы при комнатных температурах.

ВВЕДЕНИЕ

Современное производство нуждается в использовании прочных конструкционных материалов с высокими технологическими характеристиками, что требует методов обработки, дающих эффективное повышение пластических и прочностных свойств уже известных промышленных материалов. В применении к металлическим материалам особую актуальность приобретают проблема формирования структур со сверхпластическими свойствами и поиск обработок, повышающих прочностные свойства материала после сверхпластической деформации. Понимание закономерностей структурных превращений углубляет представления о физической природе явлений, происходящих в сплавах при термообработке. В этой связи исследования, направленные на изучение связи параметров микроструктуры сплавов с их механическими свойствами с целью формирования структур с высокими эксплуатационными свойствами, представляются весьма актуальными.

В качестве материала исследования выбран дисперсионно-твердеющий сплав на кобальт-никелевой основе - 67КН5Б промышленного изготовления и стандартного состава. Выбор материала исследований обоснован тем, что этот сплав используется в промышленности, в частности, для изготовления ленточных токоведущих пружин в различных реле и проявляет сверхпластические свойства при определенной скорости и температуре деформации.

Для успешного выбора термической обработки, ведущей к получению оптимальных механических свойств сплава, необходимо знание морфологии структурных и фазовых превращений в нем. Но несмотря на широкое практическое применение прецизионного сплава 67КН5Б, не все особенности структурных и фазовых превращений в нем хорошо изучены.

В работе [1] процесс распада сплава 67КН5Б при старении закаленных образцов исследовался химико- и рентгенофазовыми методами, а также методом измерения электросопротивления. Установлено, что для предварительно закаленного состояния наилучшее сочетание высоких механических свойств и низкого сопротивления имеет сплав, закаленный от 1223К и состаренный при 873К (5 ч).

Изучение процесса старения сплава 67КН5Б получило развитие в [2], где установлено, что при 873-973К на ранних стадиях распада (0,5-5 ч) наблюдается модулированная структура, состоящая из частиц γ' -фазы, выстраиваемых вдоль направления $\langle 100 \rangle$. С увеличением времени старения до 50 ч при $T \leq 973\text{K}$ вблизи границ зерен развивается прерывистый распад в виде пластинчатых ламелей γ' - фазы. С увеличением температуры до 973-1123К наблюдали качественное изменение морфологии структуры, вместо модулированной образуется видманштеттовая структура [2].

Авторами данной статьи ранее в работах [3-6] исследована сверхпластичность никель-хромового (40ХНЮ) и кобальт-никелевого (67КН5Б) сплавов, установлено влияние температуры закалки, степени прокатки на структуру и сверхпластичность сплавов, уточнены оптимальные температурно-скоростные условия сверхпластической деформации и улучшены показатели сверхпластичности указанных сплавов, изучены структурно-фазовые изменения и механизмы сверхпластической деформации.

Вместе с тем анализ литературы показывает, что до сих пор недостаточно освещены вопросы изменения структуры и свойств при отжиге прокатанного на относительно большие степени деформации сплава 67КН5Б. Интерес к сильно прокатанным сплавам вызван не только их малой изученностью, но и тем, что повышение степени прокатки образцов до 90% приводит к повышению сверхпластичности исследуемых сплавов [3, 4].

Также нами ранее [6] установлено, что в процессе прокатки сплава 67КН5Б на разные степени деформации происходит образование как ячеистых с полосчатыми образованиями структур при деформациях 50-60%, так и фрагментированных при степенях деформации 80% и выше.

В работе [5, 6] мы отмечаем, что при отжиге сплава 67КН5Б, прокатанного на 90%, в интервале температур 973-1153К выделяются частицы ГПУ-фазы по непрерывному механизму. Изучение зависимости объемной доли выделяющейся фазы и соответствующих свойств от условий термообработки представляет практический интерес в плане повышения механических свойств сплава. Хотя в работах [5, 6] обнаружено выделение ГПУ-фазы при отжиге и высокотемпературном растяжении сплава 67КН5Б, однако количественные значения химического состава данной фазы нам не известны и в литературе не обнаружены.

