

УДК 669.245.018.044:620.193.53

ПРО ВЗАЄМОДІЮ МІКРОЛЕГУВАЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ З МЕЖАМИ ПОДІЛУ ЗЕРЕН ВИСОКОЧИСТИХ НІКЕЛЮ ТА ЗАЛІЗА

- Ольшанецький В. Ю. д-р техн. наук, професор, завідувач кафедри «Фізичне матеріалознавство» Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, e-mail: olshan@zpu.edu.ua;
- Степанова Л. П. канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри «Фізичне матеріалознавство» Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, e-mail: stepanova@zpu.edu.ua;
- Кононенко Ю. І. старший викладач кафедри «Фізичне матеріалознавство» Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, e-mail: juliakon7335@gmail.com;
- Скребцов А. А. канд. техн. наук, доцент кафедри механіки Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, e-mail: nic_tz@ukr.net

Мета роботи. Доведення дійсності ефекту відтиснення деяких мікродомішок з внутрішніх меж зерен в їхні внутрішні об'єми з причин чисто термодинамічних уявлень.

Методи дослідження. Вихідними даними були спеціально обрані хімічні склади модельних сплавів на основі високочистих нікелю та заліза, мікролегованих ітрієм, лантаном, цирконієм та ренієм. Вибір нікелю та заліза як основи досліджуваних сплавів обумовлений тим, що вони є базовими для численної групи промислових сплавів (жароміцних нікелевих матеріалів і широкого спектру сталей різного призначення).

Визначення параметрів ґраток нікелю та заліза проводили із застосуванням удосконаленого дифрактометра типу ДРОН-1 в мідному (нікелеві сплави) і залізному (залізні сплави) рентгенівських випромінюваннях з монохроматизацією дифрагованих променів. Параметри ґраток визначали з використанням ліній $(420)_\alpha$ та $(220)_\alpha$ відповідно для нікелевих і залізних сплавів.

Отримані результати. Мігруючі межі зерен в нікелі та залізі при рекристалізації утримують домішкові атоми та ще і частково «вимітають» їх з об'єму зерен. Потовщення примежових зон (тобто їх «розрихлення») запобігає можливості пересичення меж поділу мікролегувальними домішками.

Встановлено ефект суттєвого відтиснення деяких мікролегувальних елементів (цирконію та ренію) вглиб зерен матричних фаз (нікель та залізо).

З'ясовано, що найбільш ефективно впливають на характеристики міцності досліджених металевих матеріалів такі мікролегувальні елементи, як лантан (церій) та ітрій.

Наукова новизна. Побудовані графіки зміни хімічного складу мікролегованих базових розчинів (нікелю та заліза) при збереженні тонкої будови меж зерен. У випадку їх розрихлення цей ефект відтиснення зникає.

Практична цінність. Оскільки ефект мікролегування (як показано в наведених роботах) суттєво впливає на міцнісні характеристики матеріалів, результати дослідження показали, які з обраних мікролегувальних елементів діють в цьому напрямку найбільш ефективно.

Ключові слова: нікель, залізо, мікролегувальні елементи, ітрій, лантан, цирконій, реній, параметри ґраток, межі зерен.

Вступ

Параметр ґратки металу-розчинника є чутливим індикатором локальних порушень в закономірному розташуванні атомів основи і повинен завжди змінюватися відповідно до кількості, а також величини і знаку розмірного фактору розчинених атомів. При цьому не останню роль відіграє і взаємодія атомів домішки з дефектами ґратки, зокрема, з різними за характером межами зерен, що нерідко слугують місцями найбільш переважного розміщення «чужорідних» атомів в процесі їх сегрегаційного розподілу.

При цьому треба зважувати на те, що внутрішні межі поділу можуть мати різноманітну будову, починаючи з перехідної ґратки та ґраток, які в своїй основі

мають різного типу острівки узгодженої та неузгодженої будови (острівкова модель Мотта, дислокаційні накопичення Лі, модель Кронберга-Вільсона). Виходячи з термодинамічних уявлень, можна передбачити, що в цих ділянках внутрішньої будови може відбуватися перерозподіл легувальних домішок, при якому деякі з них можуть відтискуватися всередину зерен, а інші посідатимуть їх місця за допомогою вакансійних механізмів. Оскільки ці питання висвітлені в літературі недостатньо переконливо, в цій статті чисто експериментальним шляхом доведено, що така припущена можливість є достатньо реальною, про що свідчать наведені нижче в основному тексті статті експериментальні достатньо надійні результати, оскільки вони були неодноразово перевірені.

