

чий механических напряжений в этом слое. Текстуры деформации в изучаемых сечениях как в латуни, так и в стали не наблюдаются. Микротвердость латуни и стали определяли при нагрузке на алмазную пирамиду 100 гс продолжительностью не менее 8 с. Результаты испытаний показали, что микротвердость латуни на границе с сталью увеличивается на ~ 15% относительно остальной части образца и только в зоне формирования канала разряда. Микротвердость стали, определяемая на зернах феррита, практически не изменялась во всех изучаемых сечениях. Полученные результаты показывают, что деформация латунной трубки происходит постепенно в “щадящем” режиме, который не вызывает существенных изменений ее свойств, но позволяет выбрать все дефекты матрицы, а стальная труба испытывает только упругие деформации, обеспечивающие соответствующий натяг соединения при разгрузке.

Таким образом, предлагаемый нами метод запрессовки труб в трубных решетках при использовании нескольких импульсов с энергиями на порядок меньшими, чем применяемыми при запрессовке одним импульсом, и стохастическим формированием траектории канала разряда в рабочей зоне позволяет получать качественные соединения и может быть рекомендован для проведения ремонтных работ на теплообменниках.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мазуровский В.Я. Электрогидроимпульсная запрессовка труб в трубных решетках теплообменных аппаратов. Киев, 1980.
2. Запрессовка труб с применением источников импульсного давления //ГОСТ 23691-79 ГОСТ 23693-79. М., 1979.
3. Крутин А.В., Соловьев В.А., Попов Г.С., Крыстев М.Р. Обработка металлов взрывом. М., 1991.
4. Зейдель А.И. Ошибки измерений физических величин. Л., 1974.

Поступила 10.05.2000

Summary

The process of brass tubes pressing in steel swages modeling tube slab heat exchangers under effect of some high-voltage impulses with different energy accumulated in generator is reviewed. It is shown, that it is possible to construct dense pressing the brass tube at pulse energies from 540 up to 1620 J. The proposed method of pressing in can be advised for repair of heat exchangers.

А.И. Шкурпело, В.В. Паршутин

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОЛЬГИ ИЗ ТРОЙНОГО СПЛАВА НМР-75

*Институт прикладной физики АН РМ,
ул. Академическая, 5, г. Кишинев, МД-2028, Республика Молдова*

Введение

Экспериментальные исследования микротвердости образцов из фольги тройного сплава НМР-75 (75% Ni+15% Mo+10% Re в зависимости от температуры отжига показали некоторое сходство этой характеристики с соответствующей для субмикрокристаллического палладия [1]. В области температуры отжига $T_{отж} = 800^{\circ}\text{C}$ наблюдается примерно двукратное снижение микротвердости (H_{μ}). В области $T_{отж} < 800^{\circ}\text{C}$ на зависимости H_{μ} от $T_{отж}$ с небольшим допущением можно считать значения микротвердости неизменными. На участке $T_{отж} > 800^{\circ}\text{C}$ происходит относительно небольшое, плавное изменение $H_{\mu}(T_{отж})$. С другой стороны, результаты анодных потенциодинамических исследований показали, что с ростом температуры отжига происходит уменьшение максимума плотности тока j_m и смещение j_m в сторону более положительного потенциала, а следовательно, и некоторое изменение угла наклона тафелевского участка зависимости $j = j(\Delta\varphi)$. Изменения по величине и по положению j_m , скорости возрастания плотности тока с увеличением потенциала и $T_{отж}$

образца отражают динамику параметров участка указанной зависимости, электрохимических характеристик материала и поляризационного процесса в области гетеропереходного слоя.

В данной работе определялась взаимосвязь отмеченных особенностей сплава со структурными процессами, происходящими при отжиге.

