

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Запорізька політехніка»

Фізико-технічний інститут, інженерно-фізичний факультет

(повне найменування інституту, факультету)
фізичного матеріалознавства

(повне найменування кафедри)

Пояснювальна записка

до дипломного проекту (роботи)

магістр

(ступінь вищої освіти)

на тему «Вплив малих концентрацій ітрію на енергетику меж зерен»

Виконав: студент II курсу, групи ІФ-218м

Спеціальності 132 Матеріалознавство

(код і найменування спеціальності)

Освітня програма (спеціалізація)

Прикладне матеріалознавство

Алімерданов Р. С.

(прізвище та ініціали)

Керівник Ольшанецький В. Ю.

(прізвище та ініціали)

Рецензент Бялік Г. А. Скрипченко В. А.

(прізвище та ініціали)

м. Запоріжжя

2019 рік

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Запорізька політехніка»
(повне найменування закладу вищої освіти)

Інститут, факультет інженерно-фізичний

Кафедра прикладне матеріалознавство

Ступінь вищої освіти магістр

Спеціальність 132 Матеріалознавство

(код і найменування)

Освітня програма (спеціалізація) Прикладне матеріалознавство

(назва освітньої програми (спеціалізації))

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

В. Ю. Олійник В. Ю. Олійник
«17» 12 2019 року

ЗАВДАННЯ
НА ДИПЛОМНИЙ ПРОЕКТ (РОБОТУ) СТУДЕНТА(КИ)

Алімерданов Руслан Сіражудінович

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема проекту (роботи) Вплив малих концентрацій ітрію на енергетику меж зерен

керівник проекту (роботи) Олійник В. Ю. професор, д.т.н.

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом закладу вищої освіти від « » 20 року №

2. Строк подання студентом проекту (роботи)

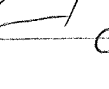
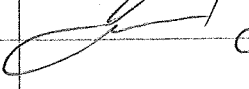
3. Вихідні дані до проекту (роботи) наукові видання, монографії, тези, періодичні видання.

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) 1. Вплив мікролегувальних елементів на енергетику меж зерен та властивості сплавів на основі нікелю (заліза) 2. Вплив ітрію на енергетику меж зерен сплавів на основі заліза. 3. Вплив ітрію на енергетику меж зерен сплавів на основі нікелю. 4. Охорона праці (аналіз потенційних небезпек та заходи по їх забезпеченню).

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

1. Вплив лантанодів на морфологію меж зерен збагачених вкрапленнями карбідних фаз. 2. Вплив ітрію на вільну енергію меж зерен високочистого нікелю. 3. Вплив ітрію на вільну енергію меж зерен високочистого заліза. 4. Вплив ітрію на оцінку енергії активації та міграції меж зерен високочистого нікелю. 5. Вплив ітрію на оцінку енергії активації та міграції меж зерен високочистого заліза. 6. Хімічний склад елементів які які досліджувалися

6. Консультанти розділів проекту (роботи)

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	прийняв виконане завдання
1	Ольшанецький В. Ю. професор, д.т.н.		
2	Ольшанецький В. Ю. професор, д.т.н.		
3	Ольшанецький В. Ю. професор, д.т.н.		
4	Нестеров О.В. доцент, к.т.н.		
Нормо – контроль	Ткач Д. В. к.т.н.		

7. Дата видачі завдання « 29 » вересня 2019 року.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів дипломного проекту (роботи)	Строк виконання етапів проекту (роботи)	Примітка
1	Закріплення та узгодження	02.10.2019	
2	Підбір матеріалів	05.10.2019	
3	Підготовка першого розділу	12.10.2019	
4	Підготовка другого розділу	20.10.2019	
5	Підготовка третього розділу	02.11.2019	
6	Підготовка четвертого розділу	19.11.2019	
7	Подання на нормо-контроль	14.12.2019	

Студент(ка)


(підпис)

Алімерданов Р.С.
(прізвище та ініціали)

Керівник проекту (роботи)


(підпис)

Ольшанецький В.Ю.
(прізвище та ініціали)

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна магістерська робота з теми: «Вплив малих концентрацій ітрію на енергетику меж зерен» містить 145 с., 8 табл., 23.рис., 96.джерел.

Об'єкт дослідження – механізм впливу малих концентрацій ітрію на енергетику меж зерен.

Предмет дослідження – дослідження впливу мікродобавки ітрію на стан і поведінку внутрішніх меж поділу в чистих металах і модельних сплавах на основі нікелю (заліза) підвищеної та технічної чистоти.

Мета роботи – знайти практичне вирішення питання про оптимальне мікролегкування складнолегованих жароміцних сплавів.

Методи дослідження – технологія з операцій з введення легувальних мікродобавок металевих елементів; методика проведення експериментів, дослідження стабілізованої структури травленням мікрошлифів і металографічний аналіз; експериментально-аналітична оцінка.

Реалізація поставленої мети припускає рішення наступних завдань: Зробити спробу оцінити вплив невеликих і зовсім малих добавок різних елементів на величину відносної міжфазної енергії і пов'язану з нею форму примежових виділень надлишкової фази; експериментальне визначення вільної зерномежової енергії у металах і сплавах; мікроскопічна характеристика.

ЗЕРНОМЕЖОВА ЕНЕРГІЯ, ВІЛЬНА ЕНЕРГІЯ, ЕНЕРГІЯ АКТИВАЦІЇ
МІГРАЦІЇ, ВПЛИВ МІКРОЛЕГУВАННЯ, РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНІ
ЕЛЕМЕНТИ, МІКРОДОБАВКИ ІТРИЮ, ПРИМЕЖОВЕ ВИДІЛЕННЯ

ЗМІСТ

Вступ	6
1 Вплив мікролегувальних елементів на енергетику меж зерен та властивості сплавів на основі нікелю (заліза)	9
1.1 Загальні відомості про ітрій та його властивості	9
1.2 Вплив мікролегувальних елементів (церій та ін.) на структурний стан меж зерен і властивості сплавів на основі нікеля (заліза)	27
2 Вплив ітрію на енергетику меж зерен сплавів на основі заліза	45
2.1 Вплив ітрію на вільну енергію меж зерен	45
2.2 Вплив ітрію на енергію активації та кинетику росту зерен у залізних сплавах	59
3 Вплив ітрію на енергетику меж зерен сплавів на основі нікелю	72
3.1 Вплив ітрію на вільну енергію меж зерен	72
3.2 Вплив ітрію на енергію активації та кинетику росту зерен у нікелевих сплавах	79
4 Охорона праці та безпека у надзвичайних ситуаціях	106
4.1 Аналіз потенційних небезпек	106
4.2 Заходи по забезпеченню безпеки	107
4.3 Заходи забезпечення безпеки в умовах надзвичайних ситуацій	121
4.4 Заходи забезпечення безпеки в умовах надзвичайних ситуацій	123
4.4.1 Заходи з пожежної безпеки	124
4.4.2 Планування попередження техногенних ситуацій	125
Висновок	127
Перелік посилань	130
Додаток А	140

ВСТУП

Розвиток нового наукового напрямку фізика та хімія поверхні припадає на середину минулого століття, хоча інтенсивні дослідження явищ, що відбуваються на міжфазних поверхнях поділу, почалися набагато раніше. Говорячи про поверхню твердого тіла, ми маємо на увазі декілька зовнішніх атомних площин кристалу, завтовшки близько $10 \text{ \AA}$, атомна та електронна будова яких суттєво відрізняється від такої в об'ємі кристала. Отже, змінюючи морфологічні ознаки будови поверхні (хімічний склад, структуру, фазовий та енергетичний стан), можна керувати її фізико-механічними та функціональними властивостями. Це стало передумовою виникнення та розвитку нового науково-технологічного напрямку – інженерії поверхні.

Відомо, що поверхня будь-якого тіла взаємодіє з навколишнім або робочим середовищем, властивості якого неперервно змінюються. Зміна властивостей середовища може привести до розчинення, випаровування або емісії поверхневих атомів. Це стосується конструкційних, інструментальних і функціональних матеріалів, а також більшості твердих тіл. Майже все, що нас оточує, поволі, але неминуче змінюється та деградує, реалізуючи певний еволюційний процес.

Між атомами, молекулами твердого тіла і середовища відбувається конкурентна взаємодія з утворенням кластерів, які, як правило, адсорбуються на міжфазній межі поділу. Під час зіткнень кластерів між собою та із молекулами зовнішнього середовища частина з них зростає, а частина – розпадається. Причому вірогідність росту кластерів за цих умов збільшується, а вірогідність розпаду зменшується відповідно до збільшення їхнього розміру.

Іноді після фазоутворення зовнішня поверхня поділу потрапляє в змінене за складом середовище, що викликає зміну її будови і властивостей, що може призвести до процесу деградації.

Енергетика меж зерен за певних зовнішніх умов (передусім підвищення температури) активізує міграційні процеси, що пов'язані з рухом меж зерен, це приводить до росту зерен або їх вклинювання (зникнення). Але процеси такого роду недостатньо висвітлені в світовій літературі, бо для пояснення кінетики цих змін використовують надто спрощені модельні уявлення, що не дає змоги отримати надійні з погляду точності кінетичні рівняння. Для розв'язання цієї складної проблеми автори монографії розробили нові модельні підходи, що дозволило створити низку диференціальних рівнянь, розв'язок яких дає надійні кінетичні залежності, що добре узгоджуються з експериментальними даними на базі модельних бінарних систем з різними високочистими основами.

Під час розгляду суто ізомерного росту зерен, завдяки встановленим експоненціальним залежностям, розроблений коректний метод оцінки поверхневої енергії. Це дало змогу усунути початкові стадії такого типу росту зерен і тим суттєво зменшити відносну похибку у визначенні енергії активації процесів міграції зерен і тим суттєво зменшити відносну похибку у визначенні енергії активації процесів міграції меж. Під час вивчення процесів узгодженого кооперативного росту однофазних та двофазних структур реалізовано спеціальний підхід, який на стаціонарній стадії росту дає змогу отримати специфічну будову фронту реакції, в кожній точці вздовж лінії якого діяла однакова результуюча рушійна сила.

Уперше для такого типу фронтів росту зерен було оцінено вплив на кінетику їх пересування включень дисперсних частинок, які або долалися (однаковими чи різноманітними) сегментами фронтів росту, або рухалися разом з ними. Окрім цього, для випадків розташування включень другої фази по межах зерен завдяки специфічному термодинамічному підходу зроблено уточнення оцінки міжфазної енергії для включень складної геометрії (з ламаними контурами вторинних фаз у нормальних перерізах структурних фрагментів).

Розвинені нові підходи щодо особливостей пересування складних меж поділу двофазної структури, що дало можливість розробити модельні уявлення для росту дендритних остовів у жароміцних сплавах за спрямованої кристалізації.

1 ВПЛИВ МІКРОЛЕГУВАЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ЕНЕРГЕТИКУ МЕЖ ЗЕРЕН ТА ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ НІКЕЛЮ (ЗАЛІЗА)

1.1 Загальні відомості про ітрій та його властивості.

У 1787 році Карл Арреніус знайшов у закинутій шахті неподалік від шведського містечка Іттербю невідомий раніше мінерал, що отримав назву ітербіт і надіслав його фінському хіміку Югану Гадоліну, тому що підозрював наявність у ньому вольфраму. Гадолін, проаналізувавши ітербіт у 1794 році, встановив, що на 38% він складається з оксиду невідомого раніше елементу. У 1797 році Андерс Густаф Екеберг отримав цей оксид в чистому вигляді. Перше підтвердження аналізу Гадоліна було опубліковано Андерсом Густафом Екебергом у 1797 році, який стверджував, що досліджуваний мінерал містить 47,5 частин нової землі. Примітний той факт, що шведський хімік Екеберг через три роки після відкриття ітрієвої землі запропонував перейменувати іттербіт в гадолініт.

Видилення чистого ітрію було вкрай важким. Лише у 1824 році Фрідріх Велер отримав металевий ітрій (хоча і з великою кількістю домішок) відновивши його калієм з хлориду ітрію.

У 1987 році ЧуЧінг-ву та Маокун-ву відкрили явище високотемпературної надпровідності у кристалах оксиду ітрію-барію-міді.

Останнім часом за кордоном особливо інтенсивно досліджуються електричні, магнітні та інші фізичні властивості РЗМ та їх з'єднань. Виявилися основні наукові центри, які займаються дослідженням РЗМ та їх сплавів. Із зарубіжних вчених найбільших успіхів в області розробки проблем РЗМ досягли: в США – Спеддінг, Даан, Карлсон, Дрісцен, Сміт, Макінтош (університет штату Айова у м. Еймсі), Гшнейднер (Каліфорнійський університет, Лос-Аламоської лабораторія), Лундін-Макгерті, Фунстон (дослідна лабораторія фірми «Дженерал Електрик»

у м.Цинциннаті), Міллер, Хімес (інститут ім. Баттеля у м. Коламбосі), Клебер, Кірпатрик (ядерна корпорація США), Колер (Окріджська лабораторія), Лове (хімічна компанія у м. Бурбанке) та ін.; у Франції – Тромб (лабораторія РЗМ національного дослідного центру у м. Белевю); у Англії – Локк; у ФРН – В. Ноддак та І. Ноддак (інститут геохімії у м. Бамберге); Іанделлі (італійська академія наук, у м. Генуя); Брауер (Фрайбургський університет). В СРСР роботи по сплавах РЗМ отримали значний розвиток у інституті металургії ім. А. А. Байкова та у інших науково-дослідних організаціях.

Ітрій знаходиться в III групі періодичної системи Менделєєва, відноситься до підгрупи скандію і має порядковий номер 39.

По таблиці міжнародних атомних ваг ітрій має атомну вагу 88,903.

Для визначення температури плавлення ітрію зазвичай застосовують два основних способи: визначення початку плавлення за допомогою оптичного пірометра з зникаючою ниткою і метод диференціального термічного аналізу.

Як відомо, температура кипіння і температура плавлення металу залежать від його чистоти. Перші дані по визначенню точки плавлення ітрію відносяться до 1918/19 р. Так, наприклад, Мотт [6] для точки плавлення ітрію дав значення 1250 °С, а для точки кипіння 2500 °С. Трохи пізніше Гюлтлер [7] точку плавлення ітрію виправив на 1490 °С. М. П. Славінський [4] повідомляв, що дані різних дослідників що до визначення точки плавлення ітрію укладаються в межах 1475-1490 °С, а температура кипіння визначена в 4600 °С.

До більш пізніх робіт по визначенню точки плавлення ітрію слід віднести роботи Даана [1, 8] і Е. М. Савицького [2]. Даан визначав точку плавлення ітрію методом Пірані за допомогою оптичного пірометра. Пірометру тарованого по чистим нікелю і платині. Цим методом (з точністю до ± 4 °С) після більш ніж 10 вимірювань температура плавлення ітрію була встановлена і в середньому дорівнює 1510 °С, а

температура поліморфного перетворення $1459\text{ }^{\circ}\text{C}$. На підставі попередніх досліджень Спеддінг і Даан Гшнейднер [5] пропонує за точку плавлення ітрію прийняти температуру $1552\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Рідкоземельні метали є поганими провідниками тепла, вони проводять тепло в 10 разів гірше багатьох металів.

Слід зауважити, що низька теплопровідність ітрію може викликати місцевий перегрів поверхні зразків при визначенні деяких фізичних властивостей, зокрема теплоємності.

Для ізотропних матеріалів модулі пружності E і G і коефіцієнт Пуассона однакові в усіх напрямках. Анізотропні матеріали характеризуються різними значеннями цих величин за різними напрямками.

Сучасна теорія твердого тіла дозволяє розраховувати модулі пружності для монокристалів. Для визначення модулів пружності вимірюють пружні деформації при статичних випробуваннях матеріалу. Найбільшого поширення набув метод збудження коливань звукової частоти.

Пружні властивості ітрію були визначені Смітом [10] на литому ітрії за швидкістю поширення звукових коливань. Лове [11] модуль пружності визначив по кривим деформація – напруження.

Пружні властивості ітрію в роботах [10] та [12] визначалися на зразках діаметром 4,8 мм і довжиною 152 мм. Досліджений метал містив 0–0,2 % O; 0,0–0,02 % N; 0,02–0,03 % C; 0,01–0,03 % Fe і Ni та 0,5–2 % Zr. Метал, отриманий відливанням у виливницю, додатково містив 0,02–0,03 % Ta. Автор роботи [12] досліджував зразки ітрію, що містять 0,39 % O; 0,0089 % Ni; 0,03 % Fe; 0,02 % Ca; 0,25 % Ta.

Значення модуля пружності, отримані Лове [12], майже в два рази вище, ніж у інших авторів [10, 12]. Однією з причин завищених значень модуля пружності може бути нижча чистота ітрію.

Ітрій, деформований холодною прокаткою, має більш високе значення модуля пружності.

У роботі [12] є дані по впливу температури на модуль пружності ітрію. Значення модуля при різних температурах були визначені методом резонансної частоти на пресованих прутках ітрію. Модуль пружності ітрію сильно знижується зі збільшенням температури. Автори роботи [12] прийшли до висновку, що за своїми пружними властивостями ітрій поводить себе аналогічно алюмінію.

Пружні константи монокристалла ітрію були визначені методом звукових коливань в температурному інтервалі 4,2–400 °K [9].

Чистота монокристалла ітрію була 99 %, причому основними включеннями були кисень і титан.

Середні значення пружних констант для монокристалла ітрію при кімнатній температурі виявилися рівними: модуль пружності – 6487–6456 кг/мм²; модуль зсуву 2600–2590 кг/мм²; коефіцієнт Пуассона 0,25.

Отримані дані близькі до значень пружних констант полікристалічного ітрію, що вказує на його відносно низьку пружну анізотропію.

Як встановлено дослідженнями, твердість металевого ітрію залежить від поєднання ряду факторів: методу отримання, вмісту домішок, термічної обробки, деформації, величини і орієнтації зерна.

Нами досліджена залежність твердості ітрію від методу його отримання і чистоти. За вихідний був узятий технічний ітрій чистотою 96–98 %, отриманий кальцієтермічним методом; його твердість була 100 кг/мм². Після зонного рафінірування електронним пучком твердість ітрію знижувалася до 70 кг/мм². Твердість дистильованого ітрію досягала 40–50 кг/мм².

Ряд дослідників опублікував значення твердості металевого ітрію в залежності від методу отримання. За даними роботи [11], твердість по Віккерсу металевого ітрію, отриманого відновленням фтористого ітрію кальцієм в танталових тиглях, коливається в межах 83–118 кг/мм². Для корольків металевого ітрію, виготовлених шляхом відновлення хлориду ітрію літієм з подальшою переплавою в дуговій печі, значення твердості вийшли в межах 38–66 кг/мм².

Вивчався вплив добавок міді, магнію, кальцію, алюмінію, індію, титану, цирконію, олова, ванадію, молібдену, хрому та заліза на твердість технічного ітрію (чистота 98%) [13]. Сплави виплавлялися в дуговій печі в атмосфері гелію. Присадки бралися в кількостях 0,1 і 5%. Були обрані сплави, що знаходяться в гомогенній і гетерогенній областях подвійних діаграм стану. Відомо, що мідь, магній і залізорозчиняються в твердому ітрії в значних кількостях (1–2%).

Мікроструктурний аналіз показав, що сплави ітрію з добавками 0,1 ваг. % різних елементів є однофазними, а сплави, в яких вміст добавок одно 5 ваг. %, – двофазними. Майже у всіх випадках по межах зерен виділялася евтектика.

В результаті вимірювання твердості встановлено, що кальцій, магній і індій дуже незначно змінюють твердість ітрію. Молібден, титан і ванадій підвищують твердість вихідного ітрію на 10–20 кг/мм². Мідь в кількості 0,1 % трохи знижує твердість ітрію, добавка ж 5 % Cu підвищує твердість ітрію на 15 кг/мм².

