

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. Г. В. КАРПЕНКО

На правах рукописи

ВАСИЛЬКИВ Орест Владимирович

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МАГНИТНЫЕ И
ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ
И ЖЕЛЕЗА В АТМОСФЕРЕ ВОДОРОДА

Специальность 05.02.01 - Материаловедение в
напряженности (промышленность)

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Львов - 1992

Ав 25.542

Работа выполнена в Физико-механическом институте им. Г. В. Карпенко АН Украины.

Научный руководитель - член-корреспондент АН Украины, доктор технических наук, профессор Похмурский В. И.

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор ПРОХОРЕНКО В. Я., кандидат химических наук, зав. лаб. ЯРТЫСЬ В. Д.

Ведущее предприятие - Днепропетровский металлургический институт.

Защита диссертации состоится "20" мая 1992 г. в 15 часов на заседании Специализированного совета К. 016.42.01 по присуждению ученой степени кандидата технических наук в Физико-механическом институте им. Г. В. Карпенко АН Украины (290601, Львов, ГСП, ул. Научная, 5).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физико-механического института им. Г. В. Карпенко АН Украины.

Автореферат разослан "9" апреля 1992 г.

Ученый секретарь
Специализированного совета *Степанюк* М. М. Стадник

ЛНБ України ім. В. Стефаніка



00816117 (0)

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН УРСР

Актуальность работы. При разработке новых информационно-измерительных систем, приборов вычислительной техники и электроакустических преобразователей важное значение приобретает создание новых магнитных материалов и технологий обработки уже имеющихся сплавов с целью получения оптимального сочетания магнитных свойств и заданного уровня механических характеристик. Интенсивное развитие работ по проблеме "Водород в металлах" выдвинуло новое направление - создание водородных технологий управления физико-механическими свойствами конструкционных материалов, используя закономерности влияния водорода на существующие в них фазовые превращения. Однако особенности изменения магнитных свойств в системе металл - водород с этой точки зрения не учитывались. В проведенных ранее исследованиях (В.И. Пухмурский, В.В. Федоров) установлено, что при наводороживании ферромагнетиков изменяется как величина самопроизвольной намагниченности, так и ее температурный ход, что позволяет улучшить магнитные характеристики путем соответствующего подбора условий термической обработки в газообразном водороде. Кроме того, магнитные материалы, используемые в современной технике, в большинстве случаев представляют собой бинарные или тройные сплавы, близкие по составу компонентов к стехиометрическому для упорядоченных атомных сверхструктур, что открывает дополнительные возможности их обработки, используя ускорение диффузионных процессов в системе металл - водород. Поэтому важное значение приобретает установление взаимосвязи между изменением параметров магнитного (температура Кюри, величина эффективного обменного взаимодействия) и атомного упорядочения (температура Курнакова, степень атомного порядка) в упорядочивающихся ферромагнитных сплавах. Проведение подобных исследований является актуальным при выборе материалов для оборудования управляемого термоядерного синтеза, магнитопроводов в гидравлической, газоразрядных приборах и т.п.

Диссертационная работа направлена на выполнение постановления КНТ №25 от 23.02.89 г. (программа "Создание, развитие

производства и обеспечение народного хозяйства новыми конструкционными и функциональными материалами"), программы № по атомной энергии "Исследование и создание конструкционных материалов для реакторов термоядерного синтеза" и постановления Президиума АН СССР и Коллегии МЧМ СССР от 20.02.86 г. №470/122 (задание 9.1 "Исследование физики поверхностных явлений и методов воздействия на состояние поверхности с целью направленного изменения свойств металлических материалов").

Цель работы - установление закономерностей влияния водорода на параметры атомного и магнитного упорядочения в сплавах на основе железа и никеля и разработка методов управления их магнитными и прочностными свойствами. Достижение указанной цели предусматривало решение следующих задач:

1. Разработка методических подходов и аппаратуры для исследования изменения магнитных свойств в системе металл - водород.

2. Изучение особенностей атомного и магнитного упорядочения в сплавах системы $Fe - Ni$.

3. Исследование влияния водорода на критические параметры атомного и магнитного упорядочения (температуры Кюри и Курнакова, степень порядка) при формировании сверхструктур $L1_0$, $L1_2$, $B2$, $D1_a$ и $D0_{22}$ в сплавах систем $Fe - Ni$, $Fe - Co$ и $Ni - Mo$.

4. Изучение влияния водорода на магнитные и прочностные свойства сплавов системы $Ni - Fe$.

