

3. Галингер В.С., Мешкова Л.С., Кудра О.К. Катодная поляризация при выделении свинца из трилонатных комплексных электролитов // Укр.хим.журнал. 1965. Т.31. № 8. С. 75–78.
4. Абдуллин И.А., Ильин В.А. Получение композиционных покрытий Pb-ZrO₂ из трилонатного электролита // Прикл.электрохимия. Казань, 1980. С. 40–42.
5. Валеев И.М., Абдуллин И.А., Горячев Н.А. Источник питания периодического тока с обратным импульсом для гальванических ванн // Вестник машиностроения. 1981. № 5. С. 71–72.
6. Озеров А.М., Кривцов К.К. и др. Нестационарный электролиз. Волгоград, 1972.
7. Абдуллин И.А., Головин В.А. Особенности формирования КЭП в режимах периодического тока с обратной составляющей // Электронная обработка материалов. 1989. № 2. С. 12–15.
8. Ярхунов В.Л., Гильманишин Г.Г., Гудин Н.В. Об особенностях меднения из этилендиаминовых электролитов в условиях нестационарного электролиза // Прикладная электрохимия. Казань, 1981. С. 40–42.
9. Абдуллин И.А., Якупов З.М. Разработка макрооднородных композиционных электрохимических покрытий с матрицей из свинца // Гальванотехника и обработка поверхности. М., 1994. Т. 3. № 1. С. 13–15.

Поступила 08.06.2000

Summary

The results and conditions of application of chemical compositional surfaces were adduced. The expression for estimating of mixing degrees of electrolytes-suspensies was given, and the notion of coefficient of mixing and the way of its defining was introduced. The scheme of installation for compositional surfaces applying on the basis of chemically precipitated nickel was shown.

А.Я. Фоминов, Н.Г. Кипарисова

РОЛЬ ВАКАНСИЙ ОТЖИГА В ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ АУСТЕНИТНЫХ СПЛАВОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТНОМ НАГРЕВЕ

*Рязанский государственный университет,
ул. Колхозная, д-2а, г. Рязань, 390046, Россия*

Представляет интерес механизм структурообразования в металлах и сплавах при электролитном нагреве. Его особенность состоит в том, что процессы в твердых телах протекают с большими скоростями при температурах ниже критических точек, что приводит к резкому разупрочнению аустенитных наклепанных сплавов за короткий промежуток времени обработки или к закалке углеродистых сталей. Важно отметить, что после обработки у сплавов возникают аномальные механические, электрические и магнитные свойства. Особое значение в механизме структурообразования имеет аномальное необратимое увеличение объема образца (уменьшение плотности материала). Для металлов: зерна рекристаллизации отличаются от деформированных только степенью искажения кристаллической решетки; они не отличаются ни типом, ни периодом решетки, ни химическим составом. Однако возможны некоторые отклонения от указанных закономерностей в случаях рекристаллизации, связанных с повышенной концентрацией вакансий [1]. В таблице сопоставлены наши экспериментальные данные с данными обработки сплавов рекристаллизацией. Для нагрева в электролите (водный раствор K₂CO₃) использовались образцы из сплава 40КНХМВТЮ диаметром D_n = 2,1 мм и длиной L_n = 20–25 мм (см. таблицу) из холоднодеформированной (волочение) проволоки диаметром 3,84 мм. Аналогичные данные и расчеты по ним приводятся для образцов