Методика эксперимента

Исследовалось влияние отжига в аргоне длительностью 30 мин в области температур 500⁰С – 1000⁰С с шагом 100⁰С (образцы № 4 – 9 соответственно) на структуру фольгенированного ($d = 0,2$ мм) материала из тройного сплава НМР-75. Входящие в состав твердого раствора компоненты значительно отличаются по температурам плавления. Динамика изменений, происходящих в образцах, отслеживалась по отношению к исходной деформированной фольге (образец № 3). Неотожженные массивный и цилиндрический (диаметр 3 мм, сьемка поверхности со стороны поперечного сечения) образцы обозначены соответственно № 1 и № 2. Рентгендифрактометрический эксперимент проводился на дифрактометре HZG – 4В при CoK_{α} –излучении, а рентгеноспектральные исследования выполнены на рентгенфлуоресцентном спектрометре VRA – 30 (кристалл-анализатор LiF(200)).

По результатам рентгендифрактометрических измерений определены зависимости параметра кристаллической решетки a , относительной микродеформации ε , среднего линейного размера зерен D , относительной плотности дислокаций ρ_T/ρ_D (ρ_T – плотность дислокаций в отожженном образце, ρ_D – плотность дислокаций в деформированной исходной фольге) и текстурного коэффициента $TC(hkl)$ от температуры отжига. Отношение ρ_T/ρ_D определялось как среднестатистическая величина при допущении, что в указанной области температур отжига природа и характеристики дислокаций остаются неизменными. Оценка изменений текстурированности поверхности исследованных образцов производилась по текстурному коэффициенту [2, 3], определяемому по формуле

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{\frac{1}{N} \sum_N I(hkl)/I_0(hkl)}, \quad (1)$$

где $I(hkl)$ – измеренная интенсивность линии от исследуемого образца, а $I_0(hkl)$ – стандартные интенсивности линий порошкового образца, взятые из ASTM (в данном случае использовались расчетные величины), N – число рефлексов.

Результаты и обсуждение

Полученные результаты рентгендифрактометрических исследований представлены в таблице. Параметры a , ε , D , ρ_T/ρ_D , $TC(hkl)$ в зависимости от температуры отжига образцов дают представление о динамике структурных характеристик материала и его поверхности, отражают наличие, величину, частичную или полную релаксацию деформационного поля в зернах материала.

Область изменения параметра кристаллической решетки в результате отжига для исследованных образцов ограничивается величинами 3,5846 и 3,5760 Å. Большее значение параметра a соответствует исходному массивному слитку и цилиндрическому неотожженному образцу. Меньшее значение принадлежит наиболее компактной структуре после отжига при 700⁰ С. Образцам, отожженным при 500, 600, 800, 900⁰ С, отвечают близкие значения параметра кристаллической решетки. Фольге, отожженной при 1000⁰ С соответствует значение параметра $a = 3,5788$ Å, что, очевидно, является результатом активации при соответствующей $T_{отж}$ всех компонент сплава в диффузионном процессе. Отмеченные изменения параметра a являются результатом диффузии и переупорядочения компонент сплава, динамики дефектов в кристаллической решетке. Они отражают влияние температуры отжига на подвижки в кристаллической решетке сплава, в общем случае, по линиям ион* –ион**.

Относительная микродеформация в исследованных образцах изменяется в пределах от $3,34 \cdot 10^{-3}$ в неотожженной деформированной фольге до $1,70 \cdot 10^{-4}$ в образце, отожженном при 800⁰С. Этот параметр претерпевает примерно двадцатикратное изменение в исследованной области температур, а резкий скачок его снижения происходит в области температуры 800⁰ С.

Линейные размеры зерен с повышением температуры увеличиваются от 205,0 Å в неотожженной деформированной фольге до 4689 Å в образце, отожженном при 900⁰С.

