

## ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ И ЗЕРЕННОЙ СТРУКТУРЫ НА ХАРАКТЕР УПРОЧНЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НИКЕЛЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

В.О. Абрамов, А.Н. Белоконов, А.З. Гусейнов, М.С. Муллакаев,  
А.В. Ширков

*На основании сопоставления твердорастворного упрочнения сплавов никеля с переходными металлами и оже-спектров компонентов сплава показано, что особенности электронной структуры легирующего элемента могут оказывать существенное влияние на формирование прочностных свойств материала.*

В ряде работ /1, 2/ было показано, что при легировании никеля и его интерметаллидов переходными металлами наблюдается заметное твердорастворное упрочнение. Величина эффекта была настолько большой, что ее не удастся описать в рамках существующих теорий. В /1/ было сделано предположение, что наблюдаемое явление связано со значительным переносом заряда, происходящим в этих сплавах. Однако ни экспериментального, ни теоретического обоснования это предположение не получило. В связи с тем, что вопросы, связанные с твердорастворным упрочнением Ni и его интерметаллидов, до сих пор не имеют однозначного толкования, в настоящей работе была поставлена цель оценить влияние как химической природы легирующего элемента, так и особенностей зеренной структуры сплава на характер упрочнения твердых растворов Ni.

Сплавы никеля, легированного 1-8 ат.% Zr, Nb, Mo, Ti, V, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, выплавлялись в вакуумной индукционной печи. Для сплавов Ni-Zr концентрация легирующего элемента не превышала 1 ат.%. Слитки проковывались на пруток диаметром 15 мм в температурном интервале 1200–1350 К со степенью деформации 95 %. Прутки подвергались рекристаллизационному отжигу при температуре 800–1100 °С в течение 1-5 час.

Механические свойства сплавов определялись по результатам кратковременных испытаний на растяжение, а также измерений микротвердости образцов. Измерение микротвердости проводилось на приборе ПМТ-3. Нагрузка на индентор составляла 25-100 г. Механические испытания проводились на машине "ИНСТРОН".

Особенности электронной структуры изучались методом оже-электронной спектроскопии. Спектры снимались на установке LAS-2200. Непосредственно перед записью спектров поверхность образцов очищали травлением ионами аргона. При интерпретации полученных результатов был использован подход, развитый в работах /3, 4/ и позволяющий исследовать перенос заряда на

атомах переходных металлов. При исследовании влияния особенностей электронной структуры легирующего элемента на характер твердорастворного упрочнения подбирались режимы термообработки, обеспечивающие близость реальной структуры образцов, содержащих различные добавки. Время и температура рекристаллизации для каждого сплава выбирались таким образом, чтобы получить в образцах размер зерна 100-150 мкм (рис. 1) и плотность дислокаций  $10^8 \text{ см}^{-2}$ .