Методика та матеріали

Як металеві основи використовували високочистий нікель та особливо чисте залізо із різнотипними мікролегувальними елементами (Y, La, Zr і Re, табл. 1 [1]).

З метою встановлення параметрів ґраток мікролегованих сплавів на основі високочистих нікелю та заліза використовували прецизійний метод зворотної зйомки в рентгенівських променях за допомогою об'єктивного дифрактометра в мідному (при дослідженні сплавів на нікелевій основі) та залізному (сплави на основі заліза) випромінюваннях з монохроматизацією дифрагованих променів. Визначення вказаних параметрів здійснювали з використанням ліній $(420)_\alpha$ і $(220)_\alpha$ відповідно для нікелевих і залізних сплавів. Похибка такого визначення не перевищувала $\Delta a = 5 \cdot 10^{-14}$ м.

Таблиця 1 – Хімічний склад (за розрахунком) бінарних модельних сплавів на основі карбонільного нікелю (100–111) і карбонільного особливо чистого заліза (200–218)

Індекс сплаву	Вміст добавки	
	$\times 10^4$, ат. частка	% (мас.)
100	–	–
101	0,8 Y	0,012
102	2,0 Y	0,030
103	6,0 Y	0,091
104	0,4 Zr	0,006
105	0,8 Zr	0,012
106	2,0 Zr	0,031
107	30,0 Zr	0,468
108	0,4 Re	0,013
109	0,8 Re	0,025
110	2,0 Re	0,063
111	60,0 Re	1,880
200	–	–
201	0,4 Y	0,006
202	0,8 Y	0,013
203	2,0 Y	0,032
204	6,0 Y	0,095
205	0,4 Ce	0,010
206	0,8 Ce	0,020
207	2,0 Ce	0,050
208	6,0 Ce	0,051
209	0,4 La	0,010
210	0,8 La	0,020
211	2,0 La	0,049
212	6,0 La	0,149
213	0,4 Zr	0,006
214	0,8 Zr	0,013
215	30,0 Zr	0,490
216	0,4 Re	0,013
217	0,8 Re	0,027
218	60,0 Re	1,968

Оцінювали [2, 3] зміни параметрів в залежності від середньої величини зерна, яка змінювалась в процесі рекристалізаційного відпалу (на стадії збиральної

рекристалізації) при температурі 550 °С для нікелевих сплавів і 620 °С для сплавів на основі заліза. Відпал проводили із зупинками для визначення розмірів зерен (за співвідношенням $a = 3/S_v$) і здійснення подальшої рентгенівської зйомки. Перші оцінки параметрів ґратки, за рідкісним виключенням, відповідали початку стадії збирального росту зерен.

Викладення основного матеріалу та аналіз отриманих результатів

Раніше було показано [4], що введення 0,1% (мас.) будь-якого з елементів групи лантану в електролітичний нікель приводить до збільшення параметра ґратки при рості зерен, і це безпосередньо пов'язано з відтисненням надлишку сегрегованих атомів домішкової мікродобавки углиб зерен (через зменшення місткості міжкристалітичних перехідних зон). Однак існування принципової можливості утворення за цих умов субмікроділенів другої фази (при досягненні гранично допустимої чи навіть більш високої атомної «граничної концентрації» елемента-адсорбата) або у випадку реалізації процесу «розрихлення» межі, яке пов'язане із певним переукладанням атомів в об'ємі перехідної ґратки (що веде до збільшення кількості активних центрів адсорбції на межі поділу), вимагає більшої уваги до цього питання, а отже, і більш глибокого аналізу всього причинно-наслідкового ланцюжка, який визначає характер і інтенсивність зміни параметра ґратки об'ємної частини системи.

З цією метою було поставлено серію експериментів, де були використані більш чисті металеві основи (високочистий нікель і особливо чисте залізо) та широкий спектр різнотипних мікролегувальних елементів (Y, La, Zr і Re).

На рис. 1 представлені дані щодо зміни параметрів ґратки нікелю, мікролегованого Y, Zr і Re, в залежності від розміру зерна, який змінювався в процесі ізотермічного відпалу.