Учитывая все вышеизложенное, в настоящей работе ставились следующие задачи:

- изучить особенности выделения и изменения объемной доли второй фазы при отжиге холоднодеформированных образцов сплава 67КН5Б;
- установить характер зависимости размеров зерен и микротвердости матрицы от температуры отжига;
- установить концентрацию элементов в фазе с ГПУ-решеткой.

УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Закалку и отжиг образцов проводили в печах типа СУОЛ-0,4/12-М2-У4.2 в вакууме с остаточным давлением не выше 1 Па. Холодную деформацию закаленных образцов прокаткой осуществляли при комнатной температуре на прокатном стане. Измерения микротвердости образцов выполняли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке на индентор $P=100$ г (0,98Н).

Исследование тонкой структуры образцов выполняли на просвечивающих электронных микроскопах ЭМВ-100Б и JEM-100СХ. При изготовлении образцов для исследования на электронных микроскопах использовали стандартные методики электролитического утонения плоских образцов и метод струйной электрополировки с использованием электролита состава 10% хлорной кислоты и 90% ледяной уксусной кислоты. Перед струйной полировкой образцы механически шлифовали до толщины 0,2 мм, затем вырезали из них диски диаметром 3 мм, полировали их электрохимическим методом для снятия дефектного слоя и только затем проводили струйную полировку до образования отверстия.

Рентгеноструктурный анализ проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3. Съемку образцов проводили на отражение по схеме фокусировки Брэгга – Брентано в кобальтовом K_{α} -излучении. Чтобы исключить β - линии на дифрактограммах при съемке на кобальтовом излучении, использовали селективно поглощающий β - фильтр из железа.

Для определения элементного состава фаз применяли растровый электронный микроскоп JEOL JSM 5610 с микроанализатором. Исследования проводили в режиме вторичных и обратнорассеянных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ. Для изоляции частиц ГПУ фазы применяли электрохимический метод с использованием 10%-ного уксусно-хлорного электролита. При напряжениях $U=20-25$ В матрица сплава растворяется, а частицы ГПУ-фазы выпадают в анодный осадок.

Рентгенофлуоресцентный анализ химического состава образцов проводили на спектрометре СРВ-1. При этом использовали трубку с молибденовым анодом БС-1 ($U=25$ кВ, $I=30$ мкА). Энергетическое разрешение полупроводникового детектора, используемого в спектрометре, составляет 170 эВ. Время экспозиции 180 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При отжиге образцов сплава 67КН5Б с исходной фрагментированной структурой, полученной закалкой от 1423К (10 мин) и прокаткой на 90%, развитие комплексной непрерывной реакции рекристаллизации и выделения фаз протекает гораздо интенсивнее, чем после прокатки на 60%. Наличие сильного наклепа, соответствующего степени деформации $\epsilon=90\%$, сопровождается значительным снижением энергетического барьера и, следовательно, инкубационного периода зарождения стабильной фазы.

Рентгенодифракционным методом установлено, что при отжиге закаленного от 1423К (10 мин) и прокатанного на 90% сплава 67КН5Б в интервале температур 923-1173К образуется другая фаза. Данные расчета дифрактограмм прокатанного на 90% сплава 67КН5Б после отжига при 1073К (1 ч) (таблица 1) показывают, что значения межплоскостных расстояний принадлежат γ -фазе и фазе с ГПУ-решеткой.