$D_n = 1,309$ мм пермаллоя 52Н, сравнение которых с данными таблицы показывает, что приращение по диаметру (ΔD_3) отличается незначительно. Но отнесенные к D_n (2,1 мм) они дают уменьшение ε_d в 1,3–2,2 раза. Приращения по длине (ΔL) в таблице больше в 2,5–7 раз. Относительное изменение объема (θ , %) образцов, рассчитанное через ε_d и ε_L для сплава 40КНХМВТЮ в 2,5–4,0 раза меньше, чем у образцов из пермалоя. То есть с увеличением размеров образцов приращение объема уменьшается, что подтверждается экспериментально. Достаточно большое осевое сжатие образцов из кобальтового сплава, видимо, приводит при нагреве в электролите проволоки к образованию в какой-то части местного сужения (шейки). На участке шейки наблюдается более интенсивный нагрев, приводящий к перегоранию проволоки в этом месте. Известно, что главной причиной диффузии атомов в металлах является движение вакансий. При комнатной температуре концентрация вакансий весьма мала. Но несмотря на это они существенно влияют на физические свойства кристалла, понижая его плотность и изменяя электросопротивление. Поэтому в [1] предполагается, что первичная рекристаллизация связана с процессом временного возрастания концентрации вакансий и их групп, которые приводят к увеличению скорости атомной диффузии и самой рекристаллизации. Однако имеются и иные представления о взаимосвязи процессов рекристаллизации и диффузии. На начальной стадии рекристаллизации наблюдается скачкообразное увеличение размера блоков в чистых металлах. В железе блоки увеличиваются в десять раз (от 0,4 до 4 мкм), в меди – примерно в четыре раза. Это установлено с помощью рентгеновских микропучков. В дальнейшем блоки растут медленно по закономерностям диффузионного механизма роста. Эффект имеет непосредственное отношение к процессам в сплавах при электролитном нагреве, поскольку эффект не имеет температурной зависимости. То есть в начальной стадии рекристаллизации процесс состоит как бы из двух этапов. Процесса отдыха, на котором происходит снятие искажений и полная дифференциация в ориентировке блоков, на которые разбиваются кристаллические зерна при пластической деформации, и процесса собирательной рекристаллизации блоков. То есть за какой-то инкубационный период блоки подготавливаются к мгновенному слиянию в комплексы больших размеров. При электролитном нагреве процесс отдыха, если и наблюдается, то он весьма кратковременный, исчисляется долями секунды. И можно ли его назвать отдыхом, если он осуществляется при температурах более низких, чем порог рекристаллизации? В обычных условиях собирательная рекристаллизация блоков осуществляется благодаря энергии блоков $\gamma_{\text{бл}}$, которая мала из-за малой разориентировки блоков. Но скорость изменения линейного размера пропорциональна отношению $\gamma_{\text{бл}} / l$, которое, благодаря тому, что l очень небольшая величина, может быть значительным. Различие в ориентации блоков увеличивается с ростом блоков, что приводит соответственно к возрастанию $\gamma_{\text{бл}}$ и его размера l . Поэтому скорость роста блоков остается практически неизменной. Подтверждением рассмотренному механизму служит рекристаллизация алюминия [1], который имеет резко повышенную по сравнению с другими металлами энергию дефектов упаковки – $\gamma_{\text{ду}}$. Поэтому зародышами рекристаллизации в алюминии служат блоки решетки, свободные от дислокаций, которые образуются при деформации. И алюминий имеет резко выраженную ячеистую структуру с тонкими стенками ячеек в деформированном состоянии. Применительно к электролитной обработке интересными являются вопросы об энергии дефектов упаковки и о скорости роста блоков. Если исходить из значений энергии дефектов упаковки компонентов (Ni, Cr, Fe, W, Mo и др.), то можно полагать, что и для всего сплава 40КНХМВТЮ в целом $\gamma_{\text{ду}}$ будет иметь высокое значение. От величины $\gamma_{\text{ду}}$ зависит двойникование в сплаве.

Необратимые изменения диаметра D , длины L и объема V у образцов из сплава 40КНХМВТЮ после обработки в электролите

№ п/п	τ , с	D_n , мм	D_k , мм	ΔD_3 , мкм	L_n , мм	L_k , мм	ΔL , мкм	ε_d , 10^3	ε_L , 10^4	$\frac{\Delta V}{V_0} \times 10^3$	$\theta/\Delta P$
1	11	2,1	2,104	4	20,02	19,988	-32	1,905	-16	2,21	3,4
2	21	2,1	2,103	3	22,153	22,115	-38	1,43	-17,15	1,145	1,76
3	31	2,1	2,106	6	21,615	21,583	-32	2,86	-14,83	4,24	6,51
4	41	2,1	2,111	11	20,77	20,732	-38	5,24	-18,3	8,65	13,3

Двойники на микрошлифах образцов из сплава 40КНХМВТЮ после нагрева в электролите встречаются весьма часто на любой стадии обработки.