З обраних добавок найбільш значно підвищують твердість ітрію алюміній, цирконій, олово, хром, залізо, особливо якщо їх кількість становить 5 мас. %. Наприклад, добавка 5 % Al збільшує твердість вихідного ітрію в 2,5 рази.

Подібно твердості, міцність і пластичність ітрію залежать від ряду чинників. Автори досліджували залежність міцності і пластичності ітрію від його чистоти і від схеми напруженого стану (розтягування та стиснення). Для досліджень брали ітрії чистотою 97; 98,5 і 99,6 %.

Зразки для випробувань на розрив мали діаметр робочої частини 3 мм і розрахункову довжину 15 мм.

Для дистильованого ітрію відзначено зниження міцності при стисненні на 30 %, при розтягуванні на 10–15 % і збільшення пластичності на 25 % в порівнянні з ітрієм технічної чистоти.

Залежність механічних властивостей ітрія, виплавленого в дуговій печі, від температури показує що як для литого так і для пресованого металу чітко спостерігалось зменшення межі міцності і збільшення пластичності з підвищення температури і зниженням вмісту кисню. При одному і тому ж вмісті кисню пресований метал має більш високі значення міцності. Це свідчить про те, що ітрій кілька наклепується при гарячому пресуванні (705 °C).

Карлсоном вивчено вплив кисню, вуглецю та інших домішок на властивості ітрія. Межа міцності, межа плинності і подовження сплавів визначалися на відпаленні при 850 °C в вакуумі плоских зразках, отриманих шляхом прокатки виплавленого в дуговій печі металу.

Встановлено, що міцність ітрію мало змінюється в залежності від вмісту домішок в зазначених межах концентрацій.

Найбільший зміцнюючий ефект спостерігається при наявності водороду. Фтор, мабуть, знижує характеристики. Кисень і азот майже не впливають на властивості ітрію, а вуглець при великих змістах підвищує міцність і знижує подовження.

При легуванні ітрію титаном, ванадієм, хромом і кремнієм спостерігається помітне підвищення межі текучості і міцності.

Міцність ітрію залежить від ряду факторів: методу виплавки, кількості включень та термічної обробки. По своїй міцності ітрій найближче підходить до чистого титану. Міцність ітрію значно знижується з підвищенням температури при одночасному підвищенні пластичності.

Ітрій представляє інтерес для застосування в атомній техніці через відносно малого поперечного перерізу захоплення нейтронів, здатністю протистояти дії високої температури і порівняльною доступністю. Виняткова стійкість гідриду ітрія при високих температурах дозволяє рекомендувати його для використання в якості високотемпературного сповільнювача в атомних реакторах. Окис ітрія – один з найважливіших матеріалів в електронній техніці.

Обробка різанням і деформованість ітрію також залежить від його чистоти [1, 2]. Ітрій легко обробляється різанням.

Зазвичай обробка різанням включає обточування, фрезерування, свердління, розточування і шліфування.

Ітрій піддається куванню як в холодному, так і в гарячому стані. Гарячим куванням можна досягти великих обтиснень. Значно краще деформується ітрій при температурах вище 800 °С, але, так як при цій температурі він починає інтенсивно окислюватися, ковку необхідно проводити в нейтральній атмосфері або загортати злитки в фольгу з нержавіючої сталі. Для запобігання прилипання фольги злитки слід покривати окисом алюмінію Al_2O_3 . Повторним гарячим куванням вдається отримати смуги товщиною до 1 мм. Чистий по домішках впровадження ітрію ковкий при кімнатній температурі.

Недостатньо чистий ітрій можна прокатувати в холодну не більше ніж на 10–15 % за один прохід. Ітрій, що містить менше 0,05 % О, вальцюється в холодну на 60–90 % без помітного розтріскування.

Гаряча прокатка, як і гарячекування, легко проводиться при 800–850 °С.

Холодної прокаткою з невеликими обтисканнями і проміжними відпалу нами були отримані з ітрію стрічки і фольга товщиною 0,5–0,05 мм.

Гарячим штампуванням при 750–800 °С вдається отримувати прутки з кованих або прокатаних заготовок. Холодне штампування призводить до розтріскування і розшарування прутків ітрію. Тонкі деталі складної конфігурації можна отримувати з ітрію гарячим штампуванням в інертній атмосфері.

Одним з найбільш ефективних методів обробки обтисканням литих металів є гаряче пресування. Вдається відпресовувати в прутки злитки діаметром 50–140 мм. Температура пресування зазвичай вибиралася в межах 500–900 °С. Оскільки ітрій при цих температурах швидко окислюється,

рекомендується злитки покривати окисом алюмінію і загортати в мідні пакети.

Заготовки чистого ітрію були відпресовані при температурі близько 300 °С з 80 до 35–40 мм, причому застосовувалася графітове мастило.

Ітрій легко зварюється дуговим зварюванням з неплавким вольфрамовим електродом в атмосфері інертного газу. Спрямований метал при зварюванні в стик зазвичай не розтріскується. Набагато кращі результати виходять при зварюванні ітрію з іншими металами із застосуванням присадочного матеріалу (наприклад, хрому для поліпшення дифузії).

Для визначення емісійних і інших електричних властивостей ітрію і деяких його сплавів у нашій лабораторії було розроблено технологію отримання фольги завтовшки 0,15–0,2 мм і дроту діаметром до 0,5 мм.

Для отримання фольги і дроту з ітрію і його сплавів застосовувалася холодна прокатка з проміжними відпалами у високому вакуумі.

Для отримання напівфабрикатів з ітрію і його сплавів використовувалися метали, очищені дистиляцією або електронно-променевою плавкою.

Литі зразки (зазвичай прямокутної форми і розміром 5×15×30 мм і більше) ретельно обпилюють для створення при деформації рівномірних напружень по перерізу і відпалювали в печі ТВВ–4 в вакуумі $2 \cdot 10^{-6}$ мм.рт.ст. протягом 1–2 годин при температурі 900–1100 °С. Відпалені зразки деформувалися в середньому на 15–20 % за п'ять проходів з малими обтисканнями. Прокатка зразків проводилася на механічному або ручному прокатному стані. Потім зразки відпалювали при 900–1000 °С для зняття наклепу. У наступні цикли обробки зразки деформувалися в середньому на 25–30 % за кожен цикл з 5–6 проходів. Необхідний розмір досягався за декілька циклів узалежності від товщини вихідного металу.

Дослідження взаємодії ітрію з елементами VIII групи періодичної системи на прикладі сполуки ітрій – залізо проводилися за даними мікроструктурного, рентгенівського та термічного аналізів [14].

Залізо є перехідними металами IV періоду восьмий групи (атомний номер 26; атомна маса 55,85). Температура плавлення 1535 °C; атомний радіус 1,27 Å. При нагріванні і охолодженні заліза на термічній кривій спостерігаються температурні зупинки, що вказують на перетворення в твердому стані при 768, 910 і 1390 °C. При 768 °C відбувається магнітне перетворення (феромагнетизм зникає при нагріванні і з'являється при охолодженні). Кристалічна структура у точці Кюрі залишається не змінною (решітка об'ємноцентрована кубічна). При 910 °C відбувається поліморфні перетворення об'ємно центрованої решітки в гранецентризовану кубічну. Гранецентризована кубічна решітка стійка в інтервалі 910–1390 °C. При 1390 °C з'являється знову і існує до температури плавлення (1535 °C) решітка об'ємноцентрована кубічна [22].

Чисте залізо, що містить 99,9917 % Fe і тільки 0,0083 % домішок, має твердість по Бринелю 490 МПа, щільність 7,874 т/м³, намагніченість насичення 0,1714 Тл, коефіцієнт лінійного розширення $11,7 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, питомий електричний опір 97 нОм·м, температурний коефіцієнт електроопору $6,5 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$, модуль Юнга $21 \cdot 10^5$ МПа. Чисте залізо пластичне, має сріблясто-білий колір.

Технічно чисте залізо містить невеликі кількості домішок, природних його супутників, що потрапляють в нього з руди або з палива та повітря при виплавці. Серед них перш за все потрібно назвати С, Мп, Si, S, Р, О, N, H, Cu, Cr, Ni. Твердість технічно чистого заліза, що містить 99,9 % Fe, значно вище, ніж хімічно чистого; вона дорівнює приблизно 900 МПа. Механічні властивості: $\sigma_{\text{в}} = 300 \div 350$ МПа, $\delta = 35 \div 40\%$, $\psi = 65 \div 70\%$. Межі зерен у технічно чистого залізатовці, ніж у хімічно чистого, отриманого в лабораторії; в технічному залізі містяться включення, нерозчинні в твердому стані [22].

Максимальна розчинність ітрію в залізі і заліза в ітрії в твердому стані не перевищує 1 ваг. %. У системі є чотири хімічних сполуки

з'єднань: YFe_2 , YFe_3 , YFe_4 , YFe_9 . З'єднання YFe_2 , яке утворюється по перитектичеській реакції при 1125°C , містить 55,7 ваг. % Fe і являє собою кубічну фазу Лавеса (типу MgCu_2) з параметром решітки $a = 7,356\text{\AA}$; з'єднання YFe_3 , плавиться конгруентно близько 1400°C , містить 65,3 ваг. % Fe; з'єднання YFe_4 має температуру плавлення 1300°C і містить 71,5 ваг. % Fe; з'єднання YFe_9 плавиться при 1400°C і містить 5,0 ваг. % Fe.

Структури трьох останніх з'єднань не розшифровані. У системі є чотири евтектики:

- містить 25 ваг. % Fe і плавиться при 900°C ;
- утворюється міжсполуками YFe_3 , YFe_4 , містить 67 ваг. % Fe і плавиться приблизно при 1250°C ;
- утворюється між сполуками YFe_4 і YFe_9 , містить 81 ваг. % Fe, має температуру плавлення близько 1280°C .
- містить 87,5 ваг. % Fe та плавиться при 1280°C .

Вплив добавок ітрію на поліморфні переходи заліза встановити не вдалося.

Досліджувався вплив заліза на твердість і деформованість ітрію і встановлено, що добавка 5 % Fe підвищує твердість ітрію та кілька покращує деформованість технічного ітрію [13].

Беаудрі і Дааном [16] система сплавів Y-Ni була досліджена металографічним, термічним і рентгеноструктурним методами. В системі знайдено дев'ять хімічних сполук наступних складів: Y_3Ni , Y_5Ni_2 , YNi_2 , YNi_3 , Y_2Ni_7 , YNi_4 , YNi_{17} , які утворюються за перитектичеськими реакціями, і з'єднання YNi і YNi_5 , які плавляться конгруентно. Є три евтектики, що містять 34,8; 57,5 та 93,3 ат. % Ni і плавиться при 805 , 950 та 1285°C відповідно. Рентгенівським методом для деяких з'єднань визначені кристалічні структури: YNi – орторомбічна з $a = 4,10\text{\AA}$, $b = 5,51\text{\AA}$, $c = 7,12\text{\AA}$ та щільність $6,10\text{ г/см}^3$; з'єднання YNi_2 – гранецентрована кубічна типу MgCu_2 з $a = 7,18\text{\AA}$ та щільність $7,40\text{ г/см}^3$; з'єднання YNi_3 – ромбоєдрична решітка з $a = 8,60\text{\AA}$ і $\alpha = 33^\circ 48'$ (для

гексагональної решітки параметри мали значення $a = 5,20 \text{ \AA}$, $c = 24,30 \text{ \AA}$; з'єднання Y Ni_5 – гексагональна типу Ca Cu_5 з $a = 4,883 \text{ \AA}$, $c = 3,967 \text{ \AA}$; з'єднання Y_2Ni_{17} – гексагональна з $a = 8,34 \text{ \AA}$ та $c = 8,0 \text{ \AA}$.

При дослідженні магнітних властивостей сплавів системи $\text{Y} - \text{Ni}$ було встановлено, що температура магнітного переходу нікелю не змінюється від добавки ітрію. Жодне із з'єднань не було магнітним при кімнатній температурі.

Структура сполуки YNi була також визначена рентгенівським методом на монокристалічному зразку. З'єднання YNi мало моноклину ґратку з такими параметрами: $a = 4,414 \text{ \AA}$; $b = 7,14 \text{ \AA}$; $c = 5,501 \text{ \AA}$; $\gamma = 90,0 \pm 0,5^\circ$.

Використання рідкоземельних металів і ітрію при виробництві стали засноване на їх раскислювальній, десульфуруючій і дегазаційній здатності, тобто на їх високій термодинамічній активності. Ітрій та інші РЗМ не значно розчиняються (до 0,2–0,40 %) у сплавах на основі заліза. Однак ця невелика розчинність значно впливає на деякі властивості сплавів системи $\text{Fe} - \text{Cr}$, особливо на їх оброблюваність, подрібнення зерна, стійкість при підвищених температурах проти рекристалізації та окислення.

Вплив ітрію та інших РЗМ на властивості стали марки X15H25M3B3Ti , а також на властивості чистих заліза, нікелю та кобальту досліджувалося авторами робіт [17, 18].

У роботі [17] встановлено, що ітрій і лантан, як і мішметалл, не змінюючи міцності, значно покращують пластичність та ударну в'язкість стали X15H25M3B3Ti , при чому дія ітрію і лантану більше ефективно, ніж мішметаллу.

Ітрій та інші РЗМ при утриманні в межах 0,05–0,3 % очищують залізо, нікель та кобальт від шкідливих неметалічних включень, зменшують величину зерна, покращують механічні і в ряді випадків електричні та магнітні властивості, завдяки чому можуть бути використані для підвищення якості сплавів [18].

Вплив малих добавок ітрію на жаростійкість заліза і сталі X5, X13 та X25 розглядалися у роботі [19]. Було показано, що ітрій по різному впливає на жаростійкість заліза і сталі X5, з одного боку, і сталей X13 і X25 з іншого, що автори роботи пов'язують з різним складом утворюючих окисних плівок. Зростання швидкості окислення при введенні ітрію у залізна сталь X5 викликається збільшенням числа вакансій, а отже, і зростанням швидкості дифузії при заміні частини іонів Fe^{2+} в решітці FeO тривалентними іонами Y^{3+} . Підвищена жароміцність сталей X13 та X25, легованих ітрієм, зв'язується з утворенням складного окису хрому та ітрію типу шпінелі.

Детально досліджено вплив ітрію на окислюваність залізохромистих сплавів зарубіжними вченими [15]. Нержавіюча сталь, яка містить 25 % Cr , стійка проти окислення лише до $1093\text{ }^{\circ}\text{C}$. Легування такого сплаву 1 % металевого ітрію за умови дотримання правильного режиму плавки робить його стійким проти окислення при $1370\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Злиток сплаву, що містить 70 % Fe і 30 % Cr , виплавлений у дуговій печі, при тривалому нагріванні покривався товстим шаром окалини, а у зразка, легованого ітрієм, окислення обмежилось утворенням тонкої окисної плівки [15].

Раніше кращим за стійкістю проти окислення і ковким матеріалом вважався алюмінієвий сплав з 25 % Fe і 5 % Cr , стійкість якого пов'язана з утворенням на поверхні плівки окису алюмінію, що оберігає метал від окислення при нагріванні до $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Однак цей сплав при нагріванні набуває крупнозернисту структуру, зварні з'єднання стають крихкими до того ж цей сплав погано обробляється. Добавка 1 % Y за ефектом підвищення корозійної стійкості рівнозначна добавці 5 % Al , проте має ту перевагу, що ітрій зберігає дрібнозернисту структуру сплаву.

Компанією Дженерал Електрик плавкою у вакуумі виготовлено кілька тонн такого сплаву. Режим плавки строго контролювався, щоб попередити втрати ітрію, і, крім того, вміст кисню і вуглецю була низькою. Злиткам можливо було надати будь-яку форму: листи, прутки, дротабо труби. Ці

сплави показали хорошу стабільність роботи в умовах невеликих навантажень і високих температур, що забезпечувало їмшироке застосування [15].

Розроблено також високожаростійкий сплав, що володіє щебільшою стійкістю проти окислення, який мав наступний склад: 25 % Сг, 1 % Y, 3 % Al та інше залізо.

При високій температурі на цьому сплаві утворюється емалевидне окисне покриття, яке термостійке до 1420 °С. Подібна ж стійкість проти окислення досягається і при добавці 1 % торію до сплаву заліза з 30 % хрому та 1 % ітрію, але якість окисної плівки цього сплаву гірше.

У літературі [15] є також відомості про те, що відділ авіаційних двигунів компанії «Дженерал Електрик» досліджував вплив добавок ітрію на підвищення стійкості аустенітних нержавіючих сталей проти окислення, але помітного поліпшення властивостей не було отримано. Властивості ж стали типу 310 при добавці ітрію кілька поліпшувалися.

Є також дані по впливу ітрію на оброблюваність та міцність двох хромонікелевих сталей [20] наступного складу:

55 % Fe, 22 % Ni, 17 % Cr, 2,5 % Mo, 1,0 % Nb, 0,03 % C, 0,5 % Mn, 0,5 % Si, і 0–1,5 % Y;

36 % Fe, 37 % Ni, 18 % Cr, 0,5 % Mo, 1,5 % Nb, 1,0 % Al, 0,05 % C, 0,5 % Mn, 0,5 % Si та 0–2 % Y.

Перша сталь добре проковувалась на повітрі при 1035 °С, прокочувалася при 1010 °С до товщини 1,5 мм та потім прокочувалася у холодну до товщини 0,4 мм. У другій стали добавки ітрію не змінили помітно міцність при температурах відкімнатної до 1010°С, але пластичність сплаву зростала зі збільшенням вмісту ітрію. Найбільша пластичність виявилася при добавці 1,5 % Y.

Таким чином, ґрунтуючись на фізико–хімічних властивостях ітрію (високі температура плавлення, щільність та температура кипіння) і літературних даних по його випробуванню в металургії стали, можливо

очікувати, що застосування ітрію при виплавці сталей різних марок може виявитися досить ефективним.

Великою перевагою ітрію є те, щойого температура плавлення близька до температури плавлення стали. Це забезпечує хорошу засвоюваність і малий чад ітрію.

Так як модифікування структури сталі шляхом введення в розплав перед розливанням суми окисів РЗМ дало позитивні результати [21], слід припускати, що застосування для аналогічних цілей окису ітрію також виявиться ефективним.

Зазвичай ітрій розглядається і порівнюється з рідкоземельними металами (РЗМ) – церієм, лантаном, празеодимом і ін. На підставі періодичної системи Д. І. Менделєєва скандій, ітрій і усі РЗМ знаходяться в одній підгрупі, мають однакову валентність, рівну трьом, однакові структури кристалічних решіток і ряд інших близьких властивостей.

У літературі прийнято розділяти рідкісноземельні метали на дві підгрупи – церієву і ітрієву. В церієву підгрупу входять: церій, празеодим, неодим, прометій, самарій, європій і гадоліній; в ітрієву – тербій, диспрозій, гольмій, ербій, тулій, ітербій і лютецій. Фізичним обґрунтуванням поділу рідкоземельних металів на дві підгрупи є будова $4f$ – електронної оболонки. Загальна ємність її 14 електронів. Ітрій, що входить до складу елементів підгрупи ІІІА періодичної системи, відрізняється тієї ж особливістю будови зовнішніх електронних оболонок що і рідкоземельні метали, а саме: наявністю оболонок $5s^2 4d$. У ітрія в його основному стані $4f$ електрони відсутні, бо рівень $4f$ енергетично розташований дуже високо, щоб електрони могли його заповнити.

Для оцінки властивостей матеріалів і перспектив їх застосування в техніці найбільш плідним виявився метод фізико–хімічного аналізу.

Число фізичних і хімічних властивостей, вивченням яких в даний час займаються у фізико-хімічному аналізі, наближається до сотні.

Крім того, в фізико–хімічному аналізі дуже велике значення мають структурні методи – метод мікроструктури і рентгенографічний. Спільне вивчення декількох властивостей є однією з найбільш істотних особливостей методу фізико–хімічного аналізу.