Таблица 1 – Данные рентгенодифракционного анализа сплава 67КН5Б после отжига при 1073К (1 ч)

Пор. ном.	Экспериментальные данные			hkl	Фаза	Справочные данные из АСТМ			
	2 θ , град	d _{НКЛ} , Å	I/I ₀ , %			15-806 (Co)		15-498 (Co-Nb-Ni)	
						d _{НКЛ} , Å	I/I ₀ , %	d _{НКЛ} , Å	I/I ₀ , %
1	46,96	2,247	2	200			2,25	80	
2	50,7	2,091	14	004			2,092	40	
3	52	2,044	100	111	2,047	100			
4	53,84	1,977	8	202			1,975	100	
5	60,88	1,767	32	200	1,772	40			
6	71,54	1,531	3	204			1,532	50	
7	87,26	1,297	2	220			1,296	50	
8	91,4	1,251	43	220	1,253	25			

9	97,9	1,187	5	206	η			1,189	60
10	107,5	1,110	1	400	η			1,122	10
11	108,44	1,103	2	224	η			1,102	50
12	113,96	1,068	25	311	γ	1,069	30		
13	122,28	1,022	11	222	γ	1,023	12		

Примечание: 15-806, 15-498 – номера карточек в картотеке АСТМ

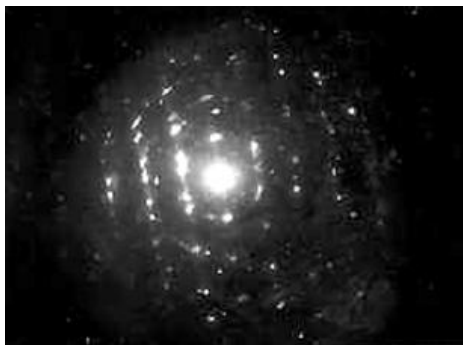
Небольшое различие в экспериментальных и справочных данных по интенсивности линий можно объяснить влиянием текстуры прокатки, которая, по-видимому, не снимается полностью последующим отжигом при 1073К (1 ч).

Действительно, экспериментальные результаты, полученные электронно-микроскопическими методами на просвечивающем (рис. 1) и растровом (рис. 2, а, б) электронных микроскопах, подтвердили данные рентгеноструктурного анализа о том, что при отжиге сплава 67КН5Б, прокатанного на 90%, выделяется стабильная ГПУ–фаза по непрерывному механизму.

Авторами установлено, что выделение дисперсных частиц ГПУ–фазы сферической формы начинается от 923К. В результате развития процессов непрерывного выделения частиц ГПУ–фазы и рекристаллизации в сплаве 67КН5Б формируется ультрадисперсная структура (рис. 1 а).



а) X25000



б)



в) X16000

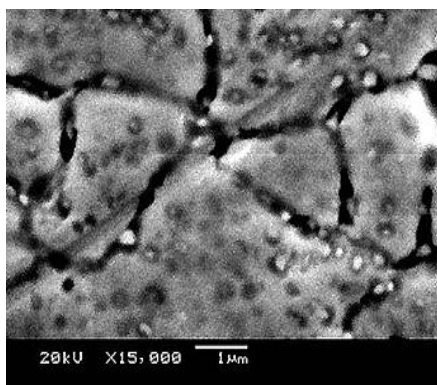
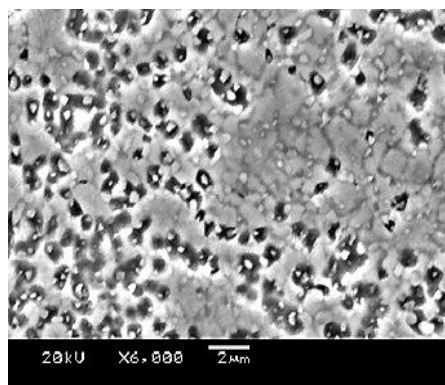


г)

Рисунок 1 –
Формирование
структуры в сплаве
67КН5Б при отжиге
прокатанных на 90%
образцов:
структура (а) и
микроэлектроннограмма
(б) сплава после отжига
при 1073К (5 мин);
структура (в) и
микроэлектроннограмма
(г) сплава после отжига
при 1073К (4 ч), ГЦК–
решетка, ось зоны [110]

Известно, что
при отжиге сплава
36НХТЮ с
фрагментированно
й структурой
частицы
избыточной γ' -
фазы выделяются
по границам
фрагментов, где
плотность
дислокаций выше
[7]. Однако
наблюдения
структуры