Для сплавів на основі заліза вказані лише початкові значення параметрів (суцільні лінії на рис. 2) і їх кінцеві значення (пунктирні лінії), отримані після тривалої температурної витримки зразків.

Перші добавки важкорозчинних ітрію та лантану в нікель і залізо дещо збільшують параметри їхніх кристалічних ґраток (рис. 2 і 3), що є наслідком слабкої ентропійної розчинності цих мікролегувальних елементів в матричному металі.

Збільшення вмісту будь-якого з них за $1 \cdot 10^{-4}$ ат. частки практично вже не приводить до подальшого зростання параметра ґратки (внаслідок досягнення майже повного насичення матриці домішкою). Приблизно таким же чином діє і цирконій. Проте, йому відповідає більш висока концентрація насичення як в нікелі, так і залізі.

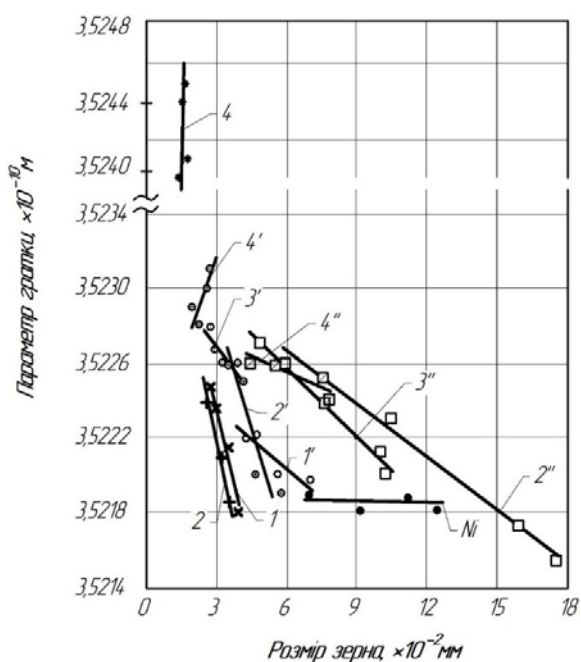


Рис. 1. Зміна параметра ґратки чистого і мікролегованого нікелю на початку перерозподілу легувальних елементів (відпал при 550 °С):

1 – Ni + $0,4 \cdot 10^{-4}$ ат. частки ренію; 2 – Ni + $0,8 \cdot 10^{-4}$ ат. частки ренію; 4 – Ni + $60,0 \cdot 10^{-4}$ ат. частки ренію; 1' – Ni + $0,4 \cdot 10^{-4}$ ат. частки цирконію; 2' – Ni + $0,8 \cdot 10^{-4}$ ат. частки цирконію; 3' – Ni + $2,0 \cdot 10^{-4}$ ат. частки цирконію; 4' – Ni + $30,0 \cdot 10^{-4}$ ат. частки цирконію; 2'' – Ni + $0,8 \cdot 10^{-4}$ ат. частки ітрію; 3'' – Ni + $2,0 \cdot 10^{-4}$ ат. частки ітрію; 4'' – Ni + $30,0 \cdot 10^{-4}$ ат. частки ітрію

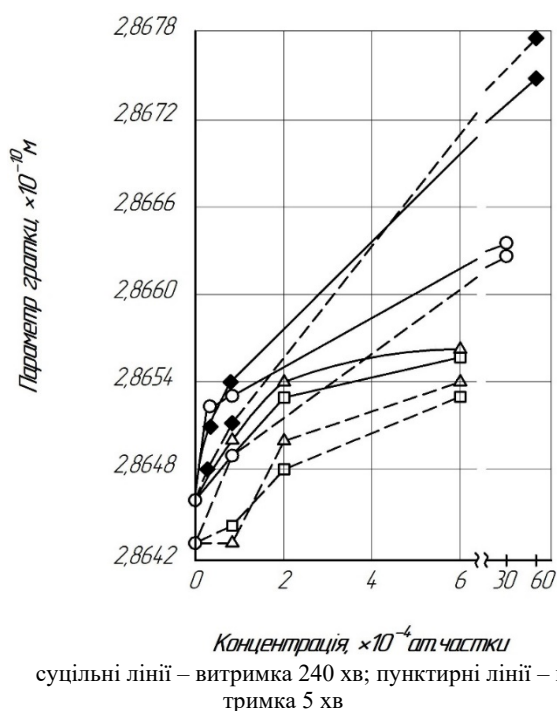


Рис. 2. Концентраційні залежності параметра ґратки заліза із добавками ітрію (Δ), лантану (\square), цирконію (\circ) і ренію (\blacklozenge) (відпал при 620 °С)