В даний час не викликає сумніву існування залежності всіх характерних фізичних властивостей будь-якого елемента, зокрема металів, відбудови атомів данного елемента [3].

Особливо важливим є розподіл електронів у кристалах. Для РЗМ в літературі є дані про форму поверхні Фермі для ітрію та церію. Тепер можливо вважати доведеним, що в сплавообранні РЗМ велику роль відіграють в 4f – електрони[4].

Ітрій і РЗМ слабо розчиняються у сплавах на основі заліза. Однак невеликі добавки РЗМ і ітрію роблять значний вплив на деякі властивості залізо хромових сплавів.

При незначних добавках ітрію до сплавів Fe–Cr отримують сплави з високим опором окисленню на повітрі до температур вище 1100 °С. Добавка 0,5 Y до сплавів, які містять від 20 до 95 % Cr, інше залізо, викликає вказаний ефект.

У нікелеві сплави РЗМ вводять для підвищення тривалої міцності сплавів і збільшення терміну служби нагрівальних елементів, а також з метою поліпшення оброблюваності.

Наприклад, добавка ітрію покращує оброблюваність сплавів, здатних протистояти дії високих температур і корозії в атмосфері продуктів згорання висококалорійного палива. При добавці 0,5 % Y до Ni – 20 W – 20Cr сплав легко піддається куванню. Добавка 0,5 % Y краще, ніж 1 %.

Нікель має атомний номер 28, атомна маса 58,70. Густина 8,9, температура плавлення 1455 °С, температура кипіння 2900 °С. Утворює тверді розчини з Fe, Co, Mn, Cu, Pt, Au, Pd, Cr та ін. Електронна конфігурація– [Ar] 3d 4s. Має високу температуру плавлення, низьку електро – та теплопровідність, може намагнічуватися. Пластичний та ковкий.

Корозійностійкий в атмосфері, воді, лугах і деяких кислотах. Нікель інтенсивно поглинає гази. При плавці й гарячій обробці розчинені гази викликають крихкість. Нікель отримують з нікелевих, мідно–нікелевих, кобальт–нікелевих руд. Для отримання чистого нікелю (99,9 %) його рафінують електролізом.

Його важливість пояснюється різноманітними унікальними властивостями металу: додавання нікелю в сплави збільшує їх міцність, зносостійкість, корозійну стійкість, підвищує тепло- і електропровідність, поліпшує магнітні і каталітичні властивості. Завдяки високій хімічній, термічній і механічній стійкості застосовується в металургії (80 % загальної кількості) для виготовлення нержавіючої сталі, в реактивній авіації, ракетобудуванні, атомній, радіоелектронній, енергетичній, хімічній і харчовій промисловості. Переважна частина нікелю використовується для отримання легованих сталей і сплавів (з Fe, Cr, Cu і т. д.).

Відома здатність чистого нікелю витримувати великі ступені деформації (до 99,9 %). Зі збільшенням чистоти металу після холодної деформації і відпалу процес зростання зерна протікає більш інтенсивно, нерозчинні домішки сторонніх елементів при міграції кордонів зерен, як правило, відтісняються до периферії.

При дослідженні впливу легування ітрієм на структуру, фізико-хімічні і механічні властивості сталі ЕП-838 та сплавів платини виявилося велике значення для отримання дрібнозернистої і рівномірної структури має введення РЗМ, зокрема, ітрію. Їх розчинність в залізі невелика і тому вони не можуть викликати твердорастворне зміцнення. Вони пов'язують азот, кисень, сірку і можливо фосфор в тугоплавкі включення, які досить дрібні, що сприятливо впливає на механічні властивості сталі. Можливо також очікувати, що температура рекристалізації сталі при цьому підвищується.

При дослідженні впливу ітрію 0,01–0,1 на сталь ЕП-838 різних плавок, щомістять (мас.%): 0,05 С, 0,5 Si, 14 Mn, 0,5 і 0,8 Мо, 12 Cr, 0,15 Се, 4,5 Ni, 0,007 В, 0,03 і 0,003 S, 0,04 Р і 1,5 Al яке проводилося плавкою з

застосуванням армко-заліза, нікелю марки НО, ферохрому, Мп, Се, феробору та металевого ітрію високої чистоти. Злитки 50 і 100 кг виплавляли у відкритій індукційній печі з розливанням зверху в чавунні виливниці. Злитки були прокувати при температурах в інтервалі 1150–900 °С на прутки 20,14, 10 мм діаметром. Аналіз мікроструктури показав, що найбільш чистою за включеннями є сталь з максимальним вмістом ітрію 1 %. Так у вихідній сталі сума неметалевих включень становила 0,15 %, а уплавці з 1 % Y – не більше 0,007 об. %.

Локальним рентгеноспектральним аналізом показано, що в зразку, у який вводився церій, присутні сульфідні включення (виділення неправильної форми). У міру збільшення вмісту ітрію в сталі (при постійному утриманні церію) він як би витісняє церій з сульфідних включень, будучи більш активним. При цьому кількість церієвих сульфідів знижується, а в разі введення в сталь 1% Y сульфідні включення взагалі не були виявлені. Ітрій утворює також оксидні і, мабуть, оксисульфідні включення. Перші мають чітке огранювання, у других форма неправильна, що дозволяє легко їх розрізняти. У цих включеннях церій присутній, однак лише як додатковий елемент. Крім включень РЗМ в досліджених зразках були виявлені у великій кількості нітриди алюмінію, що мали пластинчасту форму. Максимальна твердість після гарту з 1000–1300 °С спостерігалася у сталі, в яку вводили 0,1 % Y [13].

У дослідницькій роботі по структурі і жароміцним властивостям сплаву ЖС6К з добавками ітрію і церію, вивчався його вплив на мікроструктуру і тривалі жароміцні властивості. Величина присадок легуючих елементів становила (% по шихті): 0; 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,0.

Плавки проводилися в індукційній вакуумній печі ІСВ-0,025 ПФМ-1 за технологією, прийнятою для сплаву ЖС6К. Добавки РЗМ, загорнуті в алюмінієвого фольгу, поміщали на «комір» печі, скидали в розплав металу за 2–3 хвилини до випуску металу в керамічні оболонки. Дослідження впливу добавок ітрію і церію на структуру і властивості сплаву ЖС6К проводилося у

литому та термічнообробленому станах. Виявлення структурних складових сплаву проводили в реактиві наступного складу: $4\text{CuO}_4 + 20\text{мл H}_2\text{O}_4 + 20\text{ мл HCl}$.

Мікролегування ітрієм в кількості 0,01–0,05 % не викликає змін в мікроструктурі сплаву ЖС6К, при цьому ітрій залишається розчиненим у твердому розчині. Фаза з ітрієм, пофарбована в чорний колір, починає з'являтися в сплаві при легуванні його ітрієм в кількості 0,06 % і вище. При цьому з підвищенням добавки ітрію збільшуються розміри і кількість ітрієвих з'єднань в структурі сплаву ЖС6К. Помічено, що в окремих плавках при великих змістах ітрію в сплаві (0,6–1,0 %) збільшується кількість і розмір ліквацийних ділянок γ' -фази (білі великі виділення), які у всіх випадках утворюються в междендрітних областях, збагачених титаном.

Мікрорентгеноспектральним аналізом встановлено, що виділення фази, що містить ітрій, переважно утворюються безпосередньо на кордоні ліквацийних ділянок γ' - фази і карбідів M_6C . Таке переважне утворення в зазначених місцях ітрієвої фази обумовлено на явність в ній більшого, ніж в матриці, змісту нікелю. До складу цієї фази крім ітрію входить і нікель, причому інтенсивність нікелевого випромінювання фази близька до інтенсивності випромінювання матриці або трохи перевищує її. Титан і хром в досліджуваній ітрієвій фазі повністю відсутні. Ймовірно, в невеликих кількостях в цій фазі є вольфрам, молібден і кобальт. Рентгенівським методом встановлено, що ця фаза являє собою інтерметалідне з'єднання нікелю та ітрію $\text{—Ni}_3\text{Y}$.

Вивчення мікроструктури сплаву ЖС6К, легованого ітрієм, після термічної обробки по режиму – нагрів до 1210°C , витримка 4 години, охолодження на повітрі – показало, що в структурі плавок ітрієві з'єднання виділяються в основному по межах зерен. Під час нагрівання відбувається розчинення ітрієвих з'єднань в твердому розчині, міграція ітрію по межах зерен та виділення знову у вигляді сполуки Ni_3Y під час охолодження сплаву на повітрі вже по межах зерен.

Мікролегування ітрієм і церієм в різних кількостях не викликало змін в будові основній упрочнюючій γ' – фази в процесі старіння при 800 °С протягом 200 годин. У всіх випадках γ' – фаза мелкодисперсна, характерна для сплава ЖС6К. Збільшення витримки до 1000 годин більш викликає деяку коагуляцію γ' – фази, при чому у зразках без ітрію процес коагуляції більш інтенсивний. Підвищення тривалості витримки при старінні до 2000 годин викликає утворення голкоподібних виділень подвійного карбіду M_6C . У сплаві, нелегованого ітрієм чи церієм, ці виділення більш крупні і їх більше, ніж у сплава що містить 0,05 % Y чи 0,02 % Ce.

Вказані вище дані про зміни у структурі ЖС6К зв'язані з обмеженою розчинністю ітрію та церію в твердому розчині. При невеликому вмісті ітрію і церію вони залишаються в твердому розчині і заповнюють вакантні місця в кристалічній решітці. Розчинення ітрію і церію призводить до істотної зміни параметрів кристалічної решітки матриці. У зв'язку з цим розчинність ітрію і церію у сплаві вельми незначна. Викликаючи спотворення кристалічної решітки, ітрій і церій загальмовують дифузійні процеси, що призводить до деякого уповільнення структурних перетворень і процесу коагуляції зміцнюючих фаз. Введення ітрію і церію в сплав у кількості, що перевищує їх розчинність у твердому розчині, призводить до виділення вільних частинок фази типу M_3Y , що містить ітрій або церій, як у зернах, так і по кордонах, що призводить до зміни структури та властивостей сплаву [13].

1.2 Вплив мікролегувальних елементів (церій та ін.) на структурний стан і відповідні властивості сплавів на основі нікелю (заліза)

У роботах [24–30, 32–49] зроблено спробу оцінити вплив невеликих і зовсім малих добавок різних елементів на величину відносної міжфазної енергії і пов'язану з нею форму примежових виділень надлишкової фази. У

роботі [25] викладено принципову методику проведення експериментів, яка ґрунтувалася на встановленні дійсних двограних кутів контакту карбідів із матричною фазою (ферритом або аустенітом) з використанням графіків частоти виміряних значень кутів. Розрахунок відносної міжфазної енергії здійснювали за формулою Сміта

$$\frac{\gamma^{ij}}{\gamma^{ii}} = \frac{1}{2\cos\frac{\theta}{2}},$$

де γ^{ij} – міжфазна енергія (натяг) на межі матриця – виділення;

γ^{ii} – міжзеренна енергія, або натяг на межі поділу матриця – матриця; θ – рівноважний двограний кут.

Ця формула в наведеній вище формі є зручною енергетичною характеристикою межі поділу різнойменних фаз, оскільки безпосереднє визначення вільної енергії будь-якої відносно узятій межі пов'язане зі значними (часто нездоланими) експериментальними труднощами [25]. Важливість цього відношення ще більше зростає, якщо врахувати, що в реальних сплавах межі матричної фази рідко бувають чистими. Майже завжди на них є виділення надлишкової фази (карбіди, нітриди, інтерметаліди або різні евтектичні конгломерати). Багато з цих виділень може існувати у вигляді найтонших прошарків (плівок), що фактично повністю «змочують» поверхні матричної фази, які сполучаються. Проте найчастіше на межах зерен доводиться спостерігати потовщені лінійні прошарки переривчастого або практично безперервного характеру, окремі сфероїдизовані частинки і евтектичні (а іноді й евтектоїдні) розгалуження [35].

Зазначимо, що як впливає з літературних джерел [25, 50], відносна вільна енергія міжфазної межі (тобто спільної межі матриці та фази виділення) в технічних сплавах практично менша за одиницю.

Отже, можна констатувати, що вільна енергія межі поділу матриця-карбід (змінюю енергії вздовж лінії межі часто можна нехтувати) звичайно менша за енергію межі матриця – матриця (через ефект кращого «припасування» граничних різнорозмірних атомів) і лише порівняно в окремих випадках дорівнює або навіть дещо перебільшує її. Звідси безпосередньо випливає, що рівноважні сегрегації позитивних (гирофільних) адсорбатів повинні передовсім виникати на межах поділу матриця – матриця, оскільки це здатне забезпечити системі більший термодінамічний виграш порівняно з тим випадком, коли адсорбати накопичуються на спільній межі матриця – фаза виділення.

Мабуть, наведена обставина дає змогу в багатьох випадках нехтувати змінюю вільної енергії γ^j на межах різнойменних фаз і як домінанту розглядати зміну зерномежової енергії γ^j . Такий підхід виявився виправданим для розгляду особливостей впливу різних за адсорбційною активністю елементів на відносну міжфазну енергію і морфологію примежових виділень другої фази в металевих системах на основі заліза і нікелю.

До елементів, що підвищують величину відносної міжфазної енергії межподілу карбід – аустеніт (γ^{AK}/γ^{AA}), належать В, О, Р, W, Мо, V, Ti, Al, CuSi. Підвищення величини вказаного відношення, мабуть пов'язано з пониженням цими елементами зерномежової енергії аустенітних зерен, що узгоджується з незначною розчинністю всіх перелічених елементів в аустеніті. Але розчинність елемента в матричній фазі, з певними застереженнями, може розглядатися як критерій його адсорбційної активності на межах зерен [25]. Всі ці дані в сукупності можуть слугувати підставою припускати прояв позитивної поверхневої активності вказаними вище елементами на межах зерен аустеніту.

До елементів, що знижують відносну міжфазну енергію аустеніто – карбідних меж, належать Pt, Ni, MnCr. Можна з певною упевненістю припустити у цих елементів здатність проявляти негативну поверхневу

активність на межах поділу аустеніт – аустеніт, що спричиняє (внаслідок збільшення міжзеренної вільної енергії) певну тенденцію до перерозподілу будь-якого з перерахованих елементів у напрямку «відтоку» надлишку елемента, що утворився із певних причин, на міжзеренній межі в матриці. Підвищена розчинність цих елементів в аустеніті й деякі інші ознаки (див. [25]) також свідчать на користь зробленого припущення.

Що відносно фериту поверхневими елементами, що знижують вільну енергію феритних зерен, які контактують, є O, W, Mo, Ni, Mn, P, Cu і Ti. Елементи Al, V, Cr і Si, які добре розчиняються у α -Фета знижують величину відповідної відносної міжфазної енергії – $\gamma^{\text{ФК}} / \gamma^{\text{ФФ}}$ (переважно, мабуть, завдяки підвищенню енергії меж поділу феррит–ферит), повинні, на противагу першій групі елементів, проявляти якоюсь мірою негативну активність на межах зерен феритної матриці.

З іншого боку важко помітити скільки-небудь помітний вплив всієї групи розглянутих легувальних елементів на величину двогранного кута і відношення поверхневих енергій меж аустеніт–ферит і аустеніт–аустеніт, що свідчить про гірше кристалографічне сполучення, гірший кристалогеометричний зв'язок) довільних міжфазних меж феррит–аустеніт порівняно з межами цементит–аустеніт.

Отже, резюмуючи вищевикладене, можна вважати, що легувальні (мікролегувальні) елементи, що зменшують поверхневу вільну енергію на межах аустеніт–аустеніт (а також ферит–ферит), спричиняють розрив, коалесценцію, а в деяких випадках і помітну сфероїдизацію карбідної сітки, яка виникає на межах матричної фази (звичайно, за умови, що відносна міжфазна енергія у разі такого зменшення міжзеренної енергії обов'язково зростає).

До сказаного додамо, що такі поверхнево-активні елементи, як церій, бор, цирконій та інші, здатні зруйнувати і сфероїдизувати не лише примезові виділення надлишкової фази у вигляді сітки, але і розгалужені евтектичні прошарки по межах зерен у сплавах ледебуритного класу [51].

Важливо відзначити і те, що процес сфероїдизації лінійних примежових прошарків другої фази (наприклад, карбідів) під впливом позитивних адсорбатів значно легше відбувається в заздалегідь zdeформованих сплавах, оскільки у цьому випадку виявляється результат успадкування ними отриманих під час деформації численних дефектів кристалічної структури.

Підвищений рівень дефектності структури, з одного боку, сприяє прискоренню дифузійного пересичення компонентів вторинних фаз у процесі сфероїдизувального відпалу, а з іншого боку – сприяє рівномірнішому розподілу другої фази в об'ємі матриці навіть в умовах уповільненого охолодження сплавів від температур однофазного стану [27]. Остання обставина також сприяє усуненню примежової сітки, оскільки товщина міжзеренних прошарків у такому разі виявляється суттєво меншою, ніж зазвичай.

Спеціально зазначимо, що елементи, які збільшують відносну міжфазну енергію, насамперед через підвищення вільної енергії межі поділу матриця-фаза виділення, створюють додатковий стимул до сфероїдизації скупчень пластинчастих частинок (наприклад, карбідних пластинок у складі перліту) під час відпалення сплавів, оскільки скорочення у такому разі загальної протяжності таких міжфазних меж забезпечує системі помітний термодінамічний виграш.

Розглянуті вище особливості впливу елементів на різні за природою межі зерен мають надзвичайно важливе значення для отримання в сталях і сплавах необхідних механічних характеристик. Зважаючи на викладені уявлення, особливе зацікавлення викликає питання оптимального мікролегкування жароміцних ливарних сплавів рідкісними і рідкісноземельними поверхнево-активними елементами. Перш ніж висловити остаточну думку з цього питання, розглянемо дещо детальніше вплив різних елементів на відносну міжфазну енергію і пов'язану з нею морфологію примежових виділень у сплавах на нікелевій основі.

У роботі [30] розглянуто доволі широкий спектр жароміцних сплавів (основа: 0,15 – 0,20 % C; 15 – 20 % Fe; 14 – 16 % Cr; 2,8 – 3,5 % Mo; 2,9 – 3,5 % W; інше – Ni) додатково і різнолегованих одним з таких елементів (або змішаною добавкою у вигляді комбінації РЗМ): титаном, алюмінієм, бором, ніобієм, цирконієм і мішметалом. Дослідження стабілізованої структури показало, що лише введення малих добавок бору, цирконію і мішметалу викликає збільшення міжфазної енергії меж надлишкова фаза-нікелевий твердий розчин. Це приводить до розподілу примежових виділень у вигляді окремих частинок сфероїдальної форми, тобто забезпечує досягнення, як показано нижче, найсприятливішої для багатьох властивостей жароміцних сплавів морфології примежових фаз. Проте питання про розумне легування (мікролегування) таких сплавів елементами, що діють максимально сприятливо на морфологію примежових виділень (особливо частинок карбідної фази), у згаданій роботі не ставили.

Практично вирішення питання про оптимальне мікролегування складнолегованих жароміцних сплавів продемонстровано у роботах [33, 36] стосовно добавок таких елементів, як бор, церій і цирконій. У першій з цих робіт ретельно проаналізовано вплив різних кількостей бору і церію (як у окремих, так і у змішаних варіантах введення їх у сплав) на зміну енергетичного стану меж зерен основної фази у напрямі формування і стабілізації сфероїдальних карбідів, замість примежових прошарків сіткового типу.

Вихідним матеріалом (основою) слугував жароміцний сплав, виплавлений у відкритій індукційній печі, за хімічним складом близький до деяких промислових сплавів (19 % Cr; 3,5 % W; 2,5 % Mo; 4,8 % Co; 2,3 % Al; 2,9 % Ti; інше – Ni). Бор і церій вводили під час переплавлення основи у вакуумній печі (див. дозування у табл.1). Плавки проводили в алундових тиглях. Отримані 80-грамові зливки розрізали на зразки у вигляді шайб.