поверхности сплава 67КН5Б на растровом электронном микроскопе (рис. 2 а, б) позволили нам установить, что при увеличении времени отжига до 1153К (25 мин) частицы вторичной фазы при отжиге могут выделяться не только по границам зерен (рис. 2 а), но и в их объеме. В результате на начальной стадии распада в сплаве образуется матричная структура с более мелкими частицами второй фазы (рис. 2 б). Размер зерен матрицы после отжига при 1153К (25 мин) равен $\langle d \rangle = 2-3$ мкм, а размер частиц выделяющейся фазы $\langle d \rangle = 0,2-0,4$ мкм.



а)

б)

Рисунок 2 - Структура прокатанного на 90% сплава 67КН5Б после отжига при 1153К (25 мин)

При дальнейшем увеличении времени отжига до 1 ч выделившиеся ранее частицы внутри новых зерен быстро растворяются, приводя к укрупнению частиц на границах за счет притока освободившихся атомов. Процесс контролируется объемной диффузией. Через 4 часа отжига при 1073К частицы второй фазы укрупняются и формируется двухфазная микродуплексная структура с равноосными зернами (рис. 1 в). Увеличение времени отжига от 5 мин до 4 ч приводит не только к росту зерен, размер которых равен 6-8 мкм, но и к очищению объемов зерен от дислокаций, что соответственно обуславливает образование точечных рефлексов на микроэлектроннограмме (рис. 1 г). Подобная структура с некогерентными большеугловыми межфазными границами считается благоприятной для реализации эффекта сверхпластичности.

Анализ диаграммы состояния системы Co-Ni показывает, что обнаруженная ГПУ-фаза по концентрации компонентов и температуре выделения наиболее соответствует соединению $Nb_2Co_7(\chi)$, структура которого в настоящее время не расшифрована.

Следует отметить, что выделяющиеся при отжиге прокатанного на 90% сплава 67КН5Б в интервале 923-1173К частицы фазы имеют не пластинчатую форму, как в случае работ [2], а сферическую. Следовательно, степень предварительной холодной деформации влияет на морфологию распада пересыщенного твердого раствора.

В наших экспериментах по отжигу холоднодеформированных образцов, кроме ГПУ-фазы и γ -матрицы, других высокотемпературных фаз в сплаве 67КН5Б не обнаружено. В отличие от данных [2], где в процессе старения закаленного сплава 67КН5Б при 873-973К наблюдали модулированную структуру при непрерывном выделении γ' -фазы состава $(Co, Ni)_3Nb$, которая на поздних стадиях распада переходит в структуру с прерывистым типом распада, нами при исследованных температурах отжига 773-1223К в течение 10 мин выделение γ' -фазы рентгенодифракционным методом не выявлено.

Прокатка и отжиг сплава 67КН5Б, предварительно закаленного от более низкой температуры 1223К (10 мин), приводит также к формированию двухфазной микродуплексной структуры при развитии комплексной непрерывной реакции рекристаллизации и выделения вторичной фазы. Однако установлено, что при этом интервал температуры выделения ГПУ-фазы существенно расширяется и составляет 873-1213К, что больше на 90% чем после закалки от 1423К (10 мин). Этот факт показывает обоснованность снижения температуры выдержки перед закалкой сплава 67КН5Б от 1423К до 1223К, поскольку обычно при термообработке подобных гетерофазных сплавов добиваются расширения температурного интервала выделения и стабилизации вторичных фаз, которые благоприятно влияют на эксплуатационные свойства.

Рентгенодифракционным методом, а также микроструктурными исследованиями нами установлены характеры зависимости объемной доли ГПУ-фазы, а также размера зерен матрицы от температуры отжига. Заметное выделение фазы, как уже говорилось выше, начинается при 873К и при дальнейшем повышении температуры объемная доля увеличивается, достигая максимального значения при 1073-1123К (рис. 3 а). Выше температуры 1123К происходит обратное растворение частиц фазы в матрице и соответственно уменьшение её объемной доли, что приводит к интенсивному росту зерен матрицы (рис. 3 б).