До $T_{отж} = 500^{\circ}\text{C}$ дисперсность сплава практически не изменяется (205,0–219,1 Å). При $T_{отж} = 600^{\circ}\text{C}$ уже наблюдается заметный рост D . Затем на участке температуры 600–700 $^{\circ}\text{C}$ относительно резко (в 3 раза) возрастает размер зерен, а участку температуры отжига 800–900 $^{\circ}\text{C}$ отвечает наиболее резкий скачок (примерно пятикратное увеличение) линейного размера тела зерна. В образце N 9 определяющее влияние на эффективный размер кристаллитов оказывают дефекты упаковки.

В общем случае, при отжиге твердого раствора возможно изменение или выделение высокодисперсных структурированных и некогерентных частиц, нарушение структуры при изменении размеров и формы роста зерен. Эти процессы могут существенно отразиться на физико-химических свойствах материала. При обычных условиях рентгендифрактометрической съемки не проявляются выделяющихся высокодисперсных фаз и изменения их содержания может быть объяснено высокой дисперсностью, низкой структурной регулярностью, невысокой концентрацией в массиве образца, значительным локальным поглощением лучей, связанным с фазовым образованием из наиболее поглощающих компонент сплава.

Относительная плотность дислокаций ρ_T/ρ_D , характеризующая процесс очищения тела зерна от дислокаций в результате отжига материала, изменяется от 1 в неотожженной деформированной фольге до $4,14 \cdot 10^{-3}$ в образце, отожженном при 900 $^{\circ}\text{C}$. Уменьшение плотности дислокаций происходит на всей области температуры отжига. Но более чем десятикратный скачок уменьшения относительной плотности дислокаций реализуется при температуре $T_{отж}=800^{\circ}\text{C}$.

Наибольшее значение текстурного коэффициента $TC(200) = 4,08$ соответствует цилиндрическому образцу (таблица). Для исследованной поверхности исходного неотожженного массивного образца этот коэффициент ниже – $TC(200)=1,65$, но выше чем в неотожженной и отожженных фольгах. В неотожженной деформированной фольге преобладает $TC(220)=3,55$. Примерно такая текстура сохраняется у всех фольгированных образцов до $T_{отж} = 700^{\circ}\text{C}$. Резкое снижение $TC(200)$ (примерно в 2 раза) и перераспределение ($TC(111)$, $TC(200)$, $TC(311)$, $TC(222)$) происходит в образцах, отожженных в области $800^{\circ}\text{C} \leq T_{отж} \leq 1000^{\circ}\text{C}$. По изменению $TC(hkl)$ (см. таблицу) следует, что при $T_{отж} \geq 800^{\circ}\text{C}$ на поверхности планарных образцов происходит повышение роли менее компактных кристаллографических плоскостей, а это должно отразиться на микротвердости фольги.

Отжиг через диффузию и релаксацию напряженных деформационных состояний оказывает влияние на электронную подсистему сплава и его компонент. Некоторые характеристики образцов по изменению электронной подсистемы в результате отжига были получены по рентгеноспектральным данным. Расчет по спектральным линиям показал, что изменение энергии перехода, соответствующее $NiK_{\alpha l}$ – линии для образцов, отожженных при 700, 800, 900, 1000 $^{\circ}\text{C}$, по отношению к табулированному значению энергии этого перехода в чистом металле составляет –2,9, –4,0, –3,8, –3,1 эВ соответственно. Максимум углубления верхнего уровня, отвечающего $NiK_{\alpha l}$ – переходу, наблюдается в образце, отожженном при 800 $^{\circ}\text{C}$. Дальнейшее повышение температуры отжига до 1000 $^{\circ}\text{C}$ приводит к приближению химического сдвига линии $NiK_{\alpha l}$ к соответствующему значению в образце, отожженном при 700 $^{\circ}\text{C}$. Этой же области изменения температуры отжига отвечает возрастание энергии перехода на 3,4 эВ (700 $^{\circ}\text{C}$), 3,8 эВ (800 $^{\circ}\text{C}$), 2,9 эВ (1000 $^{\circ}\text{C}$) для $NiK_{\alpha l}$ – линии и возрастание на 5,6 эВ (700 $^{\circ}\text{C}$), 6,1 эВ (800 $^{\circ}\text{C}$), 4,2 эВ (900 $^{\circ}\text{C}$), 4,5 эВ (1000 $^{\circ}\text{C}$) для $MoK_{\alpha l}$ – линии (порядок отражения $n = 2$). Отмеченные встречные подвижки энергий внутренних электронных уровней в никеле (внутренний зарядово-энергетический процесс) с изменением величин вклада и их соотношения, является компенсационным откликом на смещение заряда и изменение энергетического состояния делокализованных электронов и верхних занятых электронных уровней в результате отжига. Таким образом, отжиг образцов сопровождается изменением относительно регулярно распределенного деформационного поля и отражается на подвижках электронных уровней всех компонент сплава, приводит к значимым коррелятивным изменениям в электронной подсистеме материала. Очевидно, что изменения носят также дифференцированный характер и наиболее выражены по областям локализации микронапряжений. Все это сопровождается частичным модифицированием поверхностно-энергетического состояния сплава, вносит определенный вклад в изменение ионно-диффузионных явлений при локально-граничных и поверхностных процессах различной физической, химической и электрохимической природы.