Зразки проходили гомогенізацію за 1200 °C з витримкою 4 год і старіння за 980 °C протягом 100 годин для повнішого виділення

надлишкових фаз; при цьому форма примежових виділень наближалася до рівноважної.

Таблиця 1.1 –Добавки легувальних елементів до основного складу нікелевого сплаву

Номер варіантів сплаву	Вміст елементів, % (мас.)			Номер варіантів сплаву	Вміст елементів, % (мас.)		
	B	Ce	B+Ce		B	Ce	B+Ce
1	0,01	-	-	13	-	0,010	-
2	0,02	-	-	14	-	0,015	-
3	0,03	-	-	15	-	0,020	-
4	0,04	-	-	16	-	0,030	-
5	0,05	-	-	17	-	0,050	-
6	0,06	-	-	18	-	0,080	-
7	0,08	-	-	19	-	0,100	-
8	0,10	-	-	20	-	0,150	-
9	0,15	-	-	21	-	0,200	-
10	0,20	-	-	22	-	-	0,010+0,005
11	-	0,002	-	23	-	-	0,080+0,080
12	-	0,005	-	24	-	-	0,200+0,200

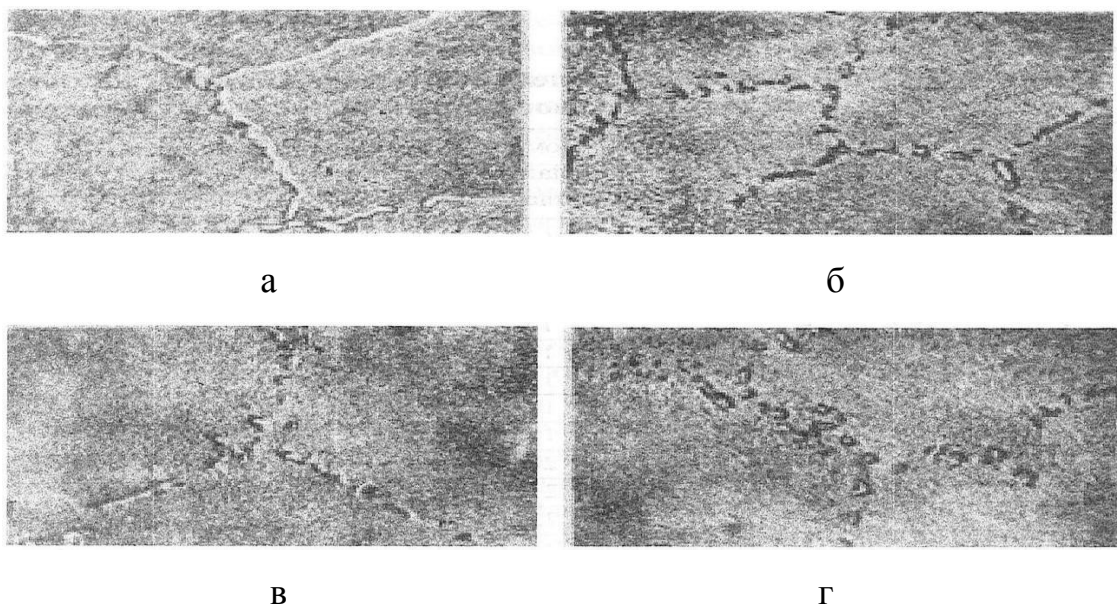
Травлення мікрошліфів здійснювали в реакторі Марблї, а металографічний аналіз проводили з використанням світлової імерсійної оптики.

Аналіз мікроструктур дав змогу встановити деякі морфологічні особливості, які визначаються характеру додаткового (зокрема комплексного) легування вихідного сплаву бором і церієм.

Особливо цікавими в цьому аспекті виявилися плавки із церієм. Після введення у жароміцний сплав 0,002 % церію стійкою формою карбідних

виділень виявилася безперервна сітка (рис. 1.1, а), що оточує великі зерна матриці, по перетину яких помітна велика кількість дрібних частинок γ' -фази, що виділилася. Збільшення кількості введенного церію (до 0,05 %) привело до заміни суцільної карбідної сітки окремими короткими частково сфероїдизованими прошарками (рис. 1.1, а).

Найефективнішими виявилися добавки церію у кількостях 0,10 і 0,20 % (рис. 1.1, в і г). У цьому випадку по межах матриці сплаву спостерігаються ланцюжки сильно сфероїдизованих карбідних частинок.



а – 0,002 % (мас.) церію; б – 0,050 % (мас.) церію; в – 0,100 % (мас.) церію; г – 0,200 % (мас.) церію ($\times 1150$)

Рисунок 1.1– Примежові виділення карбідів у нікелевому складно легованому сплаві (ЖСЗЛС), який мікролегований церієм

Аналогічні результати отримано і після введення бору. Добавка в сплав 0,01 % бору зберегла характер вихідної структури: на межах зерен основної фази можна спостерігати суцільну карбідну сітку. Збільшення частки легувальної добавки до 0,04 % запобігло утворенню стійкої примежової сітки, замінивши останню окремими сильно сфероїдизованими частинками

карбіду. Подальше підвищення кількості бору (до 0,02 %) не привело до суттєвих змін у формі карбідних виділень.

Вплив малих добавок як церію, так і бору на характер примежового розподілу карбідної фази можна пояснити з позицій уявлень про внутрішню адсорбцію легувальних елементів [25, 52, 53]. Обидва елементи практично нерозчинні в нікелевій матриці, і, ймовірно, характеризуються високою позитивною адсорбційною активністю відносно меж матричної фази. Можна вважати, що великий діаметр атомів церію (3,64 кХ) і малий - атомів бору (1,78 кХ), мабуть, найсприятливіший для зняття локальних пружних деформацій у перехідній міжкристалітній зоні, щоз'єднує сусідні зерна матриці (для нікелю атомний діаметр становить 2,49 кХ).

Отримані результати переконують в тому, що чітко виражена тенденція до сфероїдизації прошарків надлишкових карбідів спостерігається лише у разі введення церію або бору в кількостях, що не перевищують кількостей цих елементів, які зазвичай додаються в жароміцні сплави.

Спільне ж введення у досліджуваний жароміцний сплав церію і бору показало, що сумарний вплив цих елементів на сфероїдизацію примежових карбідів не відповідає принципу адитивності. За незначних добавок церію і бору (0,005 % Се і 0,01 % В) ще відчувається деяка схильність сплаву до утворення ланцюжків слабкосфероїдизованих карбідних частинок та вже після введення лігатури, що містить 0,08 % церію і 0,08 % бору, утворюється практично безперервна сітка. Подальше збільшення у сплаві вмісту цих елементів (0,2 % Се + 0,2 % В) приводить до появи евтектичних конгломератів (скоріш за все, карборидної евтектики).

Зменшення ефекту сфероїдизації у разі сумісного легування нікелевого сплаву церієм і бором (за вибраних поєднаннях концентрацій), очевидно, пояснюється «конкуренцією» цих добавок, що приводить до істотного взаємного послаблення горофільних властивостей. Про можливість існування таких явищ повідомлено в роботах [31, 52, 54].

В іншій роботі [33] вже розглянуто зв'язок форми примежових карбідів із різними властивостями жароміцного ливарного сплаву типу ЖСЗЛС. Регулятором форми карбідних виділень знову-таки булитісамі бор, церій і на додаток до них цирконій. При цьому враховували, що ступінь впливу цих елементів визначається не тільки зміною морфології примежових карбідів, але і мікролокальними змінами в атомній структурі меж матриці, що виявляються у разі введення навіть дуже невеликих («гомеопатичних») доз будь-якого поверхнево-активного адсорбату.

Нагадаємо, що на той момент у літературі не було жодних детальних відомостей про зв'язок форми примежових виділень надлишкової фази з показниками тривалої міцності, термостійкості й іншими міцнісними характеристиками сплавів на нікелевій основі. Наприклад, доволі добре відомо, що сіткові виділення крихкої карбідної фази сильно знижують жароміцність матеріалів. Водночас навіть у роботах оглядового характеру з оцінювання ролі міжзеренних меж у процесі повзучості й тривалого руйнування (наприклад, [55], практично не наведено даних про вплив ступеня сфероїдизації і коагуляції примежових карбідів на показники жароміцності.

Як наголошено в роботі [56], розчинені домішки, що здатні адсорбуватися на межах зерен, збільшують схильність сплавів до міжзеренного руйнування за високих температур. Проте автор роботи, що містить доволі повний огляд літературних даних, стверджує, що відомостей з цього питання поки що не достатньо.

У роботі [33] якраз і зроблено спробу розглянути ці актуальні питання в тому випадку, коли жароміцний сплав є легованим хромом, вольфрамом, молібденом, кобальтом, алюмінієм і титаном. Сплав готували у відкритій індукційній печі на чистих шихтових матеріалах. З отриманого сплаву відлили у вакуумі (10^{-2} мм рт. ст.) заготовки для випробувань на ударну в'язкість, тривалуміцність і термостійкість. Під час вакуумного переплаву проводили присадку бору, церію і цирконію у виділігатур з нікель-

бору, силікоцирконію та мішметалу. Вміст кожного з цих елементів у зливках за розрахунком утворює такий ряд концентрацій: 0,002; 0,01; 0,08; 0,1 і 0,2 %.

Литі заготовки проходили гомогенізацію за 1200 °С - 4 год, а відтак старіння за 950 °С протягом 100 год з метою максимального наближення форми примежових виділень карбідної фази до рівноважної. Потім із заготовок виготовили стандартні зразки для випробувань на тривалу міцність (шість зразків на одне випробування) та ударну в'язкість (три зразки на одне випробування), а також конічні шайби для випробування на термічну втому й окремо зразки для дослідження мікроструктури.

Тривалу міцність оцінювали за часом до руйнування зразка за температури 950 °С і напруження 122,6 МН/м². Випробування на ударну в'язкість проводили за кімнатної температури.

Термостійкість визначали за кількістю циклів «нагрів до 960 °С – охолодження у маслі» до появи першої тріщини, видимої за десятиразового збільшення. Результат кожного окремого випробування визначали як середнє арифметичне з даних, отриманих на шести конічних шайбах.

Травлення зразків для мікродослідження проводили в реактиві Марблї. Структури вивчали на мікроскопі МІМ-7 зі збільшенням 1200 разів.

Дослідження характеру розподілу надлишкових примежових карбідів у зливках з мікродобавками бору і церію показало, що у разі збільшення у сплав вмісту будь-якого з цих поверхнево-активних (горофільних) елементів спостерігається поступова зміна форми карбідних виділень від монолітної сітки, що охоплювала зерна матриці, до окремо сильно сфероїдизованих частинок, які розташовані ланцюжками вздовж меж. Найбільш виражена сфероїдальна форма примежових виділень карбідної фази виникає за вмісту бору і церію в кількості 0,05 і 0,10 % відповідно.

Отже, перехід від «нормальної» (сіткової) форми розподілу карбідів по межах зерен до «аномальної» (ланцюжки сфероїдизованих частинок) охоплює цілу гаму проміжних конфігурацій. Кожну з них можна охарактеризувати наявністю певної сукупності відокремлених один від

одного прошарків карбїду з певним значенням дійсного двогранного кута контакту з прилеглими до них зернами матриці (як вже наголошено вище, дійсний кут будь-якого потрійного стику зерен відповідає нормальному перерізу меж і може бути визначений із графіків частоти кутових величин [31].

Ці експериментальні дані добре відповідають результатам, щоотримані в більш ранній роботі ([36]) на нікелевому сплаві аналогічного складу.

Приблизно таку ж картину отримано і на зразках з цирконієм. Аналіз показав, що в разі введення сплав цього елемента в кількості 0,002 % порівняно стабільною формою виділень надлишкової карбїдної фази залишається безперервна сітка. Збільшення вмісту цирконію до 0,05 – 0,08 % приводить до утворення ланцюжків карбїдних частинок. На мікрофотографії чітко видно, що всі частинки карбїдної фази у стиках з суміжними зернами матриці мають двогранний кут, відмінний від нуля (безперервним виділенням сіткового характеру, як вже наголошено вище, можна приписати нульовий кут контакту із зернами основної фази). Коли концентрація цирконію зростає до 0,2 %, ступінь сфероїдизації карбїдних частинок стає фактично максимальним.

Укряй незначна (практично дорівнює нулю) розчинність цирконію у нікелі [57] і сфероїдизація примежових карбїдів, викликана ним відповідно до запропонованої нами концепції [25] і відбувається, швидше за усе, внаслідок помітного зниження вільної енергії поверхні поділу матриця-матриця, дасть змогу зарахувати цирконій до елементів, що відрізняються сильною горофільністю щодо меж нікелевого твердого розчину.

Вивчено спільний вплив форми примежових виділень карбїдів, яка залежить від концентрації поверхнево-активної домішки, і безпосередньо кількості самої домішки, на механічні властивості нікелевого жароміцного сплаву. Максимальні значення ударної в'язкості відповідають таким концентраціям горофільної речовини: 0,05 % бору, 0,08 % церію і 0,2 % цирконію (рис. 1. 2, а). Із аналізу мікроструктур зразків випливає, що вказані

кількості горофільних абсорбатів забезпечили фактично повну сфероїдизацію карбідних виділень (див. рис. 1.1).

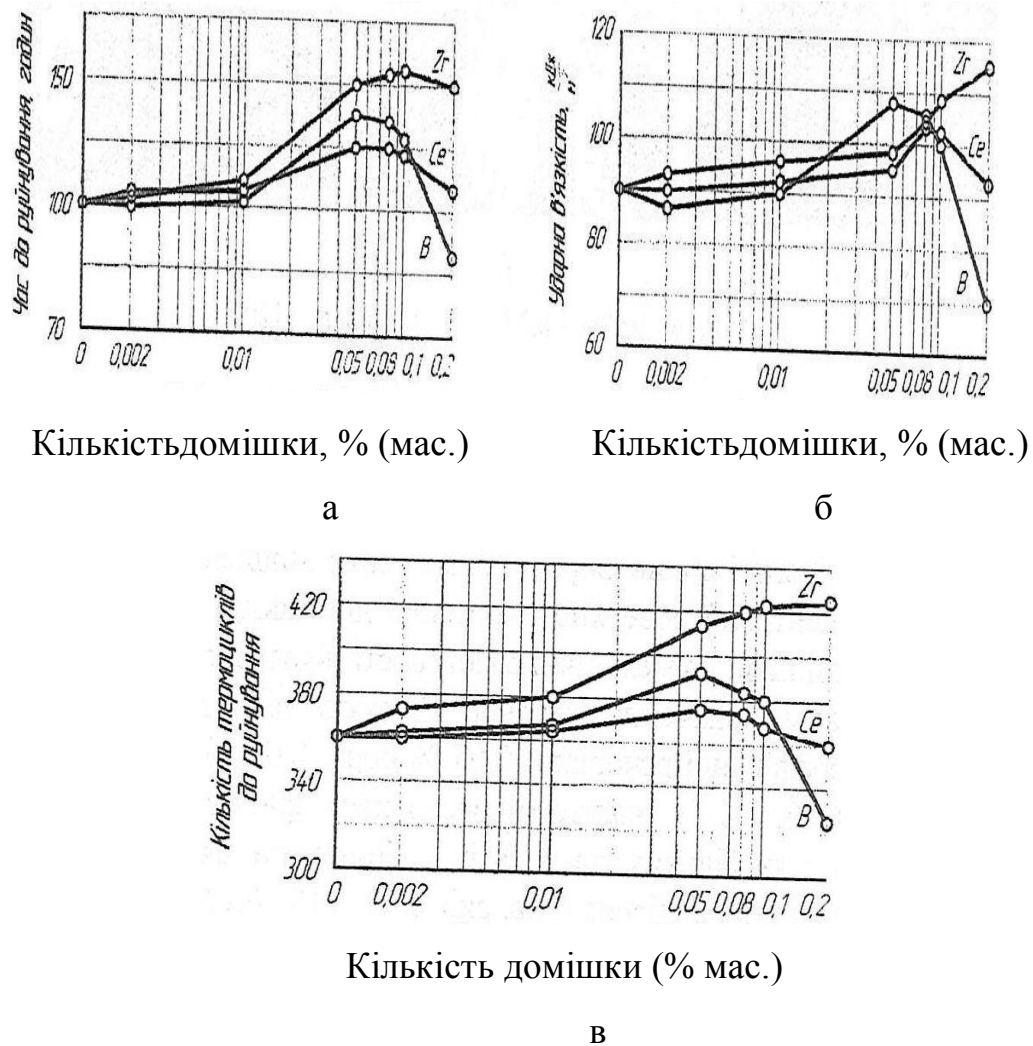


Рисунок 1.2— Графіки зміни властивостей у нікелевому складнолегованому сплаві (ЖСЗЛС), що додатково легований поверхнево-активною домішкою (бором, церієм, або цирконієм).

Графіки зміни ударної в'язкості показують, що, якщо концентрації бору і церію перевищують екстремальні значення, різко падає в'язкість. Хоч графік зміни величини ударної в'язкості залежно від концентрації цирконію, строго кажучи, не показує максимуму функції, збільшення вмісту цирконію понад 0,2 % навряд чи приведе до помітного підвищення ударної в'язкості, оскільки вже за цієї концентрації практично досягається граничний ступінь

сфероїдизації карбідних виділень. І навіть більше, в разі подальшого збільшення вмісту цирконію, ймовірно, можна очікувати навіть падіння в'язкості за аналогією з бором і церієм. Те, що допустима концентрація цирконію (з погляду впливу на величину ударної в'язкості) істотно перевищує аналогічні в цьому сенсі концентрації бору і церію, слід пов'язати з його значною розчинністю в кубічному карбіді хрому, який здебільшого і визначає природу карбідної фази в нікелевих сплавах типу ЖС. Вміст цирконію у примежових ділянках, щопримикають до карбідів, буде нижчий за загальний вміст цього елемента в сплаві.

Отже, низьке значення величини ударної в'язкості спостерігається як у разі присутності в сплаві неперервної сітки карбідних виділень, так і за підвищеної концентрації горофільногоадсорбату, незважаючи на те, що ступінь сфероїдизації примежових карбідів залишатиметься при цьому максимальним.

Рисунок 1.2,б ілюструє залежність тривалої міцності досліджуваного сплаву, яку оцінено часом до руйнування зразка за умов високотемпературних випробувань, від вмісту горофільного елемента. Як і слід очікувати, зразки вихідного сплаву і сплаву з низькою концентрацією поверхнево-активної домішки (0,002 %), яка не забезпечила навіть часткової сфероїдизації примежових прошарків карбідної фази в процесі старіння, малу знижену тривалу міцність. Зразки, щомістили 0,05 % бору, 0,05–0,08 % церіюабо 0,1 % цирконію, показали максимальнутривалуміцність. Збільшення ступення мікролегування кожним з вказаних елементів привело до зниження тривалої міцності. Особливо сильно цепомітно на зразках із бором.

Зіставляючи ступінь сфероїдизації примежових карбідів і величину тривалої міцності, встановили, що у випадку бору (0,05 %) найбільше значення тривалої міцності відповідало максимуму сфероїдизації примежових виділень, а у випадку церію (0,05–0,08 %) і цирконію (0,1 %) спостерігався деякий зсув у бік меншого ступеня сфероїдизації.

Дослідження впливу структурного стану міжзеренних меж на термостійкість сплаву показало, що найбільше значення цієї характеристики досягалося у разі великої сфероїдизації карбідних виділень (рис. 1.2, в). Концентрація бору і церію у такому разі була по 0,05 %, а для цирконію близько 0,2 %. Подальше збільшення концентрації цих елементів вже призводить до істотного зниження термостійкості. У плавці з 0,2 % бору, наприклад, термостійкість стала набагато нижчою за рівень термостійкості вихідного сплаву.

Цікаво зазначити, що залежності тривалої міцності та термостійкості від рівня вмісту домішок мають приблизно аналогічний вигляд.