Однако обычно двойники отжига очень часто встречаются в ГЦК металлов и сплавах с низкой энергией дефектов упаковки: золото, серебро, медь и их сплавы. То есть можно предположить, что обработка кобальтового сплава в электролите сопровождается значительным уменьшением его энергии дефектов упаковки. В [1] приводится формула, которая хорошо согласуется с экспериментальными данными:

$$\tau_{кр(дв)} = \gamma_{дв}/b + Gb_1/2a, \quad (1)$$

где $\tau_{кр(дв)}$ – напряжение сдвига двойникованием; b – вектор Бюргера двойнивающей дислокации; b_1 – вектор Бюргера частичной дислокации; G – модуль сдвига; a – радиус полупетли двойнивающей дислокации. Если $\gamma_{дв}$ мало и $\tau_{кр(дв)} < \tau_{кр(ск)}$ ($\tau_{кр(ск)}$ – критическое напряжение сдвига), то осуществляется двойникование.

Очень часто наблюдаются двойники в меди и ее сплавах ($\gamma_{дв} \leq 60$ эрг/см²), но в алюминии они очень редки $\gamma_{дв} \geq 200$ эрг/см². Формула (1) согласуется с нашими экспериментальными данными. Зависимость (1) указывает (например, для меди), что условие $\tau_{кр(дв)} < \tau_{кр(ск)}$ выполняется, когда не только $\gamma_{дв}$ мало, но и когда модуль сдвига G не велик. Известна зависимость между тремя упругими постоянными:

$$G = \frac{E}{2(1 + \mu)}, \quad (2)$$

где E – модуль упругости при растяжении – сжатии; μ – коэффициент Пуассона, который для сталей равен $\sim 0,3$.

Для меди модуль упругости E_m примерно в два раза меньше, чем для стали $E_{ст}$.

По (2) примерно такое же соотношение между модулями сдвига для меди и стали. После нагрева в электролите образцов из сплава 40КНХМВТЮ соотношение между модулями G и E , видимо, сохраняется. Но модуль упругости E значительно уменьшается и становится примерно равным модулю упругости E_m .

Модуль E кобальтового сплава определяется по диаграммам растяжения [2]. Таким образом, появление двойниковых границ в сплаве 40КНХМВТЮ после нагрева в электролите при низких температурах является следствием не только значительного уменьшения энергии дефектов упаковки, но и изменения других фундаментальных свойств вещества. Основной причиной (движущей силой) процесса является, по нашим представлениям, увеличение расстояний между атомами, не связанное с повышением температуры тела. Этот эффект приводит к значительному ослаблению межатомных связей, способствующих ускоренному растворению дисперсных фаз при низких температурах, появляющихся при пластической деформации сплава, и росту зерен с весьма значительными скоростями на всех стадиях рекристаллизации. Аномальное увеличение расстояний между атомами сопровождается также интенсивным стоком и аннигиляцией дислокаций. На это указывает большое снижение прочности и твердости сплава после кратковременной обработки в электролите. Ориентировочно можно полагать, что плотность дислокаций уменьшается от $\sim 10^{11} - 10^{12}$ до $\sim 10^7 - 10^8$ см⁻².

На начальной стадии рекристаллизации сплава 40КНХМВТЮ интенсивный сток и аннигиляция дислокаций могут заменить этап отдыха при температуре начала обычной рекристаллизации, после которого следует скачкообразное увеличение размера блоков. Однако следует еще раз подчеркнуть, что данный процесс осуществляется при низких температурах за очень короткий промежуток времени и не замедляется, как при обычной рекристаллизации. Увеличение расстояний между атомами в различных сплавах, вне зависимости от температуры сплава влияет на некоторые свойства так же как рост температуры. Это относится и к возникновению двойников в кобальтовом сплаве. В [1] рассматривается механизм образования и роста аномально крупных зерен в сплаве ХН70ВМОТ (ЭИ 765) на никелевой основе с ГЦК решеткой, для которого двойниковые границы играют важную роль.

В сплаве после горячей деформации (1100⁰С) двойниковые границы содержались примерно в каждом шестом зерне.