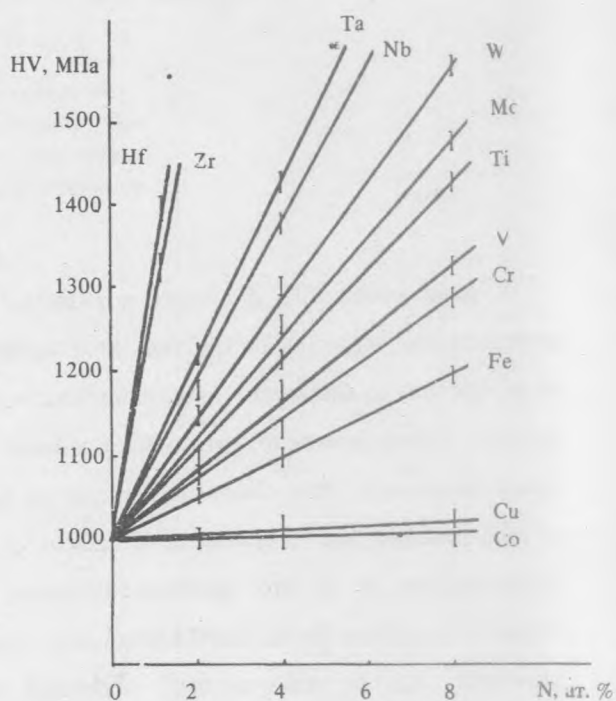
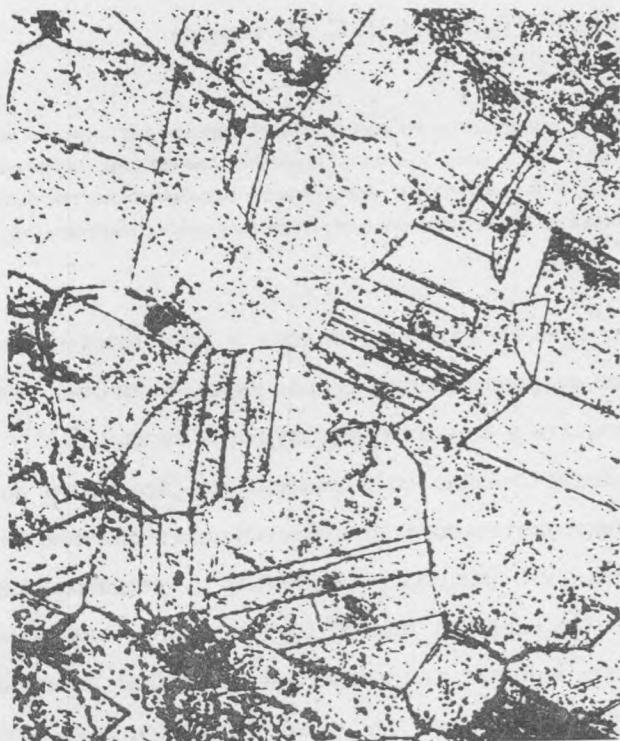


Рис. 1. Микроструктура сплава Ni — 5 ат. % Mo (увеличение 250).

Рис. 2. Зависимость твердости HV от содержания легирующего элемента N в твердом растворе на основе никеля.

Значения прочностных характеристик линейно зависели от концентраций легирующих элементов (рис. 2). Наименьшая степень упрочнения наблюдалась при введении в никель Cu и Co, стоящих рядом с ним в периодической системе элементов. Наиболее значительное изменение свойств наблюдалось при использовании в качестве легирующих элементов металлов, стоящих в начале периодов, количество d-электронов в которых невелико. Наблюдался последовательный рост прочностных параметров по мере приближения к началу периодов. Степень упрочнения при использовании 4d-элементов (Zr, Nb, Mo) была выше, чем при введении 3d-элементов (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu). Модуль Юнга при легировании никеля изменялся незначительно: как показано в [1], при легировании никеля переходными металлами в количестве до 8 ат. % его изменения не превышали 5 % (в случае Mn он уменьшался на 10 %). Следует отметить, что была выявлена корреляция между степенью твердорастворного упрочнения и размерами атома легирующего элемента. С увеличением размера атома степень упрочнения возрастала. Однако из

сопоставления характера упрочнения, наблюдаемого при легировании переходными металлами и элементами 3, 4 групп, в /1/ делается вывод о невозможности интерпретировать полученные результаты в рамках распространенных в настоящее время представлений. Такие теории основаны на учете как различия размеров атомов, приводящего к параупругому взаимодействию, так и различия модулей упругости, которое обуславливает появление диаупругого взаимодействия. При таком подходе не принимается во внимание характер химической связи между атомами растворенного вещества и растворителя, не учитывается, что заряженное ядро дислокации может взаимодействовать с дополнительным зарядом, возникающим вблизи легирующего элемента.