Описаний тут характер поведінки ударної в'язкості, тривалої міцності та термостійкості залежно від стану карбідної фази на межах сплаву дає змогу висловити деякі припущення відносно того, яка структура виділень здійснює найсприятливіший вплив на ці властивості.

Розглянемо два крайні випадки структурного стану межі:

- межа зерна не містить вторинних виділень;
- вторинні виділення заповнюють межу, утворюючи суцільний крихкий скелет (карбіди, нітрид, борід, карбонітриди тощо).

Якщо швидкість деформації велика, то наявність виділень крихкої фази по межах зерен зменшуватиме опір матеріалу міжзеренному руйнуванню, що призведе до зниження його ударної в'язкості. Зниження опору руйнуванню по межах зерен можна пояснити тим, що наявність поверхонь поділу матриця-крихка фаза практично унеможлиблює скільки-небудь значну пластичну деформацію у примежових зонах. Своєю чергою, відсутність локальних пластичних зсувів приводить до великих місцевих концентрацій напружень і, отже, до крихкого руйнування по межах. Що вираженіша примежова сітка вторинних карбідів, то легше здійснюється процес міжзеренного руйнування. З цього погляду вільні від крихких карбідних виділень межі мають бути в цьому плані найсприятливішими.

Поверхнево-активні (горофільні) адсорбати, сприяючи сфероїдизації примежових карбідів, повинні (до певних концентрацій) збільшувати ударну в'язкість, оскільки окремі сфероїдальні частинки приводять до менших локальних напружень у примежових ділянках матриці, ніж безперервна карбідна сітка. Стан істотно змінюється під час тривалих випробувань в умовах повзучості, а також у разі розвитку термічної втоми.

Відомо, що за відсутності примежових виділень крихкої фази утворення міжзеренних тріщин відбувається переважно внаслідок розвитку міжзеренного ковзання [55, 58]. За наявності на межі частинок вторинної фази механізм міжзеренного руйнування істотно змінюється (зокрема і завдяки утворенню «пор» у здовж лінії межі, які здатні зростати через дифузію вакансій [59]). Тут велику роль відіграє форма частинок вторинної фази, що виділилися. Наявність суцільної сітки примежових виділень повинна сприяти сильній концентрації напружень, що призводить до утворення надривів і розвитку тріщин уздовж межі фаза виділення-матриця.

Оптимальною структурою межі є, мабуть, деякий проміжний стан, який можна представити ланцюжком декількох відокремлених одна від одної і сильно сфероїдизованих частинок надлишкової фази (карбіди, нітриди, інтерметаліди тощо). Розглянуті вище експериментальні дані підтверджують цей висновок.

Отже, позитивний вплив поверхнево-активних домішок на ударну в'язкість, показники тривалої міцності та термічної втоми можна пояснити тим, що домішки забезпечують отримання сприятливої форми вторинних виділень на межах зерен.

Цим вплив горофільних домішок, мабуть, не обмежується. Не виключено, що внаслідок зниження вільної енергії і, у зв'язку з цим, зміни особливостей атомної будови міжкристалічних зон, можливі зміни в цих областях і характеристик взаємодії дефектів ґратки між собою, а також із наявними перешкодами. Це може, звичайно, змінити поведінку поведінку

матеріалу в разі повзучості. Характер можливих змін залежатиме і від типу домішки, і від її кількості.

Отже, кількість сильного позитивного абсорбату (горофільної добавки), що вводиться у сплав (або сталь), має бути такою, аби тільки забезпечити (за високотемпературного відпалу) перетворення крихких примежових прошарків другої фази на ланцюжки сфероїдизованих та ізольованих одна від одної частинок. Наявність такого роду ланцюжків, як вже наголошено вище, відповідає оптимальному структурному стану меж матричних зерен, оскільки ізольовані частинки ланцюжка перешкоджають розвитку процесів міжзеренного ковзання, виконуючі роль «гальмувальних сходинок», і водночас значно менше, ніж суцільна сітка виділень, блокують дислокації у разі поширення локальної деформації на суміжні зерна матриці. Сам факт ефективної сфероїдизації у сплаві примежових виділень надлишкових фаз у присутності деяких горофільних елементів ми вже неодноразово пов'язували з підвищенням відносної між фазної енергії матриця-надлишкова фаза, першопричиною якої слугувало, за припущенням, істотне зменшення зерно межової енергії самої матриці (через сегрегацію на її межах поверхнево-активних елементів).

Проте чітка залежність сфероїдизації примежових фаз сплавів від ступеня горофільності легувальних (мікролегувальних) добавок багатьох елементів без певних зауважень не можна поширити на випадок, якщо сплав мікролегований таким сильним адсорбатом, як, наприклад, церій.

Малі добавки церію (та і будь-яких інших лантаноїдів) у високочисті метали (нікель, залізо) дуже помітно збільшують їх зерно межову енергію (аж до критичних значень концентрації домішок). Ці експериментальні результати, вперше описані й пояснені в роботах [60-63], на перший погляд суперечать добре відомим даним щодо сприятливого впливу елементів ряду лантану на сфероїдизацію примежових карбідів у складних сплавах на основі нікелю (заліза). Якщо продовжувати дотримуватися концепції концепції підвищення зерномежової енергії через наявність у сплаві добавки РЗМ, то

єдине розумне пояснення виниклого протиріччя слід шукати, дотримуючись простої аргументації, у різкому збільшенні між фазної енергії меж поділу матриця-виділення (сильнішому, ніж підвищення зерно межової енергії), що не зовсім узгоджується із принципом кращого примежового «припасування» різнойменних фаз, ніж однойменних.

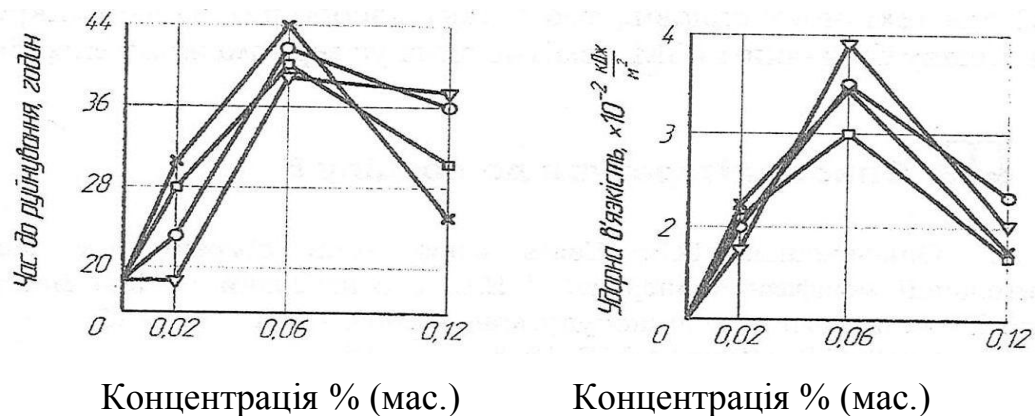


Рисунок 1.3 – Вплив мікролегуювання лантаноїдами на властивості жароміцного сплаву (типу ЖС6К)

З іншого боку, викликає сумнів правомірність порівняння стану міжзеренних меж складних сплавів та їх металевих основ після мікролегуювання хоча б тим самим церієм. І оскільки ці стани вже істотно відрізняються один від одного ще до мікролегуювання (у складних сплавах межі сильно «розмиті» [64] і є багатими на дефекти і домішки), неадекватність впливу лантаноїдів на енергетику обох типів меж практично зрозуміла. Цілком імовірно, що в таких умовах примежова адсорбція РЗМ із розряду аномальних (за характером дії на межі поділу) для чистих систем перетворюється на стандартну (нормально позитивну) для технічних сплавів, тобто таку адсорбцію, за якої мікролегуювання сплаву будь-яким РЗМ помітно знижує зрнмежову енергію.

2 ВПЛИВІТРИЮ НА ЕНЕРГЕТИКУ МЕЖ ЗЕРЕН СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА

2.1 Вплив ітрію на вільну енергію меж зерен

Для дослідження використовували нікель різної чистоти (після вакуумного переплаву): електролітичний із чистотою 99,99 % і карбонільний (заздалегідь відпалений у середовищі водню) з чистотою 99,9999 % [60, 61].

Мікродобавки Nd, Pr, Ce, La, Sr і Sr+Ce вводили в нікелевий розплав за розрахунком у вигляді лігатур нікелю з кожним із цих металів. Окрім лантанодів, у високочистий нікель додавали також Y, Zr и Re (табл.2.1). Окрім нікелю, як основу досліджених сплавів застосовували особливо чисте залізо марки ВЗ (склад в % мас. за паспортом % C – 0,002; Sr, Al, Ca, Si, Si – $(1,0 \times 10^{-7})$; Mn – $(1,0 \times 10^{-7})$; Zn, Co, Pb, Mg – $(1,0 \times 10^{-5})$; Ni – 0,003. Це залізо переважно легували добавками Y, Ce, La, Zr і Re, що вводили в розплав також у вигляді бінарних лігатур (за розрахунком). Технологія введення мікродобавок металевих елементів передбачала таку послідовність операцій. Розплавлений метал – основу – витримували впродовж 5 хвилин в алуновому тиглі (вакуум 10^{-4} – 10^{-3} мм рт. ст), а потім у розплав опускали пакет із фольги базового металу, з необхідною кількістю мікролегувального елемента. В результаті такої процедури усувався значний угар РЗМ з поверхні розплаву (пакет встигав зануритися в розплав і розчинення добавки здійснювалося переважно в об'ємі розплаву). Витримка після введення мікродобавки тривала 2–6 хв. Кристалізація металу проходила безпосередньо в тиглі.

Отримані стограмові зливки проходили гомогенізувальний відпал за температури 1100 °С 2 години, щоб привести структуру в рівноважний стан. Після відпалу поковки розрізали на зразки у вигляді квадратних шайб (10×10 мм) завтовшки 4 мм. Деформацію (однорізне стискування на 50 % здійснювали на розрівній машині УММ-20. Частину нікелевих зразків,

мікролегованих Се і La та призначених для дослідження текстури, деформували холодною прокаткою на лабораторному стані з валками, обробленими за восьмимкласомчистоти (ступінь деформації становить 95 %).

Таблиця 2.1– Хімічний склад бінарних модельних сплавів на основі карбонільного нікелю (100 – 111) і карбонільного особливо чистого заліза (200 – 218)

Індекс сплаву	Вміст добавки	
	$\times 10^4$, ат. частка	% (мас.)
101	0,8 Y	0,012
102	2,0 Y	0,030
103	6,0 Y	0,091
201	0,4 Y	0,006
202	0,8 Y	0,013
203	2,0 Y	0,032
204	6,0 Y	0,095

Залишковий вміст мікродобавок РЗМ визначали хімічним аналізом (за методикою виявлення загальної кількості РЗМ) у сплавах на основі заліза. Угар не перевищував в середньому 50 % від кількості введеного лантаню. Під час аналізу зразків із вмістом рідкісноземельних металів менше за 0,04 % (мас.) вдалося виявити лише сліди їх присутності у сплавах. Наявність мікролегувальних елементів у зразках сплавів контролювали також за допомогою порівняльного якісного спектрального аналізу і спеціально розробленої методики виявлення зерно межових сегрегаційдомішкових атомів з використанням рентгенівського мікроаналізатора [65, 66].

Окрім спеціальних модельних сплавів, у роботі, щоб дослідити вплив малих добавок Al, Cu, Ni і Mn на рекристалізацію технічно чистого заліза, виплавлено

декілька сплавів на основі карбонільного заліза, що імітували сталі типу 08 з різним вмістом стандартних домішок [67].

Порошкове карбонільне залізо плавили у відкритій індукційній печі, а потім отримані зливки переплавляли у вакуумі з одночасним введенням добавок хімічних елементів у вигляді феросплавів. Для того щоб підвищити інтенсивність дегазації (а також щоб отримати складову перлітної структури), в плавку додатково вводили вуглець (не менше ніж 0,08 %). Детальну методику отримання і обробки зливок різного складу (табл. 2.2) і зразків для дослідження процесів рекристалізації (у залізі й сталі) викладено в роботах [67-69].

Зазначимо тільки, що в результаті вакуумного переплавлення вміст кисню знизився до 0,002; азоту – 0,002; водню – 0,0002 і вуглецю до 0,010 %. Зразки проходили холодну прокатку зі ступенем обтискання 65 %. Рекристалізаційне відпалення деформованих зразків проводили за температур 550–650 °С.

Таблиця 2.2 – Хімічний склад досліджених мало вуглецевих сталей на основі карбонільного заліза звичайного переплаву

Індекс сплаву	Вміст добавки, % (мас.)			
	Al	Cu	Ni	Mn
300	0,03	–	–	–
301	0,03	–	–	–
302	0,05	–	0,15	–
303	0,06	0,30	–	–
304	0,03	–	–	0,21
305	0,05	0,26	0,30	0,36

Як основу досліджуваних сплавів нікель і залізо вибрано цілком свідомо, оскільки обидва ці елементи є базовими для численної групи промислових сплавів (жароміцних нікелевих матеріалів і широкого спектра сталей різного призначення). Вказані елементи відрізняються типом кристалічної ґратки, що пояснює низку відмінностей механізму знеміцнення сплавів на основі цих базових металів (так,

знеміцнення залізних плавів, як і інших з ГЦК-граткою, відбувається, переважно, в дорекристалізаційний період у наслідок розвитку полігонізаційних процесів і перерозподілу домішок впровадження між об'ємом і дефектами структури [70, 71]). Природно, що наявність у таких сплавах певних мікролегувальних добавок якось позначиться на розвитку процесів знеміцнення. Тому спеціальний розгляд впливу мікродобавок, без сумнівно, збагатить наші уявлення про механізм знеміцнення в мікролегованих металах. Особливий інтерес в цьому плані становлять рідкісноземельні елементи, оскільки останнім часом їх часто застосовують як мікродобавки, що істотно поліпшують властивості сплавів [33, 34]. Основні фізико-хімічні механізми дії РЗМ на властивості сплавів під час мікролегування і модифікування достатньо детально висвітлено в літературі (наприклад [35]), однак залишаються ще нез'ясовані моменти, що стосуються передусім мікролегувального ефекту відведення РЗМ, що потребує детальнішого опрацювання цього питання і передовсім уточнення особливостей взаємодії РЗМ із внутрішніми межами поділу в сплавах. Разом з елементами групи лантану, становить певний інтерес і розгляд мікролегувального впливу ітрію, який, незважаючи на різницю в атомній масі, за хімічними властивостями і значенням розмірного фактора близький до рідкісноземельних металів (останнім часом його також прийнято вважати за лантанойд, хоча він безпосередньо до елементів вказаної групи і не належить).

Як мікролегувальні елементи-антиподи (з погляду значення позитивного розмірного фактора або розчинності в металевій матриці), а також елементи з проміжними характеристиками, ми вибрали реній і цирконій. Згідно з діаграмами стану, наведеними в роботах [72,73], перший елемент в області розглядуваних концентрацій розчиняється у нікелі і залізі (в твердому стані) повністю, а другий - дуже обмежено. Крім того, обидва елемента мають високі температури плавлення і цікаві як мікродобавки, що підвищують жароміцність деяких сплавів [74, 75].

Набір основних характеристик базових металів і мікролегувальних елементів, використовуваних як найважливіші об'єкти дослідження, наведений в таблиці 2.3

Таблиця 2.3– Деякі властивості елементів, що входять до складу модельних сплавів

Елемент	Порядковий номер	Температура плавлення, °C	Атомний радіус (K12), $M(\times 10^{-4})$	Розчинність у нікелі [17, 18]	Розчинність у залізі [17-19]
Нікель	28	1433	1,25	–	–
Залізо	26	1535	1,27	–	–
	57	920±5	1,87	практично відсутня	<0,1 % (ат.)
Церій	58	797	1,82	–	<0,4 % (ат.)
Ітрій	39	1525±25	1,81	0,14 % (ат.); 0,28% (мас.)	<<1,0% (мас.)
Цирконій	40	1850	1,60	0,3 % (ат.); <0,5% (мас.)	<0,3 % (мас.)
Реній	75	3160	1,37	5,0 % (ат.); 15 % (мас.)	12% (ат.); 30% (мас.) при 680 °C

Отже, будь-які малі добавки РЗМ в нікель або залізо, сегрегуючи на міжзеренних межах, збільшують їх вільну енергію. Скоріш за все головною причиною такого підвищення енергії меж є збільшення рівня їх пружних спотворень (і без того доволі значного). Хоча наші подальші міркування стосуватимуться тільки одного домішкового (мікролегувального) елемента лантану,

вони залишаються правильними і для всіх інших елементів його ряду, а також близького до них за фізичними характеристиками ітрію.

Незважаючи на збільшення зерномежової енергії, така сегрегація атомів лантану термодинамічно вигідна, оскільки забезпечує системі найменший запас сумарної вільної енергії (хоча цей запас і підвищений порівняно з енергією чистої системи). А випадковий розподіл вказаних атомів у ґратці матриці (в разі утворення твердого розчину заміщення) повинен спричиняти (як показано нижче) суттєве збільшення вільної енергії системи через додатковий вплив її пружної компоненти, оскільки фактор розмірної невідповідності атомів нікелю і лантану відіграє в цій ситуації вирішальну роль. При цьому внесок пружної енергії в загальний баланс системи помітно перекидає сприятливий для неї вплив фактора конфігураційної ентропії навіть для дуже низького вмісту лантану.

Зниження зерномежової енергії нікелю за вмісту лантану, що перевищує екстремальне значення, мабуть, можна пов'язати з пересиченням цим елементом меж зерен, що приводить до утворення суб-мікророзділень типу LaNi_5 [72], завдяки чому зменшується гранична концентрація РЗМ. Таке ж явище повинне спостерігатися на малокутових межах і окремих дислокаціях.

Спробуємо оцінити й обґрунтувати викладене вище розрахунками на прикладі того ж лантану. Передусім визначимо рівноважну концентрацію лантану в твердому розчині.

Зміну вільної енергії Гіббса під час утворення твердого розчину за участю атомів, для яких розмірний фактор великий, можна подати у вигляді

$$\Delta G = \Delta G_E - T\Delta S, \quad (2.1)$$

де ΔG_E – величина внеску пружної енергії; $T\Delta S$ – добуток абсолютної температури на зміну ентропії атомної суміші.

При цьому припускаємо, що ΔE (зміна сумарної енергії парних атомних взаємодій) набагато менше від кожного з обох доданків правої частини рівняння (2.1), оскільки гранична розчинність лантану дуже мала [72].

Якщо розглядати атом лантану як сферу, що деформується, то використовуючи, для першого доданка виразу (2.1) можна записати

$$\Delta G_E(c) = \frac{4\pi E_m r^3 \varepsilon^2}{3(1-\nu)} CN \quad (2.2)$$

де E_m – усереднений модуль Юнга; ν – усереднений коефіцієнт Пуассона; ε – фактор розмірної невідповідності атомів нікелю і лантану; r – розмір атома нікелю; c – атомна концентрація лантану в нікелі; N – загальна кількість атомів у системі.

За умови випадкового розподілу атомів лантану в кристалічній ґратці нікелю зміна ентропії в рівнянні (4.12) відповідає залежності

$$\Delta S = -kN[c \ln c + (1-c) \ln(1-c)], \quad (2.3)$$

де k – стала Больцмана.

Мінімізуючи функцію $\Delta G(c)$, легко встановити закон зміни рівноважної концентрації c_p від температури, оскільки це величина того ж порядку, що і $c_{\min}$ (для спрощення приймаємо, що $c_p = c_{\min}$):

$$\frac{c_p}{1-c_p} = e^{\frac{\Delta U}{kT}}, \quad (2.4)$$

де ΔU – збільшення пружної енергії твердого розчину на один атом лантану. З (2.2) випливає, що $\Delta U = \Delta G_E(c)/cN$.