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что выделяемые при отжиге прокатанного на 90% сплава 67КН5Б частицы ГПУ-фазы препятствуют росту зерен матрицы и тем самым в широком интервале температур стабилизируют микроструктуру.

Из графика зависимости микротвердости сплава от температуры отжига (рис. 4) видно, что при 973-1023К происходит уменьшение значения микротвердости. Мы предполагаем, что это связано с началом рекристаллизационных процессов и снятием наклепа, вызванного предварительной прокаткой.

Рисунок 3 - Кривые зависимости объемной доли фазы с ГПУ-решеткой (а) и размера зерен γ -матрицы (б) сплава 67КН5Б от температуры отжига (время отжига - 30 минут, предварительная обработка - закалка от 1223К (10 мин) и прокатка на 90%)

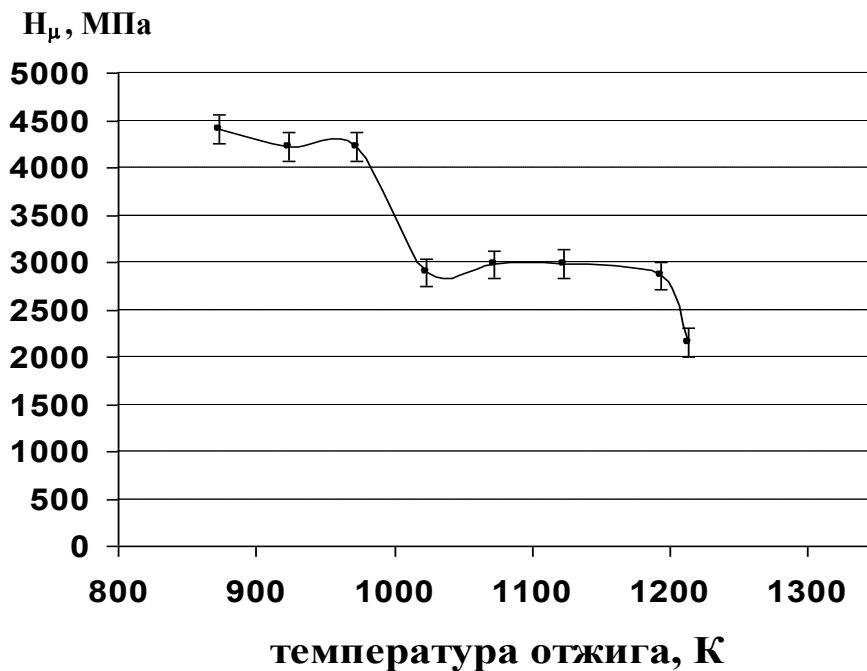


Рисунок 4 - Зависимость микротвердости сплава 67КН5Б от температуры отжига, проведенного после закалки от 1223К (10 мин) и прокатки на 90%

Почти прямолинейный участок на графике (рис. 4), наблюдаемый при дальнейшем повышении температуры, по-видимому, объясняется выделением и ростом частиц ГПУ-фазы, которые стабилизируют

структуру матрицы и твердость сплава на определенном уровне. Выше 1193-1213К происходит резкое снижение микротвердости, которое можно объяснить обратным растворением частиц фазы в матрице и переходом сплава в однофазное состояние. Значит, выделяемые при отжиге прокатанного на 90% сплава 67КН5Б частицы ГПУ-фазы не только стабилизируют микроструктуру, но и способствуют поддержанию значений микротвердости на определенном уровне.

Для установления среднего химического состава ГПУ-фазы и для изучения изменения концентрации элементов в матрице при ее распаде были проведены рентгеновские анализы образцов. Исследования химического состава образцов сплава 67КН5Б проведены после обработки: закалка от 1223К, прокатка на 90% и отжиг при 1153К (25 мин), поскольку именно после такой обработки наблюдаются повышенные свойства сверхпластичности и достаточное количество ГПУ-фазы.