Особенность динамики компонент сплава при диффузионном внутривзеренном и межзеренном процессах в результате отжига отражена на рисунке. На этом рисунке представлена графическая

зависимость приведенной относительной интенсивности $(I_i^{OTH} = \frac{I_i}{\sum_i I_i} \times 100)$, где I_i – интегральная

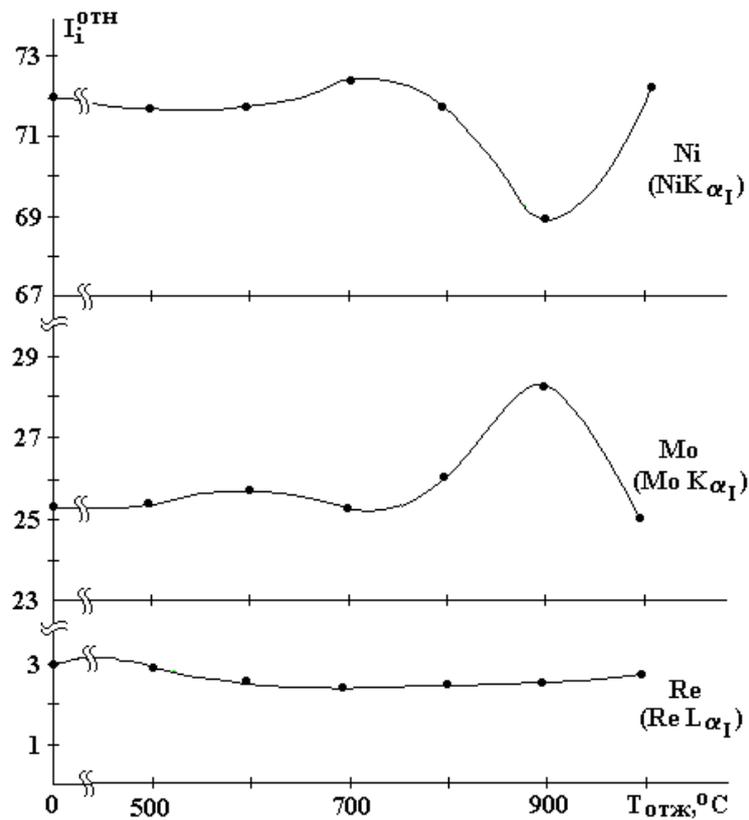
интенсивность спектральной линии без фона) характеристических линий NiK_{α} , MoK_{α} , ReL_{α} от температуры отжига. Хорошо прослеживается взаимосвязанный процесс изменения, а наиболее контрастно он выражен по элементам Ni и Mo в области температур отжига 800–1000⁰ С. По рению наиболее заметное перераспределение, связанное с диффузией и рекристаллизацией в данной матрице материала, происходит в области температур 500–600⁰ С. Увеличение размеров зерен D и небольшие подвижки интенсивностей спектральных линий Ni, Mo и Re указывают на то, что рекристаллизация, гомогенизация и снятие остаточных напряжений при повышении температуры отжига сопровождаются неодинаковой динамичностью разных по массе и размерам компонент сплава. Наличие двух частных позиций в кристаллической решетке сплава, возможно, также является фактором, поддерживающим градиент распределения компонент в зернах при переупорядочении и рекристаллизации в результате межзеренного и направленного внутривзеренного 30 минутного диффузионного процесса.