После отжига соответственно при 1210⁰С (2,5 ч) и при 1230⁰С двойники имелись в каждом третьем и втором зерне. Данные характерны и для сплава 40КНХМВТЮ, для которого также можно говорить о росте аномально крупных зерен от 10–11 до 3–4 баллов всего за 20–25 с, сопровождающегося возникновением двойниковых границ. Еще следует отметить, что определенную роль в формировании двойников играет механическое воздействие на сплав, создающее в каждой точке тела

напряженное состояние. Аномальное увеличение объема образца (см. таблицу) также указывает на возникновение внутренних напряжений в нем при электролитном нагреве.

В связи с вышеизложенным представляет также интерес механизм укрупнения субзерен, который сводится к их слиянию – коалесценции, вследствие того, что происходит исчезновение разделяющих их субграниц. При электролитном нагреве складываются благоприятные условия для коалесценции субзерен.

За короткий промежуток времени в сплаве существенно изменяется дислокационная структура благодаря уменьшению плотности дислокаций. И даже если только уменьшается количество дислокаций в границах, окружающих субзерна, то и это приведет к возрастанию скорости исчезновения границ между самими субзернами. Уход дислокаций из них облегчается вследствие возрастания градиента наклепа. Для поворота субзерна при коалесценции, обеспечивающей образование единой ориентации кристаллической решетки обоих субзерен, необходимо перемещение некоторых атомов на небольшие расстояния. Если при электролитном нагреве значительно ослабляются межатомные связи, то возрастает объемная диффузия и облегчается скольжение дислокаций. Скорость коалесценции пропорциональна коэффициенту самодиффузии, который зависит от целого ряда факторов. Применительно к обработке сплава 40КНХМВТЮ имеют значения вакансии (дефекты кристаллической решетки) и температура. В обоих случаях аналогом может служить аномальное увеличение расстояний между атомами. Увеличение числа вакансий облегчает перемещение атомов в твердом теле и приводит к росту коэффициента диффузии. С ростом температуры коэффициент самодиффузии резко возрастает по экспоненциальной зависимости.

При электролитном нагреве аномальное увеличение расстояния между атомами суммируется с увеличением расстояния от возрастания температуры, увеличения плотности вакансий и других факторов. Суммарная величина расстояния между атомами может соответствовать большой эквивалентной температуре, соответственно и коэффициент самодиффузии, являясь переменной величиной, будет принимать большие значения в процессе нагрева сплава в электролите, что объясняет большие скорости структурообразования в сплаве от начала до конца обработки. Обычная рекристаллизация протекает при определенной температуре, которая выше температуры начала рекристаллизации. Поэтому обработка осуществляется при примерно постоянной величине коэффициента самодиффузии и уменьшающейся скоростью коалесценции. Поскольку последняя обратно пропорциональна кубу диаметра субзерна. Имеет значение в связи с изложенным утверждением ряда авторов [1] о том, что аномально крупные зерна образуются коалесценцией соседних зерен с исчезновением разделяющей их большеугловой границы. Это противоречит общепринятому представлению о том, что очень крупнозернистая структура образуется миграцией большеугловых границ зерен. С помощью механизма коалесценции объясняется рост зерна в сложнолегированных сталях и сплавах с большим количеством частиц дисперсных фаз, к которым относится и сплав 40КНХМВТЮ. Общим для структуры указанных сплавов является наличие “открытых” или “оборванных” границ между зернами. Такие границы также наблюдаются на шлифах образцов из сплава 40КНХМВТЮ. Их количество зависят от режима обработки в электролите, но более четко и часто они действительно просматриваются в крупнозернистой (3–4 балла) структуре. Другой общей особенностью кобальтового сплава с указанными сплавами является также наличие двойниковых границ, которые, видимо, по [1] играют важную роль в формировании и росте аномально крупного зерна на определенной стадии процесса. Из изложенного вполне очевидно, что механизм структурообразования при нагреве сплава в электролите значительно сложнее рассмотренных представлений о процессе рекристаллизации. Хотя определенно они имеют некоторые общие элементы. Общим является скачкообразное увеличение размеров блоков и независимость эффекта от температуры.