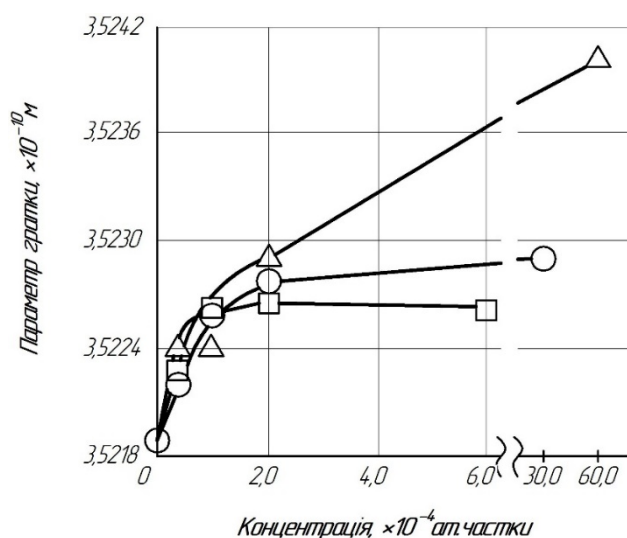


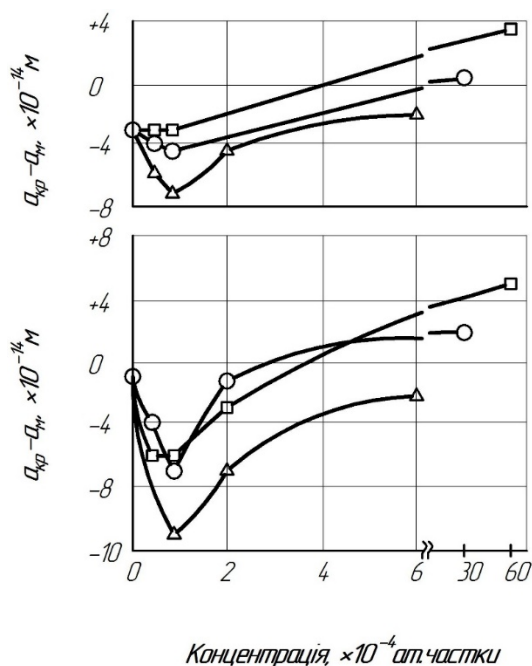
Рис. 3. Концентраційні залежності параметра ґратки нікелю із добавками ітрію (\square), цирконію (\circ) і ренію (Δ) (відпал при 550 °С)

Параметри ґраток нікелю і заліза зі збільшенням вмісту ренію змінюються практично лінійно з додатнім кутовим коефіцієнтом (рис. 2 і 3), що свідчить про повну розчинність добавок ренію в базових металах (в усьому інтервалі вибраних нами концентрацій).

В процесі росту рекристалізованих зерен величина параметра ґратки зменшується для початкових концентрацій добавок, що вводяться, практично у всіх системах (за винятком системи Fe-Re), що чітко фіксує характер кривих на рис.4. Спостережуване зниження є найбільш значним у випадку критичних концентрацій ітрію в нікелі і лантану в залізі, тобто таких концентрацій, які забезпечують повне насичення міжзеренних і внутрішньозеренних меж поділу. З цього виходить, що мігруючі міжзеренні межі не тільки утримують захоплені ними в процесі свого формування домішкові атоми (внаслідок чисто пружної або комбінованої з урахуванням ще і хімічної взаємодії), але і частково «вимітають» їх з об'єму зерен, збільшуючи тим самим загальний вміст домішки в граничній фазі. Можливість пересичення меж поділу в таких випадках, очевидно, усувається через ефект «розрихлення», що приводить до потовщення примезових зон. При цьому завдяки досягненню піка зерномежової енергії, спостерігається аномально висока швидкість росту в металі, який мікролегований критичною добавкою ітрію (лантану).