Между тем, анализ электронной структуры никелевых сплавов выявил изменение формы линий оже-спектров никеля при его легировании. Поскольку величина эффекта была невелика, нами рассматривались только линии LVV и LMV, обладающие высокой интенсивностью. Измерения, проведенные на сплавах, содержащих 8 ат.% легирующего элемента, показали, что наиболее сильные изменения отношения интенсивностей линий имеют место при введении атомов Nb, Mo и Ti. Это отношение постепенно уменьшается для сплавов, содержащих V и Cr, и для сплава с Fe становится практически идентичным наблюдаемому у чистого никеля (2,36):

| Элемент         | Nb   | Mo   | Ti   | V    | Cr   | Fe   |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|
| I (LVV)/I (LMV) | 2,50 | 2,47 | 2,45 | 2,42 | 2,40 | 2,36 |

Для систем, содержащих Co, Cu и Zn, эта величина не может быть определена вследствие наложения спектров матрицы и легирующего элемента. Соответствующие отношения для сплава, легированного цирконием, не определялись вследствие малой его растворимости в никеле. Анализ показал, что в сплавах также происходит сильная деформация оже-спектров вводимых элементов. Наиболее заметно она проявляется у Zr, Nb, Mo и Ti. Так, для спектров Ti наблюдается изменение интенсивности и формы линий LMV с энергией 418 эВ и LMN с энергией 387 эВ, в результате чего их отношение I (LMV)/I (LMM) изменяется от значения 1,37 в чистом металле до 1,02 в сплаве.

Эти изменения в спектрах указывают на то, что при введении в качестве легирующего элемента Ti происходит значительный перенос заряда с атомов легирующего элемента на атомы металла-матрицы. Расчеты, проведенные для этой системы в работе /5/, дают величину переноса заряда  $\Delta q = 0,82$  эл.

Приведенные выше данные спектроскопических исследований как по никелю, так и по легирующим элементам однозначно свидетельствуют о том, что наблюдается корреляция между изменением электронной плотности на атомах вводимых металлов и степенью упрочнения

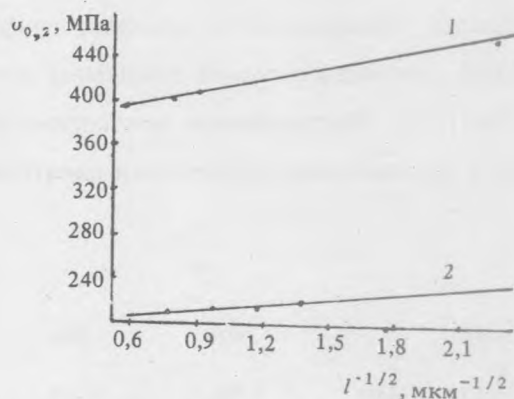
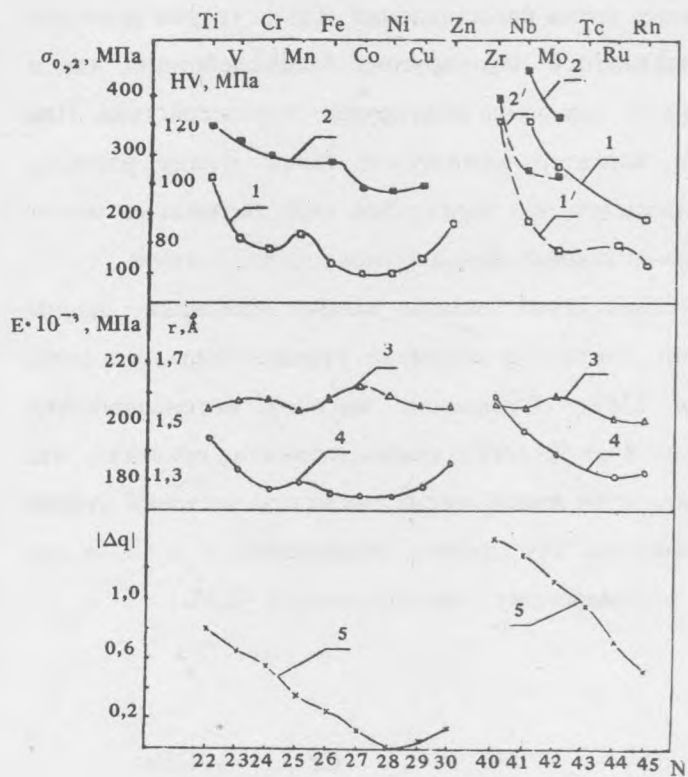


Рис. 3. Влияние легирования на предел текучести (1), твердость (2), модуль Юнга (3) и степень переноса заряда (5) в сплавах на основе никеля. Сплошные линии относятся к сплавам, легированным 4 ат.%, пунктирные — 1 ат.%. Кривая 4 — значения атомных радиусов легирующих элементов.