Но при электролитном нагреве эти процессы распространяются на все стадии роста зерна, включая вторичную рекристаллизацию. То есть они протекают за очень короткий промежуток времени в отсутствие прямой зависимости от температуры. Для сплава 40КНХМВТЮ эти процессы сопровождаются растворением в твердом растворе дисперсных частиц второй фазы. Поэтому можно полагать, что при электролитном нагреве любая стадия структурообразования в сплаве сопровождается коллективными атомными перемещениями по мере увеличения аномального расстояния между атомами. Можно также предполагать, что в коллективных атомных перемещениях важную роль играют сдвиговые атомные смещения по типу мартенситного превращения. Но в сплаве 40КНХМВТЮ оно приводит не к увеличению твердости, а, наоборот, к ее резкому снижению подобно мартенситному превращению в сплавах цветных металлов.

На возможность мартенситного превращения у сплава 40КНХМВТЮ указывает то, что основой его является кобальт (Co), имеющий аллотропические превращения. Отметим аналогию в

условиях обработки углеродистой стали на мартенсит и нагрева кобальтового сплава в электролите. Сталь, нагретая до высокой температуры ($\sim 800\text{--}900^\circ\text{C}$) с γ – решеткой (аустенита) переохлаждается до 200°C и более низкой температуры. Что приводит к перестройке γ – решетки в α – решетку мартенсита с такой же концентрацией углерода, как и у исходного аустенита. Возникающие при охлаждении напряжения вызывают местную пластическую деформацию – сдвиг. Нагрев сплава в электролите также при $200\text{--}300^\circ\text{C}$ сопровождается возникновением внутренних напряжений от аномального увеличения расстояний между атомами. Однако образец из кобальтового сплава продолжает нагреваться до температуры $700\text{--}900^\circ\text{C}$, для которых характерна структура γ – твердого раствора. Но для структурообразования в сплаве имеют место отдельные элементы мартенситного превращения. Так же, как для мартенсита, кристаллическая структура сплава 40КНХМВТЮ имеет

тетрагональность ($c/a > 1$). Если (см. таблицу) принять, что $c/a = \frac{\varepsilon_D}{\varepsilon_L}$, то это величина соответственно равна: 1,19; 0,835; 1,93 и 2,86 (что значительно больше тетрагональности мартенсита, которая не превосходит 1,1 для высокоуглеродистой стали). Другой общей чертой обоих процессов является большая скорость роста зерна, которую можно связать с движением дислокаций.

Но для сплава 40КНХМВТЮ движение дислокаций на стадии формирования крупнозернистой структуры связано еще с распылением границ между зернами. Механизм коалесценции, по мнению ряда авторов [1], при обычной рекристаллизации осуществляется при высокой температуре (до 1250°C) отжига в течение длительного времени (до 10 часов). Поэтому механизм коалесценции более реально предположить для структурообразования при электролитной обработке. Когда крупные зерна возникают за несколько секунд при температуре $700\text{--}800^\circ\text{C}$ в результате того, что многие границы зерен во всем образце “рушатся” за короткий промежуток времени. Доводом в пользу этого представления служит то, что первичная, собирательная и вторичная рекристаллизации и осуществляются в направленном электрическом поле с образованием, видимо, множества малоугловых границ между зернами.

В заключении следует более детально рассмотреть механизм рекристаллизации, основанный на образовании вакансий в процессе первичной рекристаллизации, которому придается большое значение [1].

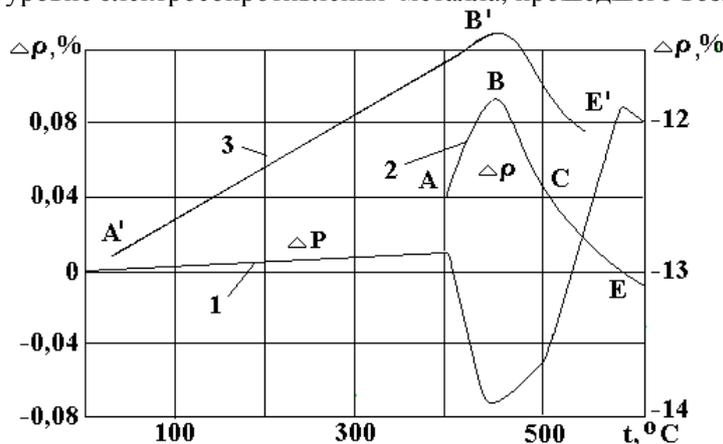
Например, для объяснения высокой скорости миграции границ центров рекристаллизации. Поскольку на границах зародышей появляется повышенная концентрация вакансий, создаваемая при поглощении дислокаций перемещающейся границей, это может привести к ускорению граничной диффузии. Электролитная обработка сопровождается необратимым увеличением объема образцов (см. таблицу). То есть данный эффект также можно истолковать так, обработка сопровождается резким увеличением концентрации вакансий в сплаве. Поэтому процессы структурообразования протекают за короткий промежуток времени и при низких температурах [3].