5. Исследование особенностей ближнего атомного упорядочения в сложнелегированных сплавах на основе Ni и Fe .

6. Разработка рекомендаций по водородной технологии термической обработки исследуемых сплавов и их опытно-промышленного применения.

Научная новизна. Впервые установлено, что для всех ферромагнетиков с ГЦК-структурой отношение изменения энергии активации процесса проникания водорода к энергии эффективного обменного взаимодействия является постоянной величиной. Показано, что наличие внедренного водорода ускоряет процесс образования упорядоченных атомных сверхструктур в сплавах систем $Fe - Ni$,

Fe - Co и *Ni - Mo* , увеличивая степень атомного порядка в 1,5-2 раза при неизменной температуре Курнакова. На основании полученных результатов впервые проведен расчет энергии упорядочения и энергии межатомного взаимодействия в системе "упорядочивающийся сплав - водород", позволивший установить антиферромагнитный характер взаимодействия атомов H с атомами компонентов сплава. Установлено, что термическая обработка в водороде приводит к упрочнению сплавов системы *Fe - Ni* , уменьшению их магнитной индукции и повышению магнитострикции вследствие увеличения объемного содержания упорядоченной фазы.

Практическая ценность. Разработаны методические подходы к изучению влияния водорода на процессы атомного и магнитного упорядочения в ферромагнитных сплавах. Установлены температурные и временные интервалы максимального изменения прочностных и магнитных свойств в наводороженных сплавах на основе железа и никеля, в результате чего предложены рекомендации по их термической обработке, позволяющие до 40% повысить магнитострикцию (сплав K50T2), на 20% предел прочности (сплав H18) и снизить более чем на порядок коэрцитивную силу (сплав 79HM) при сокращении времени технологического процесса.

Полученные в работе закономерности и эффекты внедрены в промышленность с суммарным экономическим эффектом 110 тыс. руб. в год.

Автор защищает. Методические разработки в области исследования магнитных свойств систем "упорядочивающийся ферромагнитный сплав - водород".

Экспериментально установленные закономерности и эффекты, обусловленные влиянием водорода на формирование атомного и магнитного порядка в сплавах на основе железа и никеля.

Теоретические расчеты изменения энергий атомного и магнитного упорядочения, а также межатомного взаимодействия в наводороженных бинарных сплавах замещения.

Рекомендации по водородной технологии термической обработки прецизионных магнитных сплавов, повышающей их высокотемпературную прочность, магнитострикции и снижающей коэрцитивную

силу.

Апробация. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на XII, XIII и XIV конференциях молодых ученых ФМИ им. Г.В. Карпенко АН УССР (Львов, 1985, 1987, 1989 гг.), IV Всесоюзном семинаре "Водород в металлах" (Москва, 1984 г.), 2 конференции молодых ученых и специалистов "Проблемы повышения качества материалов, приборов и оборудования" (Львов, 1986 г.), VI Всесоюзной школе по проблемам атомноводородной энергетики и технологии (Свердловск, 1989 г.) и нашли отражение в 8 публикациях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных выводов и приложения. Работа содержит стр. машинописного текста, включая рисунка, таблиц и перечень литературы из наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приведен литературный обзор о структуре и свойствах упорядочивающихся сплавов и рассмотрены особенности процессов образования дальнего и ближнего атомного порядка в присутствии примеси внедрения. Проанализированы особенности влияния магнитного порядка на физико-механические свойства ферромагнитных сплавов. Показана целесообразность привлечения методов водородопроницаемости и электропроводности для изучения процессов формирования магнитного и атомного порядка в сплавах переходных металлов. Сделан обзор существующих в настоящее время водородных технологий управления свойствами конструкционных материалов, на основании чего сформулированы цель и задачи работы.

Во второй главе описаны оборудование и методики исследования электропроводности, водородопроницаемости и магнитных свойств, использованные при изучении особенностей взаимодействия магнитных сплавов с водородом.