Використовуючи табличні значення величин, що входять у вирази (2.2) і (2.4), для $T = 1000\text{K}$ маємо $c_p = 5 \cdot 10^{-12}$ ат. часток (без урахування ефекту меж, здатного істотно збільшити середню концентрацію елемента, за якого матриця загалом стає пересиченою). На схемі (рис. 4.14) наведено зміни величин, що входять у рівняння (4.12).

Отже, наведена оцінка c_p показує, що наближена рівноважна концентрація лантану в розчині є малою величиною навіть за підвищених температур. Тому

перші добавки будь-якого РЗМ повинні сегрегувати по межах матриці і дислокаціях без утворення виділень, причому переважним місцем їх розташування можна вважати велико-кутові межі зерен (хоч у деяких випадках це пов'язано зі збільшенням їх надлишкової вільної енергії).

Тепер оцінимо ступінь заповнення меж зерен матриці лантаном внаслідок проявлення ним ефекту позитивної абсорбції.

Об'єм атомів нікелю і лантану за атомної концентрації лантану дорівнює

$$V_N = V_{La}cN + V_M(1 - c)N, \quad (2.5)$$

де V_{La} і V_M – об'єм ГЦК ґратки, що припадає відповідно на один атом лантану і металу матриці (нікелю, заліза) ($V_{La} = 36,5 \text{ }^\circ\text{A}^3$; $V_{Ni} = 11 \text{ }^\circ\text{A}^3$; $V_{Fe} = 11,7 \text{ }^\circ\text{A}^3$).

Тоді кількість атомів лантану в одиниці об'єму буде такою

$$n'_{La} = \frac{c}{V_{La}c + V_M(1 - c)}. \quad (2.6)$$

А кількість атомів лантану, що сегрегують до повного насичення на крайових компонентах дислокацій в одиниці об'єму, можна оцінити за допомогою виразу

$$n'_{La} = \frac{P}{2mb} = \frac{3}{2mbD^2} \quad (2.7)$$

де p – середня густина крайових та гвинтових дислокацій; D – величина блоків; b – вектор Бюргерса; m – коефіцієнт, що враховує невідповідність атомних розмірів обох металів ($m = 1,5$).

Очевидно, що кількість атомів лантану (в межах одиниці об'єму), які сегрегують на міжзеренних межах, становитиме різницю

$$n_{La}^{\Gamma} = n_{La} - n'_{La}.$$

Якщо допустити [31], що одна третина вузлових позицій на межі має збільшений об'єм, одна третина зменшений і одна третина не зазнала жодних помітних змін порівняно з вузловими позиціями у внутрішніх об'ємах матриці, то кількість вакантних місць, в яких можуть розміщуватися атоми лантану, становитиме

$$n_v^{\Gamma} = \frac{S_v t}{3V_m}, \quad (2.8)$$

де S_v – питома поверхня меж зерен; t – ширина межі.

«Граничну концентрацію» лантану (ступінь заповнення вакантних місць) можна записати у вигляді співвідношення

$$c_{La}^{\Gamma} = \frac{n_{La} - n'_{La}}{n_v^{\Gamma}}. \quad (2.9)$$

Очевидно, що рівність $c_{La}^{\Gamma} = 1$ означає заповнення лантаном вакантних вузлів на межах матриці. Якщо $c_{La}^{\Gamma} = 1$, ймовірно, легко виникатимуть концентраційні флуктуації, які полегшують утворення надлишкової фази з лантаном ($LaNi_5$), що повинно приводити до зниження зерномежової енергії.

З рівнянь (2.8) і (2.9) випливає, що «гранична концентрація» лантану обернено залежить від ширини межі, тобто від її «розрихленості», яка, своєю чергою, залежить від ступеня і виду легування. Чим розрихленішою є межа, тим вищою має бути критична концентрація лантану в сплаві ($c_{кр}$), що забезпечує рівність $c_{La}^{\Gamma} = 1$ (тобто такий ступінь заповнення межі атомами, що сегрегують, за якого стає реальним утворення субмікроевиділень іншої фази). На рис. 4.15 показано залежність $c_{кр}$ від ширини межі (основні експериментальні дані для розрахунку: $D = 10^{-4}$ мм; $S_v = 300$ мм²/мм³; $b = 3,53$ °А. З розрахунків випливає, що для чистого нікелю, ширина меж його становить величину 3–4 атомних діаметри [36], тобто близько 10 °А, $c_{кр} = 1,06 \cdot 10^{-4}$ ат. часток, що наближається до концентрації РЗМ, за якої спостерігається максимальне збільшення відносної зерномежової енергії.

Аналогічні розрахунки виконано і для інших елементів (наприклад, для ітрію(церію) як добавки і заліза як розчинника). Ширину межі приймали такою, що дорівнює трьом-чотирьом атомним діаметрам, тобто приблизно 10^{-7} см.

Критична концентрація ітрію в нікелі, згідно з ідентичним розрахунком (якщо $S_v = 100 \text{ мм}^2/\text{мм}^3$), становить $c_{кр} = 0,610^{-4} \times \text{ат. част.}$, що приблизно в два рази менше, ніж у разі присутності в тому ж нікелі лантану, оскільки експериментальні значення питомої поверхні меж у сплавах нікелю з лантаном втричі вищі ($300 \text{ мм}^2/\text{мм}^3$).

За результатами попередніх розрахунків оцінимо енергію зв'язку атомів лантану з межами зерен.

У роботі [31] на підставі термодінамічних уявлень виведено залежність між концентрацією у спотвореній області (на межах зерен) c_Γ і концентрацією в об'ємі зерна c_0 :

$$c_\Gamma = \frac{Ac_0 \exp\left(\frac{Q}{kT}\right)}{1 + Ac_0 \exp\left(\frac{Q}{kT}\right)}, \quad (2.10)$$

де Q – енергія зв'язку атомів із межами зерен, а A – частотний фактор ($A \cong 1$).

У нашому випадку, як показано вище, в нікелі може розчинитися не більш ніж $0,5 \cdot 10^{-12}$ ат. часток лантану. Для визначення Q необхідно знати сегреговану кількість атомів цього елемента на межах зерен за умови, що $c_0 = c_{ср}$. За (2.10) концентрація лантану на межах зерен без урахування його взаємодії з дислокаціями за припущення, що переважна частина атомів цього елемента переходить з об'єму на межі матриці, становитиме

$$c_\Gamma = \frac{c_0 V_{Ni}}{[V_{La} c_0 + V_{Ni} (1 - c_0)] S_V t},$$

звідки $c_\Gamma = 1,65 \times 10^{-8}$ ат. часток (якщо $c \ll 1$, $c = c_0$). Тоді з формули (2.10) енергія зв'язку атомів лантану з межами зерен (при $T = 1000 \text{ K}$) становитиме $Q = 0,702$

еВ/атом, що за порядком величини збігається із багатьма літературними даними [31,78].

Розрахунок енергії зв'язку за допомогою енергії деформації, що виникає у разі розташування атомів лантану в матриці (формула 2.2) дає дещо більше число: $Q = 2,24$ еВ/атом. Однак треба пам'ятати, що формула (2.2) не враховує спотворень, щоносять великі атоми лантану на самі зерна. З цього погляду оцінка за (2.10) є коректнішою.

Отже, експериментальні дані й оцінювальні розрахунки показують, що додавання малих кількостей ітрію (або ж інших РЗМ) у залізо приводить до утворення стійких сегрегацій на межах зерен (прояв позитивної адсорбції), незважаючи на підвищення зерномежової енергії. Цей факт підтверджує висновок роботи [79] про те, що похідна вільної поверхневої енергії за концентрацією не обов'язково має бути від'ємною. У разі суцільного заповнення меж атомами ітрію подальше утворення хімічних сполук приводить до зменшення зерномежової енергії.

Тоді стає зрозумілим хід залежностей границі міцності та відносного поперечного звуження від концентрації РЗМ. Різке зменшення міцності й пластичності спостерігається за такого загального вмісту ітрію, церію або інших РЗМ, коли на межах утворюється майже "моноатомний" шар, що призводить до їх окрихчування (тобто "провал" властивостей спостерігається після досягнення критичної концентрації).

Цікаво з'ясувати ступінь відношення адсорбційного збагачення меж високочистої матриці елементом із великим розмірним фактором до відомих ізотерм із фізичної хімії (наприклад, до ізотерми Ленгмюра).

Як відомо, рівняння адсорбції Ленгмюра описується виразом

$$\Gamma = k_1 \cdot \frac{p}{k_2 + p}, \quad (2.11)$$

де k_1 – деякий параметр, що пов'язаний з Γ_∞ (Γ_∞ – гранична адсорбція); k_2 – адсорбційна активність; p – тиск.

Для малих тисків, коли виконується закон Генрі ($P \approx c$, де c – концентрація), вираз (4.22) набуває вигляду

$$\Gamma \cong \Gamma_{\infty} \frac{c}{k'}, \quad (2.12)$$

де k' – константа, що залежить лише від властивостей пари адсорбент-адсорбат.

У нашому конкретному випадку величина граничної адсорбції розчиненого компонента В визначається відношенням

$$\Gamma_{\infty}^B = \frac{n_v^{\Gamma}}{S_v} = \frac{t}{3V_A},$$

де V – атомний об'єм металу основи (А). Водночас величина поточної адсорбції Γ_{∞} буде пов'язана з початковою розчинністю компонента В у матриці (с) і частково активних «центрів адсорбції» на її внутрішніх межах поділу (α)

$$\Gamma_B \cong \frac{\alpha c}{S_V [V_B c + V_A (1-c)]}, \quad (2.13)$$

тут знов-таки, прийнято, що переважна частина розчинних атомів прагне переміститися в граничні центри адсорбції: при цьому початкова об'ємна розчинність настільки мала, що, навіть якщо $\alpha = \alpha_{max}$ (приблизно 0,33), $\Gamma_{\infty} < \Gamma_{\infty}^B$.

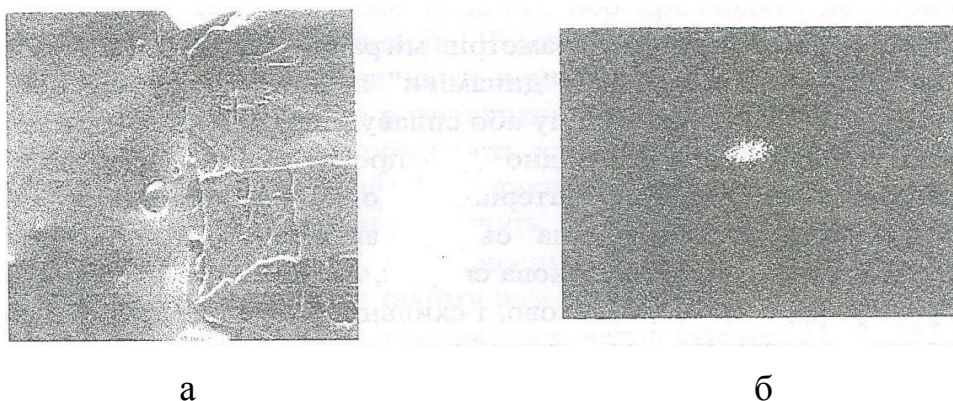
Вводячи в останній вираз граничну адсорбцію Γ_{∞}^B , отримуємо рівняння

$$\Gamma_B = \Gamma_{\infty}^B \cdot \frac{3\alpha c}{S_V t (1 + \beta c)} = \Gamma_{\infty}^B \cdot \frac{c}{q}, \quad (2.14)$$

в якому $\beta = \left(\frac{V_B}{V_A} - 1 \right) c \ll 1$, а $q = \frac{S_V t}{3\alpha}$.

Це співвідношення, по суті, відображає лінійний закон збагачення меж домішкою (В) зі зростанням початкової концентрації (с) в області малих змін складу і, отже, фактично збігається з виразом для ізотерми Лендгмюра для концентрація (с) є такою, що $c_B^r = c_{gr} = 1$, тобто $c = c_{кр}$, адсорбція Γ_B дорівнюватиме Γ_∞^B . Оскільки атоми РЗМ (а також ітрію) поведуться аналогічно до гіпотетичної речовини В, їх адсорбцію по міжзеренних межах можна розглядати як лендгмюрівську.

Як вже наголошено вище, спад зерно межової енергії у разі за критичних концентрацій лантаноїдів зумовлений, очевидно, утворенням субмікроеділень малих тисків (концентрацій). При цьому утворення надлишкової фази (РЗМ)Me_n, викликано «перелегуванням» межі будь-яким з елементів. Деяке збільшення чи ріст сформованих частинок і породжує певний «дефіцит» адсорбованих на межі домішкових атомів, а отже, і достатньо помітне зниження її вільної енергії.



ділянка поверхні руйнування зображення у характеристичних

Рисунок 2.1 – Частинки надлишкової ітрієвої фази на межі двох суміжних зерен заліза, що мікролеговане $6,0 \cdot 10^{-4}$ ат. частинок ітрію

Зроблено також спробу виявити частинки іншої фази по межах зерен у залізі, мікролегованому ітрієм в кількості $6 \cdot 10^{-4}$ ат. часток. Для виявлення таких частинок зразки цього сплаву були зруйновані після охолодження у рідкому азоті. На рисунку 2.1 зображено ділянку мікроструктури, яку отримано на растровому мікроскопі (зображення правого знімка подано в

характеристичних променях ітрію). На межі зерна (в області скола) легко виявляються виділення другої фази, що містить ітрій. Так, у великій частинці (в центрі мікрофотографії) виявлено до 3 % Y і 58 % Fe, тому, імовірно, можна ідентифікувати її як складний оксид заліза та ітрію, оскільки сірку в частинці не знайдено. Дрібні частинки, помітні на лівому знімку, важко ідентифікувати (з погляду встановлення їх природи за кількістю імпульсів характеристичного випромінювання). Проте і в цьому випадку не виключено, що серед них можуть опинитися і залізоітрієві сполуки.

Резюмуючи все вищевикладене, можна як робочу гіпотезу допустити існування у бінарній системі «метал–мікролегувальний елемент з великим розмірним фактором» альтернативного вибору одного з двох видів структурно-енергетичного стану міжзеренної межі за наявності позитивної адсорбції домішкового компонента. Якщо в результаті такої адсорбції всі активні центри розміщення атомів домішки на межі виявляться вичерпаними ($c^{\Gamma} = 1$), то за умови продовження накопичення цієї речовини або виникнуть за механізмом утворення рекристалізаційних зародків (або атомних сегрегатів) субмікророзділення нової структурної складової, або відбудеться «розрихлення» межі [78], яке супроводжується збільшенням її товщини, а також підвищенням критичного порогу вмісту домішки ($c_{кр}$), за якого межа здатна сформувати як мінімум "моноатомний" шар з атомів елементу-адсорбату по усій площі межі поділу адсорбенту. Розрихлення меж поділу в разі надмірної сегрегації атомів другого компонента, мабуть, здатне приводити до деякого зменшення зерномежової енергії внаслідок зняття певної частки пружних спотворень граничного шару (завдяки переукладанню всіх атомів), що і спричиняє потовщення цих меж.

Доцільно висловити декілька зауважень щодо гальмівної ролі розчинних домішок. Зроблені дотепер теоретичні оцінки [87, 90] ступеня їх впливу на швидкість міграції не завжди навіть якісно узгоджуються з експериментальними даними [82]; крім того, відомостей про вплив таких домішок на міграційну рухомість меж явно недостатньо [31]. Нагадаємо

також, що до рівнянь теорій Люкке-Штюве [87] і Кана [76] не входить зерномежова енергія, і це їх істотний недолік. Згадані рівняння містять лише енергію взаємодії домішки з межею (U), яка не залежить від знака зміни γ ; останнє ж може мати важливе значення для розуміння деяких тонкощів механізму впливу розчинних домішок на структуру і рухомість меж.

2.2 Вплив ітрію на енергію активації та кинетику росту зерен у залізних сплавах

Енергія активації росту зерен є найважливішою мікроскопічною характеристикою, із якою пов'язана середньостатистична швидкість міграції великокутових меж у металевих системах. Знання ефективного значення цього енергетичного параметра дає конкретне уявлення про потенційну можливість здійснення процесу росту за будь-якої вибраної температури. Крім того, енергія активації росту зерен перебуває в чіткому кореляційному зв'язку з енергією активації елементарного процесу, який контролює міграцію окремої межі (часто коефіцієнт такої кореляції вельми близький до одиниці).

Зазвичай для знаходження ефективної енергії активації використовують закон росту зерен у формі, що запропонував Бек [91]:

$$d = \alpha \tau^n \exp(-nQ_G/RT), \quad (2.15)$$

де d – середній розмір зерна в момент часу τ ;

α – коефіцієнт пропорційності;

n – показник, що визначає тип степеневого закону росту;

Q_G – енергія активації росту;

R – універсальна газова стала;

T – абсолютна температура.

Формула є емпіричною, причому показник n , як впливає з численних експериментальних даних, може коливатися у широкому діапазоні значень (найчастіше $n \leq 0,5$). В ідеалізованих умовах (наприклад, у випадку особливо чистих металів), коли немає ніяких перешкод для процесу росту, а середня рушійна сила міграції меж протягом всього часу процесу, по суті, залежить лише від розміру зерна, що росте, теорія дає $n = 0,5$ (параболічний закон росту). Розуміння того, що n може бути найрізноманітнішим, має важливе значення. Притаманна цьому показнику певна варіантність впливає хоча би з таких достатньо тривіальних міркувань.

Як вже наголошено вище, швидкість «радіального» росту зерна пропорційна до рушійної сили ($V \sim p$). Зазвичай (для гомогенних фаз) рушійну силу росту приймають обернено пропорційною до розміру зерна α . Допускаючи, що в присутності нерозчинних домішок цей зв'язок ускладнюється, можна в наближенні степеневій залежності вважати $p \sim \alpha^{-q}$, q – показник, який відображає дію факторів, що гальмують процес росту; причому $q \geq 1$. Тоді $V = \frac{\delta \alpha}{\delta \tau} \approx \alpha^{-q}$ і після інтегрування для достатньо великих за розміром зерен отримуємо вираз $\alpha \sim \tau^{1/(1+q)}$ де, із зіставлення з (2.15) $\frac{1}{1+q} = n$.

За відсутності гальмування процесу міграції меж зеренної межі $q = 1$ і $n = 0,5$ (параболічний закон росту), за наявності ж частинок другої фази $q > 1$. Якщо прийняти, що $q = 2$, отримаємо закон росту в формі $\alpha \sim \tau^{1/3}$. Це відповідає емпіричній умові Бека, наведеній в роботі [88], а також співвідношенням, що отримали автори [89] і в цій роботі. Вищі значення q , очевидно, відповідають різним ускладненням у реальній фізичній картині процесу росту зерен (одночасна наявність в сплаві частинок, що захоплюються і, навпаки, не захоплюються межею, що мігрує, або тільки нерухомих порівняно великих включень).

Оскільки значення n за будь-якої узятій температури процесу росту зерен залишається невідомим, його треба визначити, перш ніж знаходити Q_G , за допомогою побудови лінійної залежності $\ln \alpha - T^{-1}$. Необхідно переконатися в тому, що показник n зберігається незмінним в інтервалі вибраних температур (інакше напівлогарифмічна залежність стає дуже неточною). Оскільки можливість зміни n з переходом від однієї температури до іншої часто ігнорується, а також априорі допускається справедливність самого степеневому закону росту, середні значення експериментально встановлених величин α зазвичай погано укладаються на пряму лінію, а значення Q_G істотно залежить від часу τ , що входить у формулу (2.15). Все це свідчить про наявність у таких випадках великих інструментальних похибок, зумовлених неточним підходом до вибору закону росту (не говорячи вже про статичні похибки, які також можуть сильно вплинути на результат визначення Q_G). Інструментальна похибка за таких спрощень досягає 30 % величини Q_G , що що в кращому разі відповідає $10 \div 20$ кДж/моль. Крім того, некоректне використання залежностей типу (2.15) взагалі ставить під сумнів можливість обчислення активаційних параметрів [62].