Таким образом, при увеличении температуры отжига с момента активации диффузионного процесса в сплаве интенсифицируется очистка тела зерен от дислокаций, снижается относительная микродеформация, увеличиваются размеры зерен. Очевидно, что оставшиеся дислокации после отжига преимущественно сосредотачиваются в области границ зерен. Параметры a , ε , ρ_T/ρ_D , D в зависимости от температуры отжига интегрально выражают динамику сложной дефектной структуры материала. Величины ε и ρ_T/ρ_D выступают в качестве обобщающих параметров остаточных и частично релаксированных возмущений, среднестатистических характеристик поверхностно-локальной активности материала, распределения возмущений, выполняющих роль дополнительной модуляции кристаллического поля и структуры электронной подсистемы. Это, наряду с изменением при отжиге параметра кристаллической решетки, текстуры поверхности материала, вносит дополнительные поправки к барьерным процессам в гетеропереходном слое, к энергии активации поверхностных компонент сплава, к значению электродного потенциала. Через динамику приведенных характеристик материала также отражены, обусловленное термообработкой, поверхностное перераспределение связанной и делокализованной электронной плотности, и подвижки в энергетической структуре электронно-ионного поверхностно-активного слоя. Очевидно, что при перекристаллизации в процессе отжига и неизменности фазового состояния, смена формы роста, размеров зерен и их субструктуры также отражают изменение величин деформаций и распределения деформационных состояний, некоторое структурное модифицирование материала и его поверхности. Изменение при отжиге $TC(hkl)$ вносит свой вклад в модифицирование кристаллического поля в области активной поверхности зерен, а, следовательно, и в пространственное перераспределение связанной и делокализованной электронной плотности в сечении, параллельном поверхности образца. Эти процессы проявляются на сериях соответствующих кривых, отражающих динамику электрохимических, химических, в частности, коррозионных зависимостей от $T_{OTЖ}$ образцов. Отжиг образцов приводит к тому, что при анодном электрохимическом процессе несколько изменяются условия поляризации в области гетероперехода и энергии активации компонент сплава. В результате этого на определенных участках анодной потенциодинамической зависимости может проявиться дополнительное смещение в сторону селективности процесса, смещение и изменение наклона на участке активного растворения. Поляризационные процессы и инициация пленочного оксидирования при соответствующих потенциалах по отмеченной причине могут носить локально- и поверхностновыраженный дифференцированный характер. Сочетание отмеченных тенденций приводит к тому, что на потенциодинамических кривых с повышением температуры отжига образца происходит снижение максимального значения плотности тока j_m и смещение положения этого максимума в сторону большего потенциала. Таким образом, наблюдаемые особенности на анодных потенциодинамических характеристиках образцов являются результатом влияния температуры отжига на диффузионный процесс в области поверхности электрода, зависящий от барьерных условий. Подвижки барьерных условий (проявляемые на участке активного растворения металла) в результате отжига образцов связаны с изменением плотности дислокаций и деформационных состояний, текстуры поверхности, соответствующих компонентам сплава энергий активации.