Для измерения электросопротивления применяли установку высокочастотной широкополосной резистометрии с автоматическим ком-

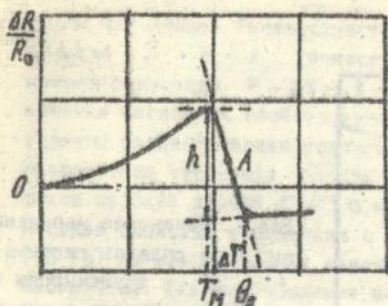


Рис. I. Температурная зависимость электросопротивления ферромагнетиков переменному току высокой частоты

пенсатором переменного тока, позволяющую вести непрерывную запись изменения электросопротивления от температуры и времени проведения эксперимента. При использовании частот звукового диапазона на зависимостях $\bar{R} = f(T)$ в ферромагнетиках появляется аномалия - максимум электросопротивления (рис. I), причиной возникновения которого является магнитное поле (результат протекания по образцу измерительного тока), приводящее при нагреве к возрастанию магнитной проницаемости μ_a вблизи точки Кюри (эффект Гопкинсона). Для количественного учета особенностей аномалии нами выбраны следующие параметры:

1. Относительная высота максимума аномалии h , пропорциональная средней поверхностной магнитной проницаемости последующего материала.

2. Температура ферромагнитного превращения θ_2 , определяющаяся как точка пересечения касательной, проведенной на участке наиболее резкого спада электросопротивления, и экстраполированной из парамагнитной области зависимости $\Delta R / R_0 = f(T)$.

3. Разность температур Кюри и максимума аномалии T_M , характеризующая структурную однородность исследуемого материала.

Водородопроницаемость P и коэффициент диффузии D водорода измеряли методом Дайнеса-Баррера на объеметрической установке, оборудованной автоматизированным компенсационным манометром.

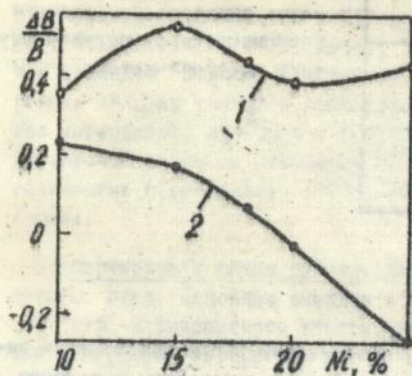


Рис. 2. Изменение магнитной индукции сплавов системы Fe - Ni в зависимости от содержания никеля в вакууме (1) и водороде (2).

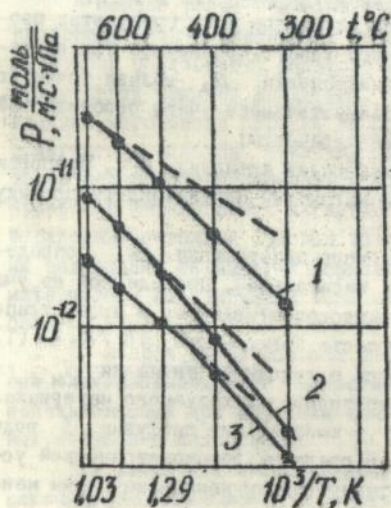


Рис. 3. Политермы водородопроницаемости сплавов H50 (1), 75HM (2) и 79HM (3)

метром Мак-Леода. Растворимость водорода S рассчитывали по формуле $S = P / A$. Точность определения диффузионных параметров водорода: P - 4%, A - 12%, S - 26%. Для изучения изменения магнитных свойств исследуемых сплавов в водороде изготовлены баллистическая установка, пондеромоторный анизометр и разработана установка для измерения магнитострикции ферромагнетиков на базе лазера МП-75 и микроинтерферометра Линника. Прочностные свойства определяли с помощью установки ИМАШ Ала-Тоо (20-75) на микрообразцах сечением $3 \times 1 \text{ мм}^2$ и длиной рабочей части 9 мм. Для установления корреляции между фазово-структурным состоянием исследуемых материалов и их свойствами измеряли модуль Юнга, плотность, термо-ЭДС, а также проводили рентгеноструктурный и металлографический анализ. Во всех экспериментах применяли водород диффузионной очистки, давление которого составляло 10^5 Па.

В третьей главе изложены результаты исследования влияния водорода на магнитные свойства сплавов системы $Fe - Ni$ с содержанием никеля 10, 15, 19, 20, 25, 30, 36, 50, 70, 80, 91, 97 мас.%, являющихся основой при создании прецизионных магнитных сплавов и мартенситностареющих сталей. При этом обнаружено, что экстремальные изменения электросопротивления, магнитной проницаемости, термо-ЭДС и магнитной индукции (рис. 2) имеют место в области концентраций до 30% Ni и объясняются полиморфным $\alpha \rightarrow \beta$ превращением и атомным упорядочением по типу $L1_2$, а также различием в окклюдированной способности Ni и Fe к водороду. С увеличением содержания никеля растворенный водород способствует повышению поверхностной магнитной проницаемости и снижению температуры Кюри исследуемых сплавов, что объясняется антиферромагнитным характером взаимодействия атомов H с атомами компонентов. Установлено уменьшение критической температуры прямого и обратного $\alpha \rightarrow \beta$ превращения, что указывает, на наш взгляд, на стабилизацию аустенита растворенным водородом.