Поява великої інструментальної похибки у разі використання формули (2.15) зумовлена передовсім суб'єктивним ігноруванням того, що закон росту не залишається постійним у часі (в наслідок осциляцій рушійної сили міграції при ослабленні або посиленні відмінності в розмірах зерен, що контактують), а також пов'язана з тим, що зазначена методика не передбачає якої-небудь системи у виборі часових інтервалів росту з переходом від однієї температури процесу до іншої. А необхідність цілеспрямованого вибору часових інтервалів для всієї серії використовуваних температур пояснюється тим, що треба забезпечити виконання строго певного закону росту за всіх заданих температур. Нижче покажемо, до чого призводить недостатня увага до вказаних обставин.

Запропонована в цьому розділі оцінка ефективної енергії активації процесу росту зерен ґрунтується на визначенні для різних значень часу t

температурипитомоїповерхні меж ізомерних зерен (тим самим методом випадковихсічних) і виборі за всіх температур часовихінтервалів, в якихріст зерен відбувається згідно із законом, максимально наближеним до експоненціального [83]. Такий методичний підхід [83–85] вільний від вказаних вище недоліків і завдяки цьому здатний забезпечити не тільки малу величину інструментальної похибки, але і низьке значення накопиченої похибки. Експоненціальний закон росту добре виконується, якщо структура, що вивчається, достатньою мірою рівномірна. У початкові періоди росту, коли структура характеризується помітною різнозеренністю, викривлення спільної межі поділу«дрібні зерна–велике зерно» у напрямі росту останнього набагато менше, ніж зворотне зазначене викривлення граничних сегментів до центра кожного дрібного зерна. Внаслідок цього середня рушійна сила міграції меж поділу виявляється обернено пропорційною до малого радіуса кривини, а ріст зерен відповідно описується параболічною або іншою степеневою залежністю. У міру вирівнювання розмірів зерен внесок обох викривлень меж в рушійну силу міграції стає порівнянним, що забезпечує виконання зрештою експоненціального закону росту. Фактично останній починає себе проявляти після досягнення невідповідності приблизно у 1,5 значення лінійних параметрів суміжних зерен. Експериментально встановлено [82], що експоненціальний закон продовжує виконуватися доти, доки які-небудь причини (наприклад, початок вторинної (тежзбиральної) рекристалізації) знову не призведуть до зростання відмінностей розмірів зерен, що контактують.

Як відомо [76], питома поверхня меж оберненопропорційна до середнього розміру зерна, що значно краще, ніж наближення сфер, задовольняє принцип мінімуму сумарної енергії внутрішніх меж поділу; при цьому середній (приведений) розмір зерна α буде пов'язаний з питомою поверхнею S_V співвідношенням, що є еквівалентом виразу

$$\alpha = \frac{3}{S_V} \lim_{f \rightarrow 0} \frac{f}{f+1}, \quad (2.16)$$

де f – знову кількість перетинів меж довірливої січної.

Очевидно, що у разі, коли $f = 500 \div 600$, $d = 3/S_V$ Використання цієї залежності дає постійне перевищення (близько 20 %) приведенного значення розміру зерна d над його середнім, обчисленим за формулою

$$d_{cp} = \frac{1}{2Z} \sum_{i=1}^Z (d_i^{min} + d_i^{max}),$$

де Z – загальна кількість зерен у полі зору шліфа.

Отже, можна прийняти що $d = b d_{cp}$ (b – коефіцієнт пропорційності, залежний тільки від типу використовуваної моделі зеренної структури). Зазначимо також, що в безпосередній оцінці величини b немає потреби, оскільки її значення абсолютно не впливає на точність визначення Q_G , і, отже, використання приведенного розміру d або оберненого значення S_V для розрахунку активаційних параметрів цілком виправдане.

Тоді на підставі лінеаризації залежностей S_V (τ) за допомогою логарифмування можна знову отримати експоненціальний закон росту зерен у вже відомому нам вигляді

$$S_V(\tau) = A \exp(-k\tau)$$

Момент сповзання точки експериментальних значень S_V на пряму лінію визначає перехід степеневого або якого-небудь складного закону росту в експоненціальний, а екстраполяція отримуваної лінійної залежності до $\tau = 0$ дає змогу встановити «початкове» значення питомої поверхні. Зазначимо, що вилучення з розгляду початкових ділянок кривих S_V (τ) слугує необхідною передумовою для зменшення інструментальної похибки

методу. Пов'яжемо крутизну кізмікроскопічною рухомістю меж. Для значень $k\tau \ll 1$ експоненціальний закон росту зерен $d \cong d_0 e^{k\tau}$ можна перетворити з точністю до членів другого і вищих порядків малості до вигляду

$$d^2 - d_0^2 = 2d_0^2 k\tau. \quad (2.17)$$

Порівнюючи (2.17) з феноменологічним рівнянням параболічного росту [81]

$$d^2 - d_0^2 = 8m\gamma\tau, \quad (2.18)$$

Знаходимо потрібне співвідношення

$$k = 4m\gamma/d_0^2, \quad (2.19)$$

де m – середня мікроскопічна рухомість меж ($m = m_0 \exp(-Q_G/RT)$); γ – середня зерномежова енергія.

Виражаючи через A , отримаємо рівняння

$$k/A^2 = \frac{4}{9} m_0 \gamma \exp(Q_G/RT), \quad (2.20)$$

в якому співвідношення k/A^2 для різних температур визначають, обробляючи дані експерименту. Зрештою, задача зводиться до побудови лінійної залежності $\ln \frac{k}{A^2} - T^{-1}$ обчислення її коефіцієнтів (залежністю від температури нехтуємо, що завжди допустимо, якщо інтервал вибраних температур не є занадто широким).

Особливо треба зазначити, що такий підхід до визначення Q_G прийнятний і у випадку гетерогенних металевих систем, якщо тільки включення другої

фази достатньо дрібні, а їх розподіл по межах зерен практично не впливає на точність знаходження величини S_V . При цьому, природно, аналітичний вираз для k повинен бути вже іншим.

Цю методику використано для обчислення ефективної енергії активації росту зерен у особливо чистому карбонільному залізі марки ВЗ, високочистому нікелі (99,9999 %), а також у бінарних системах на основі цих металів.

З приводу визначення інструментальної похибки методу тут доречно зробити декілька важливих, на наш погляд, зауважень. Якщо надійні інтервали експериментальних точок значні, а найкраща пряма перетинає всі вертикальні «штрихи» цих інтервалів, то інструментальна похибка прийнятої фізичної моделі взаємозв'язку функції відгуку і варіюваного параметра характеризується великим розкидом значень і має той самий порядок величини зі статистичною похибкою методу. Коли штрихи невеликі, а найкраща пряма цієї функціональної залежності їх взагалі не перетинає (або перетинає лише деякі з них), фізична модель процесу дуже неточна, а інструментальна похибка кількісної оцінки досліджуваної характеристики (у цій ситуації низьке значення статистичної похибки мало що змінює) відповідно велика. Залишається останній випадок, коли найкраща пряма (тепер уже фактично істинна) проходить через центри дуже вузьких інтервалів надійності (тобто майже крізь екстремальні точки). Це дає змогу визначити чистоту (а отже, і точну) інструментальну похибку методу, з малого значення якої видно, що прийнята фізична модель спостережуваного процесу достатньою мірою надійна.

У таблиці 2.4 окрім основних розрахункових даних, містяться також результати деяких проміжних обчислень, статистичні й інструментальні похибки у визначенні енергії активації ($\Delta Q_G^{\text{стат}}$; $\Delta Q_G^{\text{інстр}}$). Дані оброблено за допомогою методу найменших квадратів і загальної прийнятої техніки статистичного аналізу [92]. Вказані величини, а також похибка у визначенні S_V (за надійної імовірності 0,5) не перевищували 2 %. Ця похибка

характеризувала верхній поріг дисперсії величини $\ln S_v$, перевищення якого свідчило б про неточність використовуваної фізичної моделі. У цій роботі дисперсія σ^2 , що оцінюється усередненим значенням величини квадратичного відхилення за формулою

$$\sigma^2 = \frac{\dot{n}}{n'-2} \langle S^2 \rangle, \quad \langle S^2 \rangle = \frac{1}{\dot{n}} \sum_{i=1}^{\dot{n}} \alpha_i^2,$$

де S – емпіричний стандарт величини зерна α ; α_i – відхилення експериментальних точок від прямої $\ln S_v - \tau$; n' – кількість визначень S_v , свідомо вибрана меншою від порогової величини.

Таблиця 2.4 – Результати обчислень і похибки

Система	Температура, °C	Δk	ΔA	$\Delta \ln \frac{k}{A^2}$	$\Delta Q_G^{\text{стат}},$ кДж/моль	$\Delta Q_G^{\text{інстр}},$ кДж/моль	$Q_G,$ кДж/моль	
Fe-Y	620	0,068	0,008	0,070	7,03	0,3	102,2	-2,4
	580	0,078	0,010	0,081				
	560	0,084	0,008	0,085				
	540	0,063	0,007	0,064				

Далі, використовуючи [92], отримуємо формули для знаходження деяких допоміжних похибок

$$(\Delta k)^2 \cong \sum_{i=1}^{n'} \alpha_i^2 / \sum_{i=1}^{n'} (\tau_i - \tau)^2 (n' - 2), \quad (2.21)$$

$$(\Delta A)^2 = A^2 \left[\frac{1}{n'} + \tau^2 / \sum_{i=1}^{n'} (\tau_i - \tau)^2 \right] \cdot \frac{\sum_{i=1}^{n'} \alpha_i^2}{n' - 2}.$$

Під час побудови лінійної залежності $\ln(k/A^2) - T$, спостерігається деякий розкид точок відносно найкращої прямої, зумовлений як інструментальними факторами, так і похибками, що мають статичну природу. Найбільшу квадратичну

помилку величини $\ln(k/A^2)$ в цьому випадку можна визначити похибками Δk ΔA та розрахувати за формулою

$$\Delta \ln\left(\frac{k}{A^2}\right) = \sqrt{\left(\frac{\Delta k}{k}\right)^2 + 4\left(\frac{\Delta A}{A}\right)^2}.$$

Тоді, знову використовуючи [92], для абсолютної похибки величини Q_G матимемо

$$\Delta Q_G = R \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n'} (T_i^{-1} - T^{-1})^2 \cdot [\Delta \ln(k/A^2)]}{\sum_{i=1}^{n'} (T_i^{-1} - T^{-1})^2}}. \quad (2.22)$$

З таблиці 2.4 видно, що похибка в обчисленні Q_G , яка залежить тільки від статистичних факторів, у разі використання цієї методики коливається у межах 2,2–7,0 кДж/моль і в принципі може бути одного порядку з інструментальною похибкою методу, якщо збільшити кількість початкових вимірів. Водночас оцінка Q_G для нікелю за формулою (2.15) з використанням середніх розмірів α , що відповідають $\tau = 40$ і 100 хвилин, дає значення Q , яке характеризується значно більшою інструментальною (різниця між значеннями Q становить близько 40 кДж/моль). Характер розподілу експериментальних точок відносно найкращої прямої, проведеної у координатній системі $\ln \alpha - T^{-1}$, а також сильна зміна n у вибраному температурному інтервалі (від 0,16–0,25) пояснюють, чому ця похибка виявилася такою великою. Зазначимо, що отримані за цією методикою значення енергії активації міграції меж зерен для заліза ($Q_G = 163,3$ кДж/моль) і нікелю ($Q_G = 114,5$ кДж/моль) цілком відповідають літературним даним, зокрема і за експериментальним визначенням енергії активації граничної самодифузії Q_D (для нікелю $Q_G^{\text{експ}} = 196,8$ кДж/моль і $Q_D = 125,2$ і 279,7 кДж/моль), остання ж є тим елементарним процесом, який зазвичай лімітує міграцію міжзеренних меж.

Для розрахунку показника ентропійного множника $\Delta S_a / k$ (ΔS_a – вібраційна ентропія активації росту) використовували дані роботи [51], приймаючи, що $b = 1$ і модель кубічної структури адекватно описує еволюцію зеленої структури в процесі росту зерен.

Для деяких найцікавіших модельних сплавів встановлено низку енергетичних параметрів (енергія активації Q_G і показник $(\Delta S_a/R)$ ентропійного множника), які разом з вільною енергією меж визначають інтенсивність міграції великокутових меж, тобто швидкість росту зерен матричної фази. Енергію активації росту (середня ефективна характеристика) визначено відповідно до методичних принципів.

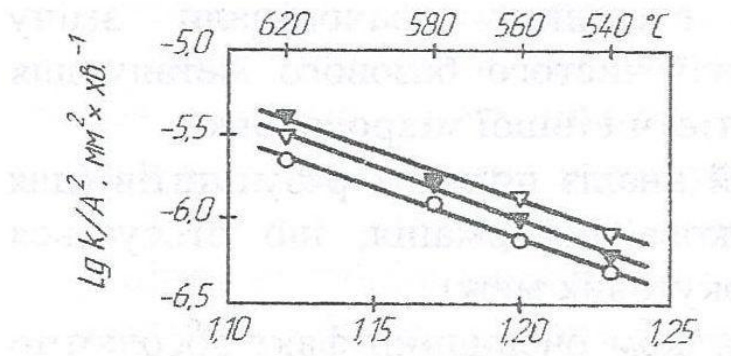
Значення цих енергетичних параметрів наведено у таблиці 2.4, а графічні залежності для їх визначення – на рисунку 2.2.

Показник ентропійного множника $\Delta S_a / R$ розраховували зі значення передекспоненціального члена в рівнянні (2.20). Нехай B – кількісна міра цього множника:

$B = \frac{4}{9} m_0 \exp(\Delta S_a / R)$, де, згідно з [67], $m_0 = \frac{V_R}{RT} \cdot \frac{\lambda k T}{h}$ (V_R – молярний об'єм; λ – найменша величина атомного стрибка; k – стала Больцмана; h – стала Планка; T – абсолютна температура, а ΔS_a – вібраційна ентропія активації). Підставляючи у перший вираз значення m_0 і γ для базових металів (нікелю і заліза), відповідно отримаємо

$$\left(\frac{\Delta S_a}{R} \right) = 6,89 \text{ В і } \left(\frac{\Delta S_a}{R} \right) = 6,76 \text{ В} \quad (4.23)$$

(при цьому нехтували залежністю зерномежової енергії від температури, оскільки активаційні параметри розраховували для порівняно вузького інтервалу температур).



○ – Fe; ▼ – Fe + $0,8 \cdot 10^{-4}$ ат. частки лантану; ▽ – Fe + $0,4 \cdot 10^{-4}$ ат. частки ітрію

Рисунок 2.2– Графіки залежностей $\lg k/A^2 - T - 1$ для чистого і мікролегованого ітрієм (лантаном) заліза

Основні допоміжні дані для розрахунку наведено нижче. Отже, $\gamma_{Ni} = 620$ ерг/см²; $\gamma_{Fe} = 700$ ерг/см²; $W_{Ni} = 1,10 \cdot 10^{-23}$ см³; ($W = V_R \frac{k}{R}$ – атомний об'єм), $W_{Fe} = 1,18 \cdot 10^{-23}$ см³;

$$\lambda_{Ni} = \frac{Ni}{\sqrt{2}} = 2,51 \times 10^{-8} \text{ см}; a \text{ – (параметр ґратки) і } \lambda_{Fe} = \frac{aFe\sqrt{3}}{2} = 2,48 \times 10^{-8} \text{ см.}$$

Розраховуючи показник ентропійного множника для систем метал–мікродобавка легувального елемента, враховували зміну зерномежової енергії відносно енергії чистого базового металу для кожного кількісного вмісту введеної мікродобавки.

Спробуємо виконати загальний аналіз поданих результатів (для глибшого аналізу необхідна додаткова інформація, що стосується передовсім конкретної будови великокутових меж).

З наведених даних впливає цілком очевидний факт абсолютно різного впливу малих добавок ітрію і лантану (обидва мікролегувальні елементи характеризуються великим розмірним фактором і є практично нерозчинними в залізі) на зміну середньої (ефективної) енергії активації міграції міжзеренних меж у системі залізо–мікродобавка домішки. Так, лантан відчутно підвищує, а ітрій дещо знижує цю характеристику.

Така ж тенденція помітна і в зміні середньої вібраційної ентропії активації: лантан її збільшує ($\Delta S_a^{Fe+La} - \Delta S_a^{Fe} > 0$) а ітрій, навпаки, зменшує ($\Delta S_a^{Fe+Y} - \Delta S_a^{Fe} < 0$). Збільшення вібраційної енергії зазвичай пов'язують зі зростанням концентрації вакансій в локальних областях атомних переходів (у межах товщини граничного шару), а зменшення ентропії – зі зростанням кількості міжвузлових атомів. Оскільки у разі введення лантану в залізо збільшуються пружні спотворення в граничних зонах, про що свідчить підвищення відносної вільної енергії меж зерен, і водночас з цим спостерігається зростання частотного фактора, який зумовлений переважно генерацією надлишкової кількості вакансій при реалізації атомних переходів в граничній області, слід припустити, що атоми лантану в чистому залізі повинні сильно розрихлювати міжзеренну межу і тим самим збільшувати її фізичну товщину. Наведені вище дані про стабілізацію ВЗЕ, починаючи з деякого (початкового критичного) вмісту лантану (див. рис. 3.9), на нашу думку, роблять це твердження обґрунтованим.

Іншою можливою причиною збільшення енергії активації міграції міжзеренних меж у разі мікролегування заліза лантаном (або будь-яким іншим РЗМ) може бути така обставина. Свого часу К. П. Бунін висловив припущення про уповільнення граничної самодифузії заліза після введення модифікаторів. Перевірили цю гіпотезу автори. Вони експериментально довели, що введення в залізотехнічну чистоту 0,5 % (мас.) церію (таку саму кількість церію зазвичай використовують для модифікування чавунів) приводить до збільшення енергетичних параметрів процесу самодифузії.

Реній і цирконій, введені в залізо в тих самих кількостях що і лантан, меншою мірою, ніж останній, збільшують Q_G і зовсім слабо підвищують ΔS_a , помітно зменшуючи при цьому ВЗЕ (табл. 2.5).

У нікелі малі добавки ітрію зменшують енергію активації та вібраційну ентропію міграції меж; добавки ренію і цирконію, навпаки, підвищують обидві ці характеристики, причому відчутніше впливає цирконій.

Таблиця 2.5 – Активаційні параметри процесу росту зерен у деяких модельних бінарних сплавах

№	Склад (основа + μ.л.е., ×10 ⁻⁴ ат. частки)	Темпера- турний інтервал, °C	Енергія активації Q _G , кДж / моль	Показник ентропійного множника ΔS _a /R	Зв'язана енергія активацій ΔS _a T, кДж/ моль	Вільна енергія активації ΔF _a , кДж / моль
1	Fe	540 ÷ 620	114,5 ± 0.3	0.90	6.83	121,33
2	Fe+0,8 La	540 ÷ 620	138,2 ± 0,2	2,30	16,47	121,73
3	Fe+0.8Y	540 ÷ 620	102,2 ± 0.3	-2.40	-17.01	119,21
4	Ni	540 - 620	141.1 ± 0.5	7.70	53.10	110.20
5	Ni + 0.8Y	540 - 620	170.0 ± 0.3	6.20	30.78	110.10

У таблиці 2.4 наведено також значення вільної енергії активації міграції великокутових меж у цих бінарних сплавах. Зміна вільної енергії активації $\delta\Delta F_{\alpha}$ для всіх досліджених систем близька до нуля, що доводить справедливість раніше висунутого припущення про незначний вплив використаних мікродобавок на середню мікроскопічну рухомість межзеренних меж у високочистих бінарних сплавах. Тому елементи, які підвищують вільну зерно межову енергію (ітрій, лантан, церій), прискорюють і ріст зерен завдяки збільшенню рушійної сили міграції їх меж; елементи ж, що зменшують цю енергію (цирконій, реній), уповільнюють процес міграції меж у системі чистий метал–мікродобавка легувального елемента.