Рис. 4. Зависимость предела текучести  $\sigma_{0,2}$  твердых растворов никеля, легированных 5 ат.% Mo (1) и Cu (2), от размера зерна.

материала. На рис. 3 приведены прочностные характеристики, периоды кристаллической решетки и данные по переносу заряда, рассчитанные в работе /5/. Анализ полученных зависимостей также указывает на существование корреляций между свойствами твердого раствора, переносом заряда и периодом кристаллической решетки. Таким образом, прямое сопоставление данных не дает возможности разделить вклады, вносимые в наблюдаемое упрочнение этими двумя факторами. Для более подробного анализа роли изменений электронной структуры в упрочнении никелевых сплавов нами было проведено сравнение изменений, происходящих в спектрах никеля при введении в него переходных металлов и Sn. Этот элемент имеет атомный радиус 1,58 Å по Гольдшмиту, что превышает соответствующую величину у всех исследованных переходных металлов. Согласно /1/, введение этого элемента в никель вызывает параупругое и диаупругое взаимодействие дислокаций,

исходя из теорий /6, 7, 8/, должно приводить к существенно более высокому упрочнению. Однако этого не происходит, степень упрочнения в этом случае меньше, чем при введении в сплав Zr и Nb, и близка к наблюдаемой при легировании Mo. Анализ спектров никеля в сплаве, содержащем 8 ат.% Sn, показал, что в этом случае отношение  $I(LVV)/I(LMV)$  составляет 2,44. Таким образом, можно утверждать, что при введении этого элемента значение переноса заряда ниже, чем у Ti, что, по-видимому, и объясняет наблюдаемые значения степени упрочнения. Изложенное выше позволяет прийти к выводу, что при использовании в качестве легирующих элементов Zr, Nb, Mo и Ti характер их взаимодействия с упругими полями дислокаций определяется не факторами, связанными с размерным несоответствием и изменением упругих постоянных материала. Очевидно, доминирующим является механизм, связанный с перераспределением валентных электронов.

Хорошо известно, что при пластической деформации твердых растворов помимо закрепления дислокаций атомами легирующих элементов в качестве барьеров для дислокаций будут выступать и границы зерен. Таким образом, на величину твердорастворного упрочнения будут оказывать существенное влияние и особенности зеренной структуры образцов. Границы зерен в рекристаллизованных сплавах дают дополнительное повышение прочности в соответствии с уравнением Холла — Петча, которое суммируется с упрочнением, связанным с введением легирующих элементов. Количественная оценка относительного вклада обоих механизмов упрочнения в общий уровень прочности была осуществлена на примере сплавов, легированных 5 ат.% Mo и Cu. Для этих сплавов на рис. 4 приведена построенная с использованием уравнения Холла — Петча зависимость предела текучести от размера зерна, полученная при комнатной температуре. Данные эксперимента показывают, что при всех значениях размера зерна предел текучести  $\sigma_{0,2}$  сплава, содержащего Mo, по крайней мере на 180 МПа больше, чем у сплава, легированного Cu. Таким образом, относительный вклад твердорастворного упрочнения в общий уровень прочностных характеристик может значительно превысить изменения соответствующих значений характеристик, связанные с модификацией зеренной структуры.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Mishima Y. et al. Trans. of Japan Inst. of Metals, **27**, N 9, 656 (1986).
2. Miura S. et al. Z. Metallkunde, N 1, 48 (1989).
3. Yashat S. et al. J. Chem. Soc. Faraday Tans., **79**, 1229 (1983).
4. Дементьев А. П., Джибутти Т. М., Раховский В. И. Поверхность, № 3, 96 (1987).
5. Stelanou N. et al. Phys. Rev. B, **35**, N 13, 6911 (1987).
6. Fleisher R. L. Acta Met., **11**, 203 (1963).
7. Guren L. A., Derynittere A. Scripta Met., **15**, 815 (1981).
8. Guren L. A., Derynittere A.J. Mater. Sci., N 12, 1034 (1977).