Поскольку термоциклирование в области температур $\alpha \rightarrow \beta$ перехода существенно влияет на механические свойства сплавов системы $Fe - Ni$, были проведены исследования их кратковременной прочности после термообработки в аргоне и водороде, которые

таблица I

Т, К	Режим испытания		Механические свойства		
	Среда	К-во циклов	σ_2	$\sigma_{0,2}$	δ
		473 973 К	МПа	МПа	%
293	аргон	-	890	749	4,8
	аргон	15	893	704	6,3
	водород	15	933	697	5,6
873	аргон	-	146	84	23,3
	аргон	15	159	128	22,3
	водород	15	202	176	24,3
	водород	100	149	85	28,4

показали повышение пределов прочности и текучести при практически неизменной пластичности наводороженных образцов (например, сплав Ni3, табл. I). При этом увеличение количества термоциклов в водороде приводит к разупрочнению исследуемого материала. Превалирующая роль атомного упорядочения на упрочнение сплавов системы Fe - Ni с концентрацией Ni до 30% подтверждена металлографическим анализом и измерением модуля Юнга в сплавах Fe - Ni, легированных алюминием. Следовательно, меняя условия термобработки в водороде, можно управлять физико-механическими свойствами железоникелевых сплавов в нужном направлении.

С целью изучения кинетики магнитного упорядочения в системе Fe - Ni проведены исследования диффузионных параметров водорода в сплавах системы Fe - Ni с ЦК-структурой. Появляющийся при этом излом на соответствующих зависимостях, например, водород-проницаемости (рис. 3), позволяет определить изменение энергии активации процесса $\Delta\theta = \theta_{\text{пар.}} - \theta_{\text{фер.}}$ при переходе через точку Кюри. Математическая обработка литературных и полученных нами результатов показала, что параметр $\Delta\theta$ является важной характеристикой ферромагнитного металла и может быть использован для изучения его исходной электронной структуры, поскольку величина отношения эффективной обменной энергии ($A_{\text{эф.}} = k \cdot \theta_c$, где k

постоянная Больцмана, θ_0 - температура Кюри) к разности $\Delta \theta$ соответствующего процесса (проницаемость, диффузия, растворимость) для всех исследованных сплавов одинакова. Таким образом, измерив высокотемпературные диффузионные параметры водорода и определив величину $A_{\text{эф}}$ по температуре Кюри, можно определить изменение энергии активации диффузии водорода с понижением температуры, не прибегая к непосредственным измерениям.

Исследование кинетики атомного упорядочения в сплавах системы $Fe - Ni$ показало, что растворенный водород интенсифицирует процесс формирования сверхструктур, повышая степень дальнего атомного порядка. Аналогичные данные получены для системы $Fe - Co$ и парамагнитных сплавов системы $Ni - Mo$. Однако, наиболее важный результат - это неизменность температуры Курнакова в системе "упорядочивающийся сплав - водород". Согласно модели парного взаимодействия атомов, развитой в работах Смирнова и Кривоглаза, введение в бинарный сплав примеси внедрения не влияет на энергию взаимодействия и силы связи между атомами компонентов - изменяется лишь конфигурационная составляющая свободной энергии и увеличивается температура Курнакова

$$T_c = T_K + \frac{1+3T_0}{K} \cdot \frac{F_{ABC}^2}{W} \cdot C_c \quad (1)$$

где параметр T_0 зависит только от состава сплава, C_c - концентрация примеси, $F_{ABC} = V_{AC} - V_{BC}$ - энергия связи атомов внедрения с атомами на узлах. Определив зависимость температуры упорядочения от концентраций примеси, можно определить энергию упорядочения