В [1] приводятся конкретные данные по свойствам материалов, связанным с вакансиями, которые можно сопоставить с данными таблицы [4]. Основная цель экспериментов [1] состояла в том, чтобы зафиксировать избыточные вакансии и связанные с ними изменения свойств материалов. Для этого служила латунь Л68, деформированная на 50%, первичная рекристаллизация которой осуществлялась с использованием скоростного ($500^\circ\text{C}/\text{с}$) нагрева на воздухе прямым пропусканием электрического тока.

Время выдержки при данной температуре примерно 0,3 с, после чего следовало охлаждение в воде. Вакансии не успевали стекать во время выдержки при нагреве и в процессе охлаждения. У обработанных образцов измерялась плотность (P) и электрическое сопротивление (ρ). Изменение плотности (ΔP) и электрического сопротивления ($\Delta\rho$) показаны на рисунке кривыми 1 и 2. При медленном печном нагреве плотность деформированного металла монотонно возрастает, а электрическое сопротивление уменьшается вследствие аннигиляции дислокаций. Противоположные эффекты для $\Delta\rho$ и ΔP на рисунке объясняются тем, что уменьшение плотности латуни от образования вакансий проявляется более сильно, чем ее повышение от аннигиляции дислокаций.

Пунктирная кривая 3 на рисунке схематично отражает ход изменения электросопротивления образцов из сплава 40КНХМВТЮ диаметром 2,1 мм и длиной 163–165 мм из холоднодеформированной проволоки (волочение) после нагрева при $U = 165\text{ В}$ и различных выдержках [3, 4] и охлаждения в электролите. По [1] при 400°C рекристаллизация латуни еще не начинается. После нагрева до 450°C рекристаллизация проходит примерно наполовину, при 500°C встречаются лишь отдельные некристаллизованные участки. Полностью рекристаллизация происходит при $550\text{--}600^\circ\text{C}$; кривая 1 (ΔP) показывает, что при первичной рекристаллизации (температура примерно от 400 до 500°C) плотность

латуни понижается. Электрическое сопротивление (кривая 2) на участке 400–450⁰ повышается. При 500⁰С оно остается на уровне электросопротивления металла, прошедшего возврат.



Изменение плотности и электрического сопротивления образцово обработанной латуни от температуры.

У образцов из сплава 40КНХМВТЮ наблюдается приращение объема ΔV при всех режимах обработки в электролите (см. таблицу). Следовательно, плотность сплава равна:

$$P_3 = \frac{m_0}{V_0 + \Delta V}, \quad (3)$$

где m_0 – масса образца, которая, полагаем, остается неизменной до и после обработки; V_0 – первоначальный объем образца. Но нужно отметить, что параллельно с электролитным нагревом протекают процессы, приводящие к уменьшению массы образца на Δm , которая в (3) не учитывается, то есть плотность сплава после нагрева в электролите уменьшается. И не только на стадии первичной рекристаллизации, но и на других стадиях структурообразования. Первичная рекристаллизация кобальтового сплава протекает в зависимости от режима обработки за 1–4 с. Нарастание аномального расстояния между атомами распространяется на достаточно большой промежуток времени – 41 с (см. таблицу), которое, видимо, осуществляется по экспоненциальному закону. Кроме того следует учитывать, что при $\tau = 41$ с температура образца достигает 800–900⁰С. По кривой 1 (см. рисунок) видно, что после первичной рекристаллизации (>450⁰С) плотность латуни возрастает от снижения количества вакансий в образце. В этом состоит существенная разница сравниваемых процессов. Количественное сравнение изменения объема образца $\theta\%$ (см. таблицу) и наименьшей плотности $\Delta P\%$ по кривой 1 (см. рисунок) приводится в таблице. Оказывается, что θ больше $\Delta P = 0,065\%$ в 1,76–13,3 раза. В [1] принимается объем одной вакансий примерно 0,5 атомного. Тогда снижение P на 0,065% соответствует примерно 0,1% (ат.) вакансий без учета изменения плотности за счет уменьшения числа дислокаций. Эта величина соизмерима с концентрацией в металлах при температуре плавления. Если исходить из изложенного, то в сплаве 40КНХМВТЮ после электролитной обработки концентрация вакансий должна быть во много раз больше, чем при температуре плавления, что не реально. Следует подчеркнуть, что механизм образования необратимого приращения объема образца основан не на внутреннем производстве вакансий, а имеет принципиально иную основу.