Наличие в ГЦК структуре матрицы Ni двух частных позиций предоставляет достижимую при отжиге возможность структурной оптимизации статистически разупорядоченного распределения компонент в фольгенированном материале тройного сплава НМР-75. Релаксация микронапряжений,

Структурные характеристики образцов тройного сплава НМР-75

№ п/п	Температура отжига $T_{отж}$, °С	Параметр кристал- лической решетки a , Å	Относитель- ная микро- деформация $\epsilon \times 10^4$	Линейные размеры зерен D , Å	Относитель- ная плотность дислокаций $(\rho_T/\rho_D) \times 10^3$	Текстурный коэффициент TC(hkl)				
						hkl				
						(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
1	Неотож. (исходный слиток)	3,5841	23,7	400,3	363	0,80	1,65	1,40	1,17	0
2	Неотож. (цилиндр)	3,5846	15,5	214,1	444	0,02	4,08	0,20	0,70	0
3	Неотож. (деформиру- емая фольга)	3,5760	33,4	205,0	1000	0,50	0,35	3,55	0,60	0
4	500 (фольга)	3,5780	23,2	219,1	650	0,36	0,36	3,64	0,65	0
5	600 (фольга)	3,5770	25,4	321,4	485	0,50	0,39	3,45	0,66	0
6	700 (фольга)	3,5763	20,3	835,9	149	0,46	0,47	3,18	0,89	0
7	800 (фольга)	3,5774	1,70	991,8	11	0,97	1,17	1,54	1,02	0,31
8	900 (фольга)	3,5773	3,2	4689	4	0,80	0,92	1,53	1,42	0,32
9	1000 (фольга)	3,5788	–	–	–	0,61	0,87	2,17	1,05	0,29



Зависимость приведенных относительных интенсивностей рентгеноспектральных линий компонент сплава НМР-75 от температуры отжига образцов.

упорядочение и частичное переупорядочение компонент сплава, происходящие вследствие преодоления при отжиге энергетического барьера, приводит к модификации энергетической структуры электронной подсистемы в рамках исходной ГЦК структуры материала. Планарность образцов также влияет на тенденцию их поверхностно-энергетической модификации при отжиге. Отсюда, как следствие совокупности факторов, при $T_{отж} = 800^{\circ}\text{C}$ происходит резкое изменение параметров ε , D , ρ_T/ρ_D , $TC(hkl)$, скачок микротвердости H_{μ} .

Влияние отжига на микротвердость даже однокомпонентных материалов может носить более сложный характер, чем в исследованном тройном сплаве. К примеру, более общий случай немотонного изменения микротвердости от температуры отжига исходных аморфных покрытий на основе хрома представлен в [4]. В этой работе на значительно более сложной зависимости $H_{\mu}(T_{отж})$ отражено влияние кристаллизации электролитического аморфного покрытия, текстурирования, ограниченных фазовых процессов. В твердом растворе зависимость твердости от температуры обработки определяется соотношением процессов упрочнения и разупрочнения [5]. Первый процесс связан с дисперсионным твердением при распаде твердого раствора, а второй – со снижением плотности дислокаций.

С момента активации процесса перекристаллизации при переходе от $T_{отж} = 700^{\circ}\text{C}$ к $T_{отж} = 800^{\circ}\text{C}$ текстурный коэффициент для менее компактных кристаллографических плоскостей (111), (311) возрастает примерно в два раза, а для более компактной плоскости (200) – уменьшается в два раза. Таким образом, при $T_{отж} = 800^{\circ}\text{C}$ в плоскости поверхности фольги возрастает доля зерен с менее компактными кристаллографическими плоскостями. Подобные зависимости $TC(hkl)$ от температуры отжига хорошо проявляются в пленочных материалах, например, в ZnO [3]. Известно, что для монокристаллического рения высокой чистоты (компонента сплава НМР-75) микротвердость различных плоскостей отличается более чем в два раза [6]. Микротвердость границ зерен никеля из-за сегрегации в них примесей превышает микротвердость самих зерен [7]. Следовательно, с повышением размеров зерен должна повышаться функция текстурного коэффициента на проявлении микротвердости материала. Поэтому соотношение Холла-Петча между микротвердостью и средним размером зерна

$$H_{\mu} = H_{\mu 0} + \kappa D^{-1/2}, \quad (2)$$

где $H_{\mu 0}$ и κ – константы, для исследованных в данной работе образцов нарушается, но сохраняет описание тенденции. Способствует этому одновременное с ростом температуры отжига существенное изменение текстуры поверхности, микродеформаций и их распределения.