$$W = - \frac{K T_K}{C_A(1-C_A)(1+T_0)} \quad (2)$$

и энергию межатомного взаимодействия

$$F_{ABC}^2 = \frac{K(T_c - T_K) \cdot |W|}{C_c(1+3T_0)} \quad (3)$$

В случае внедренного водорода неизменность T_K приводит к ра-

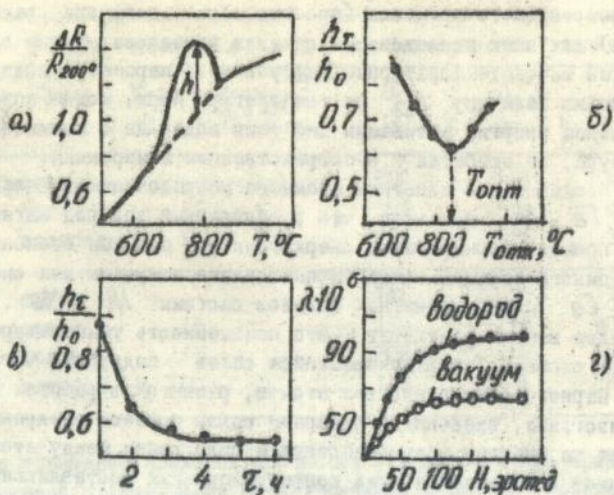


Рис. 4. Выбор технологических параметров термической обработки сплава K50Fe2 в водороде (а, б, в) и изменение его константы магнитострикции при намагничивании (г)

венству нуля параметра F_{ABC} и, как следствие, развенству потенциалов взаимодействия атомов Fe и Ni с водородом. Полученный результат еще раз подтверждает антиферромагнитный характер взаимодействия в системе $Me - H$, что необходимо должно проявиться в изменении магнитных свойств, связанных с намагниченностью, например, магнитострикции и коэрцитивной силе.

С целью определения возможностей создания водородных технологий управления вышеуказанными магнитными характеристиками в четвертой главе приведены результаты исследования влияния водорода на магнитное и атомное упорядочение в прецизионных магнитных сплавах K50Fe2 и 79НМ.

Исследование кинетики образования упорядоченной сверхструктуры $FeCo$ в сплаве K50Fe2 показало, что путем термообработки в водороде можно изменить объемную доли упорядоченной фазы и, как

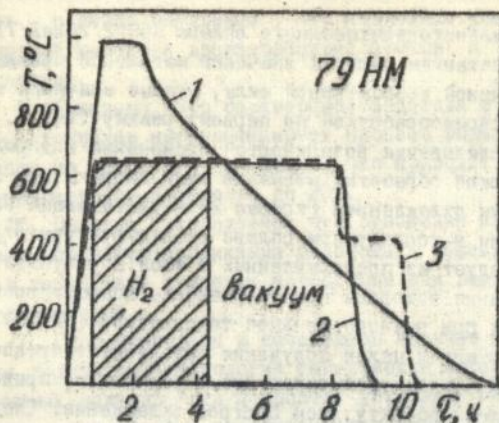


Рис. 5. Выбор режима термической обработки изделий из сплава 79HM

следствие, магнитные свойства. Исходя из пропорциональности высоты аномалии электросопротивления (рис. 4а) константе магнито-стрикции, нами определена критическая температура (рис. 4б), время обработки (рис. 4в) и скорость охлаждения, которые позволили до 40% изменить магнито-стрикцию сплава К50Ф2, что подтверждено ее непосредственными измерениями (рис. 4г). Обобщение полученных результатов позволило предложить водородную технологию оптимальной обработки изделий из сплава К50Ф2, состоящую в следующем:

- отжиг в среде водорода давлением 10^5 Па при температуре 1100-1120 К;
- время отжига не менее 4 ч;
- медленное охлаждение (40-50 град/ч) до температуры 873 К и быстрое охлаждение (1000-1500 град/ч) от температуры 873 К до комнатной.

Таблица 2

Режим обработки	Исходный образец	№ 1	№ 2	№ 3
H_c , эрстед	0,9	0,025	0,03	0,12

В отличие от магнитоотрицательного сплава K50#2 сплав 79НМ характеризуется сочетанием высоких значений магнитной проницаемости и малой величины коэрцитивной силы, нужные значения которых достигаются термообработкой по первому режиму (рис. 5, кривая 1). С целью исследования возможности применения водородной технологии термической обработки металлов нами выработаны два режима — со скоростным охлаждением (кривая 2) и учитывающий возможность образования в исследуемом сплаве сверхструктуры Ni_3Fe (кривая 3). Как следует из представленных в табл. 2 результатов, в случае использования водорода нужное значение коэрцитивной силы H_0 достигается при намного меньшей температуре (923 К). При этом инициирующий отжиг с целью получения выделений упорядоченной фазы ($T = 723$ К, 2 ч), увеличивая время обработки, приводит к значительно меньшему эффекту, чем быстрое охлаждение. Следовательно, используя явление ускорения диффузионных процессов в наводороженных металлах, можно значительно повысить производительность процесса термической обработки при значительном сокращении его продолжительности.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методические подходы к изучению влияния водорода на атомное упорядочение магнитных сплавов, которые базируются на исследовании водородопроницаемости и комплекса электрофизических свойств.
2. Разработаны и изготовлены установки для измерения магнитной индукции, намагниченности и магнитоотрицательности в процессе наводороживания ферромагнитных металлов и сплавов.
3. Впервые установлено, что в изменении прочностных свойств сплавов системы $Fe - Ni$, в которых сосуществуют $\alpha - \beta$ превращение и атомное упорядочение, в процессе термообработки в водородной среде имеет место две стадии. На первой из них преобладает упорядочение материала за счет образования олижного атомного порядка, на второй все изменения прочностных свойств обусловлены водородным пластифицированием при полиморфном $\alpha - \beta$ превращении.