Увеличение объема тела на начальной стадии рекристаллизации было обнаружено не только для латуни Л68, но и для стали 50ХГА [1] в процессе ее изотермической выдержки при 900⁰С. То есть эффект носит, видимо, общий характер и может накладываться на специфический эффект увеличения объема при электролитном нагреве. Что еще более повышает скорость структурообразования в сплаве при этой обработке. Сопоставить данные таблицы целесообразнее с увеличением объема твердых тел при плавлении [5, 6]. Объем металла меняется весьма мало – всего на 2–3%, а расстояние между атомами увеличивается примерно на 1%. Для кобальтового сплава θ меняется от 0,11 до 0,86%. То есть примерно в 3–25 раз меньше. Расстояние между атомами (по ε_d) в 2–7 раз меньше, однако в процессе электролитного нагрева межатомные расстояния в сплаве по целому ряду причин, как отмечалось выше, возрастают еще больше, что снижает разрыв между сравниваемыми величинами. С увеличением объема тела при плавлении электрическое сопротивление возрастает скачкообразно для большинства металлов в 2–3 раза. По [5] это явление связано с уменьшением для

большинства металлов при плавлении модуля упругости в несколько раз. После электролитной обработки, действительно, наблюдается уменьшение модуля упругости [3], но электросопротивление не возрастает столь значительно, как указано выше.

Электросопротивление образцов из сплава 40КНХМВТЮ после нагрева в электролите при различных выдержках изменялось по кривой 3 (см. рисунок). Исходным для расчета служило электросопротивление наклепанных образцов [4].

Уже через $\tau = 0,5$ с нагрева сопротивление возросло на 0,815%, через $\tau = 1$ с на 1,97%. А максимальное относительное приращение $\Delta\rho$, равное 3,61%, получено через 11 с нагрева.

Далее, сопротивление имеет тенденцию к снижению с возрастанием времени нагрева в электролите. При $\tau = 15$ с оно уменьшается до 1,98% [4]. После обработки длительная выдержка образцов при комнатной температуре незначительно влияет на величину их сопротивления. Через 65 суток выдержки максимальное изменение сопротивления составило 3,4%. Небольшое снижение электросопротивления можно объяснить главным образом некоторым изменением температуры окружающей среды. Рост электросопротивления сопровождается разупрочнением и снижением твердости.

Это противоречит наблюдаемым закономерностям при печном нагреве.

У большинства металлов и сплавов еще на стадии возврата разупрочнение сопровождается снижением деформационного прироста электросопротивления. Но особенно резко твердость и электросопротивление уменьшаются с началом рекристаллизации. По кривой 2 для латуни (см. рисунок) закономерность иная. До 450⁰С электросопротивление повышается по сравнению с $\Delta\rho$ при 400⁰С (участок *AB*). На участке *BC* сопротивление снижается до исходного значения (примерно 500⁰С). Дальнейшее разупрочнение приводит к снижению $\Delta\rho$ (участок *CE*) при 500–600⁰С. По кривой *ABCE* электросопротивление увеличивается (точка *B*) на 0,76%. Увеличение $\Delta\rho$ на участке *AB* объясняется [1] тем, что вакансии образуют какие-то устойчивые комплексы, которые фиксируются быстрым охлаждением от температуры начала рекристаллизации. Электролитная обработка, хотя и обеспечивает быстрое охлаждение в электролите, но в большинстве случаев она не доводит температуру образцов до температуры начала рекристаллизации. Например, за время нагрева 0,5–1 с температура образца может возрасти в лучшем случае до 200–300⁰С, в то время когда для сплава 40КНХМВТЮ процессы структурообразования протекают достаточно быстро при температуре закалки 1150–1180⁰С [7]. Если обработка в электролите благодаря специфическим процессам на поверхности образца приводит к своеобразному внутреннему “впрыскиванию” вакансий и увеличению их концентрации, то они должны исчезнуть сразу же после охлаждения образца. Поскольку по существующим представлениям не создаются условия для возникновения и сохранения устойчивых комплексов вакансий.