Оскільки експерименти показали, що досягнутий рівень зерномежової енергії не змінюється в процесі подальшого росту зерен, то це зайвий раз свідчить на користь концепції постійного розрихлення меж при безперервному зменшенні їхньої загальної площі (загальна ємність меж в таких умовах по суті залишається стабілізованою на певному рівні). Якщо б це не відбувалося, то в процесі міграції меж мало б місце відтиснення з них в об'єм матриці частини сегрегованих атомів, яке супроводжувалося би збільшенням параметру

її ґратки, або утворювалися б субмікроеділення другої фази, які приводять до зниження зерномежової енергії, а це в експериментах не спостерігалось.



Δ – сплави із добавкою ітрію; \circ – цирконію; \square – ренію

Рис. 4 – Зміна параметра ґратки мікролегованого заліза (верхній графік) і нікелю (нижня група кривих) в процесі росту зерен

Таким чином, приведені дані дозволяють стверджувати, що, окрім розрихлення меж матричної фази завдяки певному мікролегуванню (наприклад, при введенні мікродобавок лантану до заліза), не виключена можливість і більш частого проявлення цього ефекту в процесі росту зерен (як загальної тенденції).

Деяке зниження параметру ґратки нікелю з розчиненими у ньому атомами ренію (в області малих концентрацій) можна пояснити вже ефектом «донасичення» меж, який пов'язаний з чисто гіббсовою (хімічною) адсорбцією.

Зі зростанням концентрації ітрію та лантану відбувається уповільнення темпу росту зерен; відповідно цьому спостерігається і менш виражене зниження параметрів обох типів ґраток (тут вже певним чином починає позначатися вплив присутніх із самого початку в будь-якій з бінарних систем субмікроеділень надлишкової фази і достатньо висока насиченість меж атомами домішки).

І тільки у випадку великих концентрацій ренію та цирконію параметр ґратки нікелю (заліза) в процесі росту зерен збільшується, що свідкує вже про дійне відтиснення в твердий розчин частини домішкових атомів з міжзеренних меж внаслідок зменшення їхньої сумарної ємності (у відсутності ефекту розрихлення).

Таким чином, розглядаючи питання взаємодії мікродобавок з межами зерен в ракурсі їхнього впливу на зміну міжатомних відстаней в ґратці розчинника, необхідно враховувати не тільки співвідношення розмірів атомів домішки та металу-основи, але й концентрацію, яка необхідна для насичення міжзеренних меж. Домішкові атоми будуть притягуватися межею в результаті пружної або хімічної взаємодії впритул до досягнення стану її повного насичення домішкою з урахуванням припустимого рівня розрихлення. Оскільки перевищення досягнутої «граничної концентрації» ($C_T = 1$) термодинамічно не вигідно (хоча принципово і можливе завдяки зайняттю домішковими атомами менш придатних (в енергетичному сенсі) вузлових позицій в граничному шарі), надлишок атомів буде за можливістю відтискуватися з меж до внутрішніх об'ємів зерен матриці.

Висновки

1. Досліджено низку мікролегованих систем на основі високочистих нікелю та заліза і з'ясовано ефект мікролегування на кінцеві властивості та службові характеристики обраних металевих матеріалів.

2. Показано, що найбільш ефективно впливають на характеристики міцності обраних металевих матеріалів такі мікролегувальні елементи, як лантан (церій) та ітрій. ці елементи найбільш потужно впливають на енергетику меж зерен, що і визначає суттєве підвищення ефекту зміцнення обраних матеріалів.

3. Що стосується інших елементів, а саме цирконію та ренію, то вони при малих кількостях відтискуються всередину зерен, а при більших концентраціях приводять до ефекту розрихлення, що зменшує позитивний ефект від мікролегування.

Список літератури

1. Дурягіна З. А. Структурно-енергетичний стан внутрішніх та зовнішніх меж поділу у металевих системах (монографія) / Дурягіна З. А., Ольшанецкий В. Ю., Кононенко Ю. І. – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2013. – 456 с.

2. Степанова Л. П. Влияние примесных атомов на параметр решетки и энергию границ в никеле / Степанова Л. П., Ольшанецкий В. Е. – К. : Институт металлофизики АН УССР, 1978. – С. 15–16. (Препринт // Физика процессов залечивания макро- и микродефектов в кристаллах ; ИМФ 78.9).