После электрохимического травления отожженных при 1153К (25 мин) образцов сплава 67КН5Б концентрация кобальта незначительно уменьшается, а количество ниобия, наоборот, увеличивается по сравнению с полированным образцом (таблица 2). Как видно из дифрактограммы, снятой от реплики с изолированными частицами анодного осадка, все линии принадлежат ГПУ-фазе (рис. 5).

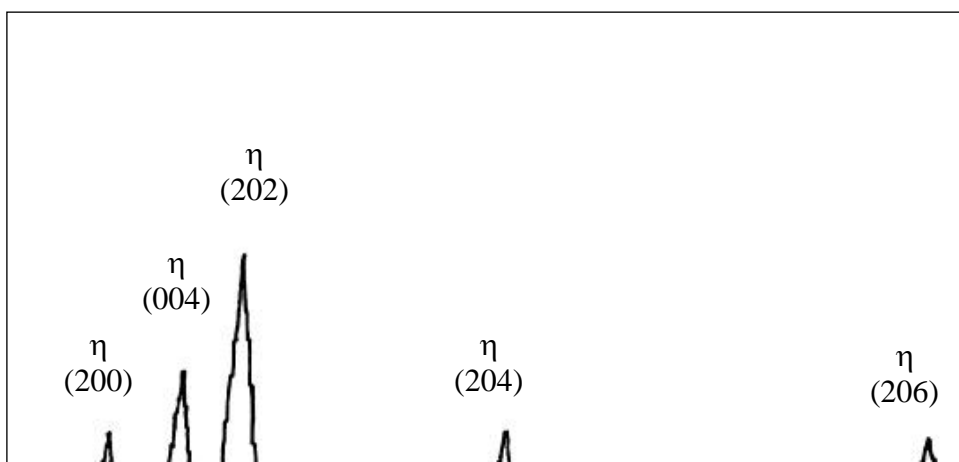


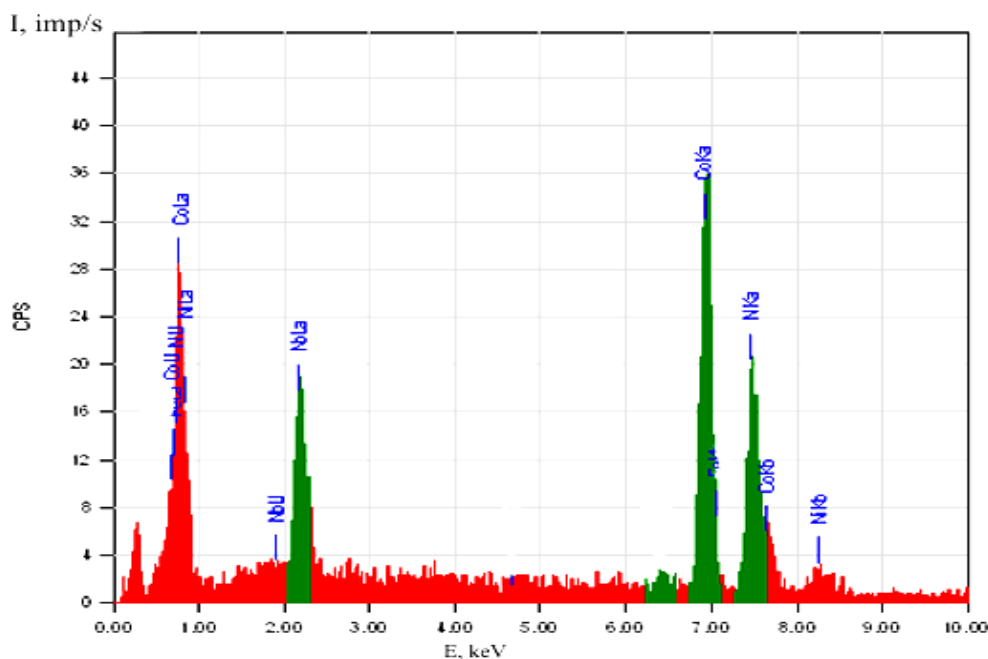
Рисунок 5 - Фрагмент дифрактограммы от реплики с частицами ГПУ-фазы, выделенными электрохимическим методом из сплава 67КН5Б