На участке *CE* (кривая 2) выполняется для латуни отмеченная закономерность: разупрочнение сопровождается снижением электросопротивления, которое в точке *E* становится меньше исходной величины. Для сплава 40КНХМВТЮ только на участке *BE'* (кривая 3) происходит некоторое снижение электросопротивления. Но зависимость между твердостью и сопротивлением иная, чем на участке *CE* (кривая 2). Для электролитной обработки характерно, что точка *E'* не опускается до уровня и ниже точки *A'* (сплав находится в наклепанном состоянии). Отсюда вытекает, что процессы в сплаве при электролитном нагреве носят ярко выраженный необратимый характер и протекают с весьма большими скоростями. Без знания их нельзя сказать – с помощью каких механических и термических операций можно обработанный сплав вернуть в исходное состояние. Таким образом аномальное изменение электросопротивления кобальтового сплава при электролитной обработке связано не с механизмом “впрыскивания” вакансий, а с более фундаментальными изменениями в его структуре. Определено, что в каждой точке образца возникают внутренние напряжения: в радиальном и касательном направлениях – растягивающие, а в осевом – сжимающие напряжения. Увеличение расстояний между атомами указывает на то, что вероятность нахождения электронов электронного газа между ними в радиальном и касательном направлениях возрастает. Сжатие в осевом направлении сопровождается “вытеснением” электронов из межатомных промежутков. При обычных деформациях растяжения – сжатия в пределах закона Гука указанные процессы являются обратимыми. После электролитной обработки они становятся необратимыми. Естественно полагать, что необратимые изменения в электронной структуре сплава связаны с явлениями в прикатодном слое, в котором концентрируются ионы калия с большим суммарным, положительным зарядом. В завершение еще раз подчеркнем влияние внешнего давления на внутреннее строение металла.

В [6] придается большое значение всестороннему растяжению сплава (тела), при постепенном увеличении которого при постоянной температуре есть возможность вызвать плавление кристалла (переход первого рода) или же переход бинарного металлического сплава из частично упорядоченного состояния в беспорядочное путем увеличения объема.

В связи с изложенным представляют интерес еще некоторые экспериментальные факты [1]. Первичная рекристаллизация холоднокатаной меди (степень деформации больше 90%) при всестороннем давлении (от 1 до $15 \cdot 10^3$ атм.) замедляется. Особенно сильно замедляется скорость формирования центров рекристаллизации и несколько слабее скорость их роста.

Воздействие на сплав при электролитной обработке значительно сложнее, чем указанное механическое воздействие. Поэтому можно полагать, что после прекращения электролитного нагрева при атмосферном давлении и комнатной температуре структура сложного сплава 40КНХМВТЮ может иметь несколько устойчивых равновесных состояний, что представляет теоретический и практический интерес.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов. М., 1978.
2. Фоминов А.Я., Кипарисова Н.Г. Анализ диаграмм растяжения пермалоя с применением ЭВМ // Электронная обработка материалов. 1994. № 4. С. 34–38.
3. Фоминов А.Я., Андрейченко Г.П. Применение электролитного нагрева для аустенизации проволоки из сплава 40КНХМВТЮ // Там же. 1977. № 1. С. 67–69.
4. Фоминов А.Я., Соколов Б.М. Об аномальном изменении электросопротивления аустенитного сплава после электролитной обработки // Известия вузов. Черная металлургия. 1980. № 12. С. 63–67.
5. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. Л., 1948.
6. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л., 1975.
7. Государственный комитет стандартов Совета Министров СССР. Прецизионные сплавы. М., 1972.

Поступила 07.06.2000

Summary

The mechanism of the formation of the structure in metals and alloys after electrolyte heating is investigated in this article.