3. Степанова Л. П. О поведении примесных атомов иттрия, рения и циркония в никеле при миграции межзеренных границ / Степанова Л. П., Ольшанецкий В. Е. // Новые конструкционные стали и сплавы и методы их обработки для повышения надежности и долговечности изделий : Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. – Запорожье, 1980. – 22 с.

4. Архаров В. И. Об изменениях параметра решетки поликристаллических твердых растворов в связи с межкристаллитной внутренней адсорбцией / Архаров В. И., Скорняков Н. Н. // Труды ИФМ УФАН СССР. – 1945. – Вып. 16. – 75 с.

5. Люкке К. Теория движения границ зерен / Люкке К., Штюве Г. П. // Возврат и рекристаллизация металлов. – М. : Металлургия, 1966. – С. 157–194.

6. Грабский М. В. Структура границ зерен в металлах. – М. : Металлургия, 1972. – 159 с.

7. Ольшанецкий В. Ю. Розробка наукових принципів керування межових зон у металевих системах з метою поліпшення їх властивостей та службових характеристик : дис. доктора техн. наук : 05.16.01 / Ольшанецкий Вадим Юхимович. – Дніпропетровськ, 1993. – 382 с.

Одержано 12.10.2022

ON THE INTERACTION OF ALLOYING ELEMENTS WITH GRAIN BOUNDARIES OF HIGH-PURITY NICKEL AND IRON

Ol'shanetskii V.	Dr. Sc., Professor, Head of the Department of Physical Material Science, National University "Zaporizhzhia Polytechnic", Zaporizhzhia, Ukraine, e-mail: olshan@zp.edu.ua;
Stepanova L.	Candidate of technical Sciences, Associate Professor of the Department of Physical Materials Science, National University "Zaporizhzhia Polytechnic", Zaporizhzhia, Ukraine, e-mail: stepanova@zp.edu.ua;
Kononenko Yu.	Senior lecturer of the Department of Physical Materials Science of National University "Zaporizhzhia Polytechnic", Zaporizhzhia, Ukraine, e-mail: juliakon7335@gmail.com;
Skrebtsov A.	Candidate of technical Sciences, Associate Professor of the Department of Mechanics of the National University "Zaporizhzhia Polytechnic", Zaporizhzhia, Ukraine, e-mail : nic_tz@ukr.net

Purpose. Proof of the reality of the effect of displacement of some microadditives from the internal boundaries of the grains into their internal volumes for reasons of purely thermodynamic concepts.

Research methods. The initial data were specially selected chemical compositions of model alloys based on high-purity nickel and iron, which are microalloyed with yttrium, lanthanum, zirconium and rhenium. The choice of nickel and iron as the basis for the alloys under study is due to the fact that they are the base for a large group of industrial alloys (heat-resistant nickel materials and a wide range of steels for various purposes).

The lattice parameters of nickel and iron were determined using an improved DRON-1 type diffractometer in copper (nickel alloys) and iron (iron alloys) X-ray radiation with monochromatization of diffracted beams. The lattice parameters were determined, respectively, using the $(420)_\alpha$ and $(220)_\alpha$ lines, respectively, for nickel and iron alloys.

Results. During recrystallization, migrating grain boundaries in nickel and iron retain impurity atoms and still partially "sweep" them out of the grain volume. The thickening of the boundary zones (that is, their "loosening") prevents the possibility of supersaturation of the interfaces with microalloying impurities.

The effect of significant displacement of some microalloying elements (zirconium and rhenium) deep into the grains of the matrix phases (nickel and iron) has been established.

It has been found that such microalloying elements as lanthanum (cerium) and yttrium have the most effective influence on the strength characteristics of the studied metallic materials.

Scientific novelty. Graphs of changes in the chemical composition of microalloyed basic solutions (nickel and iron) are plotted while maintaining the fine structure of grain boundaries. If they are loosened, this crowding out effect disappears.

Practical value. Since the effect of microalloying (as shown in the presented works) significantly affects the strength characteristics of materials, the results of the study showed which of the selected microalloying elements act most effectively in this direction.

Key words: iron, microalloying elements, yttrium, lanthanum, zirconium, rhenium, lattice parameters, grain boundaries.