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа химического состава частиц ГПУ-фазы, закрепленных на реплике, показаны в таблице 2. Видно, что они существенно отличаются от матрицы пониженной концентрации кобальта и большим содержанием ниобия, концентрация которого достигает 17%.

Таблица 2 – Данные о химическом составе образцов сплава 67КН5Б, полученные на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном спектрометре

Пор. ном.	Наименование проб и их обработка	Содержание в процентах (по массе)			
		Mn	Co	Ni	Nb
1	Образец 67КН5Б после обработки: закалка от 1223К, прокатка на 90% и отжиг 1153К (25 мин) после полировки, после травления	<0,5			
		<0,5	67,8±0,9 67,0±0,9	28,5±0,95 28,7±0,96	3,2±0,8 3,8±0,81
2	Частицы ГПУ-фазы на угольной реплике		53,3±0,95	29,9±0,98	16,8±0,85

Анализ химического состава микроучастков сплава 67КН5Б, проведенный на растровом электронном микроскопе с микроанализатором (рис. 6), показывает хорошее совпадение с данными рентгенофлуоресцентного анализа (таблица 3).



a

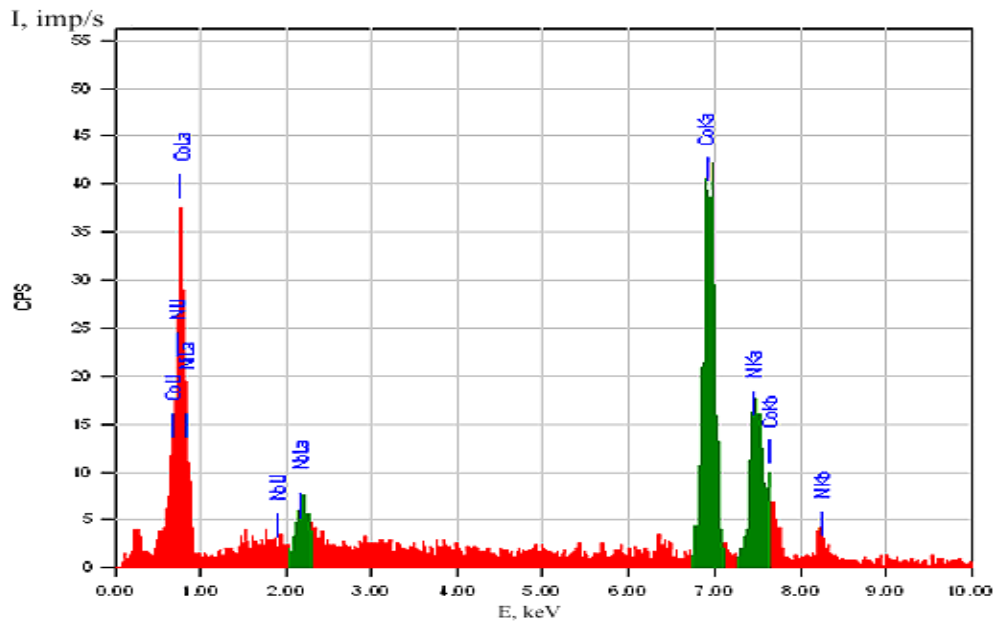


Рисунок 6 –
Рентгеновские
спектры сплава
67KH5B, снятые с
помощью
микроанализатора:
а – от матрицы;
б – от частицы
второй фазы

Таблица 3 – Данные о химическом составе образцов сплава 67КН5Б, полученные на растровом электронном микроскопе с рентгеновским микроанализатором JEOL JSM-5610