4. Впервые проведен расчет энергии упорядочения и энергии межатомного взаимодействия в системе "бинарный ферромагнитный сплав - примесь внедрения", что позволило установить антиферромагнитный характер взаимодействия атомов Н с атомами компонентов сплава.

5. Показано, что растворение водорода в сплавах системы никель - молибден интенсифицирует процесс формирования атомного порядка по типу $D1_a$ и $D0_{22}$, что приводит к увеличению высокотемпературной прочности до 20%.

6. Впервые установлено, что отношение изменения энергии активации процесса проникания водорода к эффективной обменной энергии в точке Кюри является постоянным для всех ферромагнетиков с ГЦК-структурой.

7. Сформулированы и обоснованы научные предпосылки для создания водородных технологий термической обработки прецизионных магнитных сплавов, что позволяет управлять их магнитострикцией, коэрцитивной силой и высокотемпературной прочностью.

8. Результаты исследования кинетики атомного упорядочения и его влияния на магнитные свойства сплавов на основе железа и никеля внедрены в промышленность с суммарным экономическим эффектом 110 тыс. руб. в год.

ПУБЛИКАЦИИ ПО МАТЕРИАЛАМ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

1. Василькив О.В. Изменение физических свойств сплавов системы $Fe - Ni$ в области обратного мартенситного превращения // Материалы XII конф. мол. ученых ФМИ АН УССР. Секция ФХМ.- С. 43-45.

2. Соколовский О.Р., Василькив О.В., Бачинский Ю.Г. Диффузионные параметры водорода в сталях ЭП-838 и З16SS // Там же.- С. 89-92.

3. Влияние примеси внедрения на физические свойства сплава НМР 15-10 / П.Н.Антоневич, Ю.Г.Бачинский, О.В.Василькив, Ю.Д.Никифоров // Там же.- С. 85-88.

4. Соколовский О.Р., Василькив О.В., Бачинский Ю.Г. Влияние легирования скандием на электрофизические свойства стали ЭП-838 // |

проблемы повышения качества материалов, приборов и оборудования: Материалы 2 конф. мол. ученых и специалистов. Секция ФХММ. - С. 42-45. Деп. в ВИНИТИ 19.04.86, № 2833.

5. Изменение физических свойств сплавов на основе никеля и железа под влиянием термообработки в водороде / О.В.Василькив, А.Г.Медвидь, Ю.Г.Бачинский, В.В.Федоров // Взаимодействие водорода с металлами: Тез. докл. VI Всесоюз. школы по проблемам водородной энергетики и технологии. Свердловск, 1989. - С. 35-36.

6. Медведь А.И., Горбач В.Г., Василькив О.В. Физико-механические свойства высокопрочных сталей в мартенситно-аустенитном состоянии // Металлофизика. - 1987. - №3. - С.125-126.

7. Бачинский Ю.Г., Василькив О.В., Никифоров Ю.Д. Влияние ближнего атомного упорядочения на физико-механические свойства сплавов ВХ-4А, ЖК-61, ЖК-62 в атмосфере водорода // Материалы XIY конф. мол. ученых ФМИ АН УССР. Секция ФХММ. - С. II-17. - Деп. в ВИНИТИ 06.04.90, № 1890-В90.

8. Василькив О.В. Влияние водорода на критическую температуру атомного упорядочения в сплавах системы железо - никель // Там же. - С. 13-22.

Підписано до друку 19.02.1992 р. Формат бумаги 60x84 1/16.
Печатных листов 1. Бумага писчая белая. Печать офсетная рото-
принтная. Заказ 244. Тираж 100.

Тернополь, ул. Над Ставом, 10. Областное управление статистики.
Отдел оперативной полиграфии.

466985

AB 25.542

4

~~25~~