Заключение

Итак, параметры ε , D , ρ_T/ρ_D , $TC(hkl)$ проявляют достаточно высокую чувствительность к температуре отжига, особенно в областях экстремальных изменений. При $T_{отж}=800^{\circ}\text{C}$ реализуется существенное перетекстурирование фольги, резкое снижение плотности дислокаций на теле зерна, размеры зерен резко возрастают, а относительная микродеформация резко снижается.

В совокупности спектральные данные, параметры a , ε , D , ρ_T/ρ_D , $TC(hkl)$ с учетом формы зерен и особенностей их границ в широком спектре характеристик отражают изменения в однофазном материале и его поверхности. Температурная зависимость этих параметров углубляет представление об интегральных и локальных изменениях в структуре материала, о структурном упорядочении, в частности, в сечении параллельном плоскости фольги.

Изменения с температурой отжига указанных параметров и структуры электронной подсистемы отражаются на металлической связи в объеме и в поверхностном слое твердого раствора НМР-75. Следовательно, меняются микротвердость, адсорбционные характеристики поверхности, энергии активации компонент сплава и поляризация в гетерообласти при электрохимическом процессе. Это вносит поправки в барьерные условия для компонент сплава, приводит к изменениям на участках анодных потенциодинамических характеристик.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ремпель А.А., Гусев А.И., Малюков Р.Р., Амирханов М.М. Микроструктура и свойства палладия, подвергнутого интенсивной пластической деформации // *Металлофиз. новейшие технол.* 1996. 18. № 7. С. 14–21.
2. Barret C., Massalski. *Structure of Metals* (Oxford: Pergamon), 1980. P. 204.
3. Benny Joseph, Gopchandran K.G., Manoj P.K. et al. Optical and structural characterisation of ZnO films prepared by the oxidation of Zn films. // *Indian J. Phys.* 1998. 72A. № 2. P. 99–105.
4. Брехаря Г.П., Гертуц Е.Ю., Котляров А.П. и др. Коррозионные свойства электролитических аморфных покрытий, полученных на основе хрома. // *Металлофиз. новейшие технол.* 1999. 21. № 12. С. 46–49.
5. Уваров А.И., Зеладович В.И., Фролова Н.Ю. и др. Прерывистый распад в аустенитной азотсодержащей стали, предварительно подвергнутой нагружению ударными волнами. II. Твердость при непрерывном и прерывистом распаде // *ФММ.* 2000. 89. № 3. С. 93–99.
6. Бобылев А.В. Механические и технологические свойства металлов. Справочник. М., 1980.
7. Караваева В.В., Суховаров В.Ф. Влияние размера зерна на сопротивление деформации никеля // *Изв. вузов физика.* 1965. № 5. С. 40–48.

Поступила 19.10.2000

Summary

It was investigated influence of annealing temperature in the argon duration 30 min in the region of temperature 500–1000⁰C on the structure of the foils ($d = 0,2$ mm) from the ternary alloy NMR-75. The dynamic of change was observed in respect to the starting deformation of the foil. The relative microdeformation ε , the dimension of the grains D , the relative density of the dislocation ρ_T/ρ_D , the texture coefficient $TC(hkl)$ in the region of the extremal changes ($T_{an} = 800^{\circ}\text{C}$) show enough high sensitivity to the annealing temperature.