Наименование проб и их обработка	Содержание в процентах)			
	Mn	Co	Ni	Nb
1. разец 67КН5Б после обработки: закалка от 1223К, прокатка на 90% и отжиг при 1153К (25 мин) 1.1 от матрицы 1.2 от ГПУ–фазы	- -	65,0±0,66 54,0±0,61	29,9±0,8 30,2±0,8	5,1±0,6 15,8± 0,6

Следовательно, фаза с ГПУ–решеткой состоит по массе из 52-55% Co, 29-31% Ni и 15-18% Nb.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ
Таким образом, в

ходе проведенных исследований сплава 67КН5Б, прокатанного на 90%, установлено, что при отжиге выделяется вторичная фаза в интервале 923-1173К. Частицы фазы сферической формы выделяются на границах зерен матрицы и имеют ГПУ–решетку. Впервые определен химический состав данной фазы. Показано, что закалка от более низкой температуры 1223К приводит при дальнейшей прокатке и отжиге к расширению температурного интервала выделения ГПУ-фазы, что не только стабилизирует микроструктуру сплава, но и способствует поддержанию значений микротвердости на определенном уровне, благоприятно влияя на его эксплуатационные свойства. Установлены характеры взаимосвязи объемной доли выделяющейся фазы, среднего размера зерен матрицы, микротвердости и температуры отжига. Выявлена упрочняющая роль ГПУ–фазы при комнатных температурах.

SUMMARY

As a result of XRD and TEM analyses, scanning electron microscopy (SEM), X-ray fluorescence analysis, measurements of microhardness and annealing curves, it was shown that a secondary phase was formed in samples of 67N35 alloy, which were rolled with 90% deformation level within 323 to 1173K temperature range. Spherical particles were formed at matrix grain boundaries and had face-centered-close-packed lattice. Relation of bulk fraction of the produced phase to average matrix grain dimension, microhardness and annealing temperature was found. It was also found that the face-centered-close-packed lattice played a role of hardening factor under room temperatures.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисова А.К., Горюшкина Н.М. Свойства токоведущего пружинного сплава 67КН5Б в зависимости от степени деформации и термической обработки // МиТОМ. – 1972. - №11. - С.19-23.
2. Коротаяев А.Д., Назаров Ю.К., Тербило Г.И., Щербаков В.А. Электронно-микроскопическое исследование старения сплава 67КН5Б // В кн.: Новые методы упрочнения и обработки металлов/ Под ред. Л.И. Тушинского.–Новосибирск, 1980. –С.71-79.
3. Ерболатулы Д., Алонцева Д.Л., Скаков М.К. Исследование сверхпластичности кобальт-никелевого сплава // Вестник КазНУ им. Аль-Фараби. – 2004. - №1(16). - С.70-75.
4. Ерболатулы Д., Алонцева Д.Л., Скаков М.К. Влияние структурных превращений на сверхпластические и прочностные свойства аустенитных никель-хромовых и кобальт-никелевых сплавов // Вестник КарГУ. Серия Физика. - 2004. - №2 (34). – С.18-21.
5. Ерболатулы Д., Скаков М.К., Гребнева В.С., Алонцева Д.Л., Тусупжанов АЕ. Эволюция структуры и механизмы сверхпластической деформации сплавов на Ni-Cr и Co-Ni основах // Вестник КазНУ. Серия физическая. – 2005. - №1(19). – С. 77-82.
6. Ерболатулы Д., Ерболатова Г.У., Скаков М.К. Влияние отжига на структуру холоднодеформированных никель-хромовых и кобальт-никелевых сплавов // Сборник статей Международной науч.-практ. конф. «Аманжоловские чтения-2005». - Усть-Каменогорск, 2005. – С.34-40.
7. Суховаров В.Ф. Прерывистое выделение фаз в сплавах. – Новосибирск: Наука, 1983. -164 с.

Поступила в редакцию 10 ноября 2005 г.