3 ВПЛИВ ІТРИЮ НА ЕНЕРГЕТИКУ МЕЖ ЗЕРЕН СПЛАВІВ НА ОСНОВІ НІКЕЛЮ

3.1 Вплив ітрію на вільну енергетику меж зерен

Експериментальне визначення вільної зерномежової енергії у металах і сплавах пов'язано з дуже великими методичними труднощами [31, 86] і передусім тому, що тепловий ефект, спричинений зменшенням протяжності великокутових меж у процесі росту зерен, вкрай невеликий (близько 0,4 Дж/моль). Через це практично неможливо використовувати для цієї мети прямий калориметричний метод, оскільки похибка у визначенні кількості тепла, що виділилося, порівнянна із самою тепловою енергією. Інші ж експериментальні методи або непрямі (і тому не дуже надійні), або призводять до отримання занадто наближених результатів. Через відсутність строгих фізичних моделей великокутових меж зерен неможливо застосувати для оцінки зерномежової енергії і суто розрахунковий шлях (наприклад, машинне моделювання), оскільки необхідність введення безлічі спрощувальних допущень різко знижує цінність таких розрахунків. Тому часто в експериментальній практиці прагнуть визначити не абсолютне значення зерномежової енергії, а її відносну характеристику [60, 61].

Єдино прийнятним у такому разі методом оцінювання відносної зерномежової енергії (ВЗЕ) залишається метод канавок [60, 61,], який, проте, не позбавлений деяких істотних недоліків. По-перше, для визначення ВЗЕ часто необхідно як мінімум дві металеві системи, а по-друге (і це особливо важливо), доводиться нехтувати зміною відносної енергії вільних (відкритих) поверхонь поділу, що утворюються під час високотемпературного вакуумного травлення зразків. Зміна ж цієї енергії може бути достатньо близькою до зміни ВЗЕ.

У цій частині розділу розглянемо деякі теоретичні і методичні аспекти [82] визначення ефективної ВЗЕ у металах, мікролегованих тим або іншим

лантаноїдом. У ряді випадків отримані результати зіставні з оцінками відносної енергії за методом канавок (з метою знаходження якісної відповідності та встановлення певних кількісних співвідношень). Робочу перевірку розробленої методики проводили на сплавах, отриманих на базі електролітичного нікелю (сплави 0–4, 00 і 03, табл. 2.1).

Теорія методу. Як відомо [81, 87], середню швидкість міграції меж у разі зростання зерен можна описати рівнянням

$$\bar{V} = m p, \quad (3.1)$$

де m – мікроскопічна (істинна) рухомість межі, що пов'язана з її фізичною природою і залежить від температури за експоненціальним законом; p – результуюча рушійна сила (термодинамічний тиск) процесу росту. Рівняння (3.1) легко отримати на підставі уявлень теорії абсолютних швидкостей реакцій.

Основною рушійною силою процесу росту зерен (P_γ) є сила, що відображає прагнення системи до мінімуму зерномежової енергії. За визначенням

$$P_\gamma = \frac{dF_s}{dV} = \gamma \frac{dS}{dV}, \quad (3.2)$$

де F_s – сумарна надлишкова енергія меж зерен; V – розглядуваний об'єм полікристалічної системи; S – площа міжзеренних меж; γ – питома зерномежова енергія. Для зерен правильної геометричної форми є справедливим вираз

$$P_\gamma = n \frac{\gamma}{\alpha}, \quad (3.3)$$

де α – лінійний параметр, що дорівнює найменшій відстані від центра зерна до граничної поверхні; n – коефіцієнт пропорційності, який залежить від форми зерна. Розглядаючи дві граничні моделі (з погляду сумарної площі контакту зерен), неважко переконатися, що $1 < n < 2$. Справді, якщо вважати, що зерна характеризуються криволінійними межами з радіусом кривини α , то легко показати, що $\frac{dS}{dV} = \frac{2}{\alpha}$, отже, $n = 2$ (наближення сферичних зерен). У випадку ж моделі кубічних зерен маємо $n = 1$. Окремо зазначимо, що в роботі [58] для рушійної сили міграції кубічних зерен наведено неправильний вираз, оскільки автори знехтували відсутністю лінійної кореляції між диференціалами dS і dV . За допомогою простого геометричного аналізу можна показати, що для поліедричних зерен, які задовольняють умови щільного заповнення простору і відносного мінімуму поверхневої, величина n близька до одиниці. Тому надалі в усіх рівняннях коефіцієнт n можна не враховувати. У найзагальнішому вигляді макроскопічну рушійну силу міграції можна подати наближеним виразом

$$P_{\gamma} \cong \frac{\gamma}{\alpha} \cdot \frac{2\gamma}{R} \quad (3.4)$$

де R^{-1} – усереднена кривина межі великого зерна, що коагулює та граничить із великою кількістю дрібних зерен, розміри яких визначаються параметром α . Другим доданком у виразі (3.4) часто можна знехтувати, оскільки для багатьох практичних випадків $R \gg \alpha$.

Розглядаючи міграційні явища, нерідко доводиться враховувати наявність сил, що гальмують процеси росту зерен. Основною силою, що протидіє міграції, вважатимемо ту, яка пов'язана з наявністю на межах зерен вторинних виділень. Відрив межі від таких виділень приводить до зростання протяжності меж матриці без зміну, що в термодінамічному плані невігідно. Звідси просто оцінити ефективну силу опору (протivotиск) відриву межі від частинок виділень.

Приймемо, що всі виділення мають сферичну форму з однаковим радіусом r . Нехай на ділянці межі з площею S розташовано N таких частинок. Сила опору «сповзанню» межі із включень визначиться як

$$P_x = \frac{dF_s^N}{S dx}, \quad (3.5)$$

де F_s^N – зерномежова енергія ділянки міжзеренної межі із виділеннями; x – зміщення межі в процесі міграції. Оскільки у разі «сповзання» радіус перерізу виділення межею змінюється за законом $r_x^2 = r^2 - x^2$, а

$$F_s^N(x) = [S - N\pi(r^2 - x^2)]\gamma, \text{ то}$$

$$(P_x)_{max} = -2 \frac{N\pi r \gamma}{S} = -\pi \gamma N_0, \quad (3.6)$$

де N_0 – кількість включень на одиницю довжини смужки межі завширшки $2r$. В процесі звільнення меж від включень P_x змінюється від 0 до $(P_x)_{max}$. Якщо нехтувати «пульсацією» швидкості переміщення межі, то силу опору треба усереднити (ефективна сила гальмування). Тоді

$$P_x = -\frac{\pi}{2} N_0 \gamma. \quad (3.7)$$

У числовому відношенні отриманий вираз (у разі $N_0 = \text{const}$) практично збігається з відомим співвідношенням [89] $P_x = \frac{3}{2} \gamma N$, де N – кількість частинок на одиницю довжини довільної прямої, що проходить крізь об'єм сплаву (за умов рівномірного розподілу частинок у цьому об'ємі). Остаточно ж для середньої (макроскопічної) швидкості міграції меж матимемо

$$V_x = m(P_\gamma - P_x) \cong m \frac{\gamma}{\alpha} \left(1 - \frac{3}{2} \alpha N_0\right) \quad (3.8)$$

Доцільно висловити декілька зауважень щодо гальмівної ролі розчинних домішок. Зроблені дотепер теоретичні оцінки [87, 90] ступеня їх впливу на швидкість міграції не завжди навіть якісно узгоджуються з експериментальними даними [81]; крім того, відомостей про вплив таких домішок на міграційну рухомість меж явно недостатньо [31]. Нагадаємо також, що до рівнянь теорій Люкке-Штюве [87] і Кана [90] не входить зерномежова енергія, і це їх істотний недолік. Згадані рівняння містять лише енергію взаємодії домішки з межею (U), яка не залежить від знака зміни γ ; останнє ж може мати важливе значення для розуміння деяких тонкощів механізму впливу розчинних домішок на структуру і рухомість меж.

У роботі [60, 61] виявлено істотне посилення міграційної здатності меж нікелю після його мікролегування ітрієм, або будь-яким лантаноїдом. Збільшення швидкості міграції меж у цьому випадку логічніше пояснювати зростанням зерномежової енергії. Можна також припустити, що в результаті мікролегування зменшення дійсної рухомості m^d є незначним. Останнє випливає з того факту, що великі за розміром атоми лантаноїдів, окрім збільшення u , ще і сильно розрихлюють межу [78], змінюючи тим самим ентропію перехідного стану під час елементарного акта міграції.

Тому надалі вважатимемо, що дійсна рухомість меж у першому наближенні не залежить від концентрації атомів домішки (мікродобавки), тобто що $\tau = \tau^d$. Використовуючи ж співвідношення, можна знайти низку виразів для ефективної ВЗЕ мікролегованого металу.

Спочатку розглянемо випадок, коли субмікророзділення другої фази (або атомні скупчення певного розміру), що створюють ефект гальмування (свого роду «опір тертя»), відсутні ($N_0 = 0$). Тоді

$$\left(\frac{\gamma^D}{\gamma}\right)_{\text{еф}} = \frac{\bar{\gamma}^D \cdot \alpha^D}{\bar{\gamma} \cdot \alpha} = \frac{\bar{\gamma}^D (S/V)}{\bar{\gamma} (S/V)^D}, \quad (3.9)$$

оскільки $\alpha^D \approx \left(\frac{V}{S}\right)^D$ (зауважимо, що при такому визначенні параметра α^D вже набуває змісту наведеної характеристики).

Якщо вважати, що в умовах стабілізованого росту (повільний ріст близьких за розміром зерен) $\bar{V}^D \cong \bar{V}$, то отримаємо формулу, яку вже використано для оцінки ВЗЕ раніше. Проте таке допущення є дуже грубим, оскільки рівність (навіть приблизна) швидкостей міграції меж практично ніколи не виконується (а якщо і виконується, то лише в одній-єдиній точці часу).

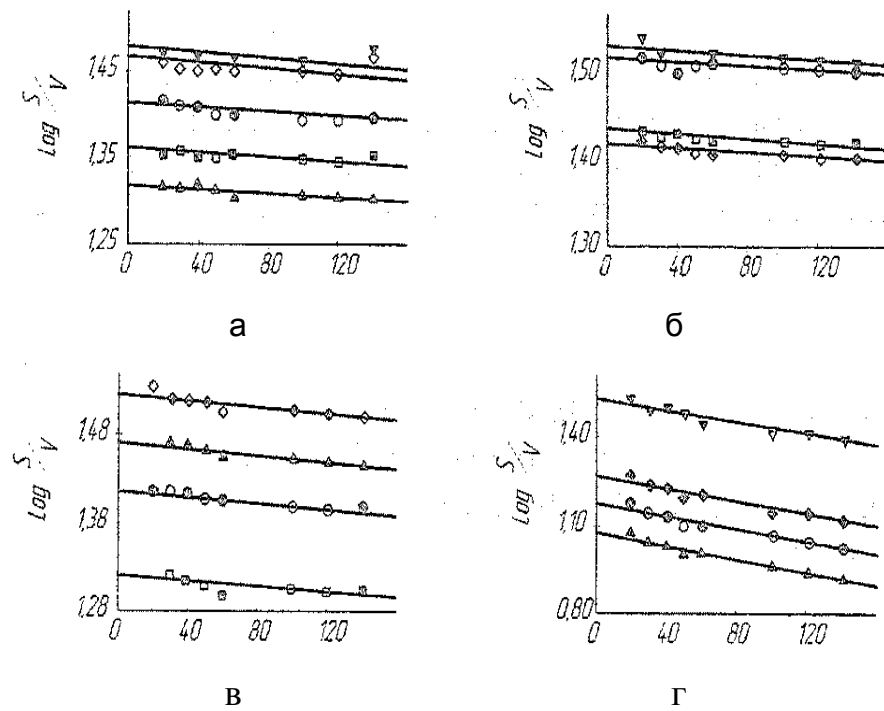
У виразі (3.9) $\bar{V}, \bar{V}^D$ і α, α^D , змінні у часі, пов'язані диференціальними рівняннями вигляду $\bar{V} = \frac{d\alpha}{d\tau} \approx \frac{1}{\alpha}$. Розв'язок цих рівнянь приводить до квадратичного закону росту зерен, який добре виконується в металах підвищеної чистоти [20]. Використовуючи цей закон, отримаємо для ВЗЕ такий вираз:

$$\left(\frac{\gamma^D}{\gamma}\right)_{\text{еф}} = \frac{(\alpha_\tau^D)^2 - (\alpha_0^D)^2}{\alpha_\tau^2 - \alpha_0^2}, \quad (3.9)$$

де α_0^D і α_0 – лінійні параметри, що відповідають початковому моменту стабілізованого росту зерен (розглядається ріст у деякому скінченному інтервалі часу $\tau_0 - \tau$).

Оскільки логарифми експериментальних значень $(S_v)^D$ в області стабілізованого росту добре укладаються на прямі лінії, можна замість (S/V) і $(S/V)^D$ використовувати апроксимувальну показникову функцію вигляду $A \exp(-k\tau)$, в якій степенева константа k (крутизна експоненціальної

залежності) характеризує темп ослаблення міграційної здатності меж у часі. Всі подальші зусилля для отримання зручної та надійної формули для оцінки ВЗЕ на основі виразу (3.9) мають сенс лише в тому випадку, якщо введення вказаної апроксимувальної функції не порушує квадратичного закону росту, тобто забезпечує дотримання умови. Оскільки розрахункові значення крутизни дуже малі ($k_i k^D$ мають порядок 10^{-4} хв^{-1}), а $\tau \leq 1,5 \times 10^2 \text{ хв}$, то $k\tau \ll 1$ і, отже, різниця $\alpha_\tau^2 - \alpha_0^2$ (і аналогічно, $(\alpha_\tau^D)^2 - (\alpha_0^D)^2$) пропорційні до $\tau - \tau_0$, що і доводить правомірність такого підходу до визначення ВЗЕ.



●, ○, — чистий метал; ■, □ — $0,4 \cdot 10^{-4}$ ат. частки; ▲, △ — $0,8 \cdot 10^{-4}$ ат. частки;
◆, ◇ — $2,0 \cdot 10^{-4}$; ▼, ▽ — $6,0 \cdot 10^{-4}$ ат. Частки

Рисунок 3.1 – Часові залежності логарифма питомої поверхні меж зерен у системах Fe-La (а), Fe-Ce (б), Fe-Y (в), Ni-Y (г) (темні точки відповідають експериментальним значенням S/V , світлі узяті з кривих $(S/V)\tau$)

Замінивши у виразі (3.9) змінні $a_\tau i a_\tau^D$ відповідними оберненими показниковими функціями і вважаючи τ_0 початком відліку часу, остаточно отримаємо

$$\gamma_{\text{відн}}^{\text{еф}} = \frac{\gamma^D}{\gamma} = \left(\frac{A}{A^D} \right)^2 \times \frac{\text{Sh}(k^D \tau)}{\text{Sh}(k \tau)} \exp(k^D - k) \tau, \quad (3.10)$$

де A і A^D – ординати, що відповідають значенням $1/\alpha^0$ і $1/\alpha^D$.

Оскільки ефективна ВЗЕ в умовах стабілізованого росту не повинна залежати від часу, необхідно поставити вимогу, щоб у виразі $k^D = k$. Отримані експериментальні результати переважно забезпечують виконання цієї вимоги (графіки на рис. 3.1 паралельні), що свідчить про правильність вибору часових інтервалів росту для цих систем. У початкових інтервалах часу ріст зерен нестабілізований ($k^D \neq k$), що пов'язано зі значною «строкатістю» рекристалізованого зерна (наявність груп, що чергуються, щодо дрібних і порівняно великих зерен, які зростають за однаковим законом, але із зсувом у часі), а також нестационарністю процесу накопичення мікролегувальних елементів на мігрувальних межах. До моменту часу τ_{cm} «строкатість» зерна зменшується настільки, що можливо обмежитися однією показниковою функцією замість адитивної суми декількох функцій, які описують ріст зерен в окремих групах, що розрізняються за розміром зерна. До цього ж моменту зникає і часова залежність ВЗЕ.

3.2 Вплив ітрію на енергію активації та кинетику росту зерен у нікелевих сплавах

Добавки лантаноїдів у електролітичний нікель приводили до аномальної зміни (підвищення) ВЗЕ. Проте вичленення чистих та

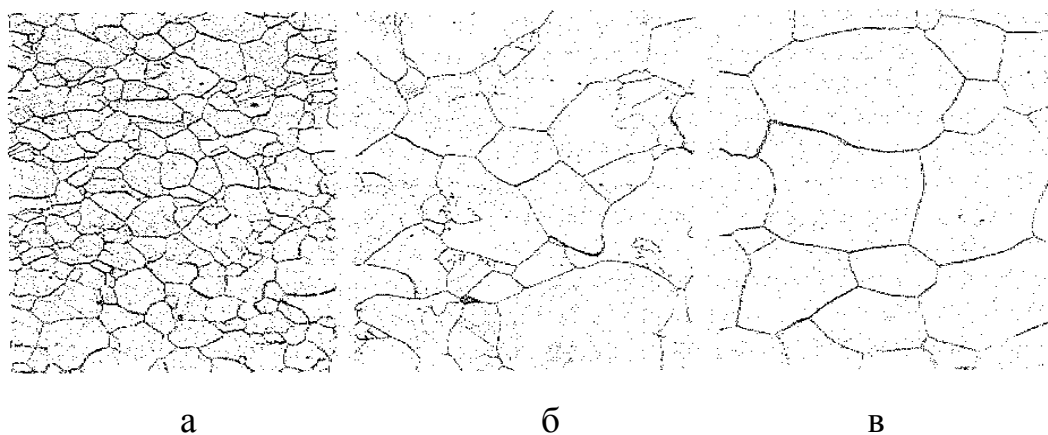
індивідуалізованих ефектів, які пов'язані з цим цікавим, і, на нашу думку, важливим проявом наслідків процесу мікролегування, можна здійснити тільки у разі використання гранично чистих базових металів (нікелю, заліза) для отримання різних модельних систем метал-мікродобавка.

Всі перераховані вище елементи-добавки розрізняються як розчинністю в металі-основі (ітрій та лантаніди слабо або практично нерозчинні в обох металах-основах), так і декількома іншими фізико-хімічними характеристиками (температура плавлення, питомий об'єм, атомна маса тощо (див., наприклад, табл. 2.3)). Це, природно, повинно внести до загальної або часткової тенденцій впливи елементів-адсорбатів на енергетичні характеристики міжзеренних меж й інші важливі параметри, які так або інакше пов'язані з внутрішніми межами поділу, певні корективи, неоднакові для різних мікролегувальних елементів.

Останнім завданням цього дослідження була побудова концентраційних кривих ВЗЕ; причому визначати відносну зерномежову енергію планували як з використанням спеціально розробленої для цієї та аналогічних цілей методики, так і за методом канавок (з метою незалежного підтвердження тенденцій, що виявляються). Крім того, було цікаво зіставити характер зміни ВЗЕ з мікроструктурною картиною розвитку процесу росту зерен (особливо на стадії збиральної рекристалізації).

Рекристалізаційний нагрів заздалегідь деформованих стискуванням (50 %) зразків мікролегованого нікелю (сплави 100-111) і заліза (сплави 200-218) здійснювали за температур 500–620 °C у соляній ванні. Зразки відпалювали із зупинками для визначення питомої поверхні меж зерен (S_v) за описаною вище мешдиною (див. також [82-84]). Про зміну розміру зерен у часі (на стадії збирального росту) в деяких з вибраних для вивчення модельних бінарних системах можна робити висновки на підставі мікроструктур, наведених на рисунках 3.2, 3.3. Усі залежності питомої поверхні меж зерен S_v від часу відпалу τ були кривими з максимумами (рис. 3.4, 3.5). Ділянки таких кривих, що простягаються до максимальної ординати,

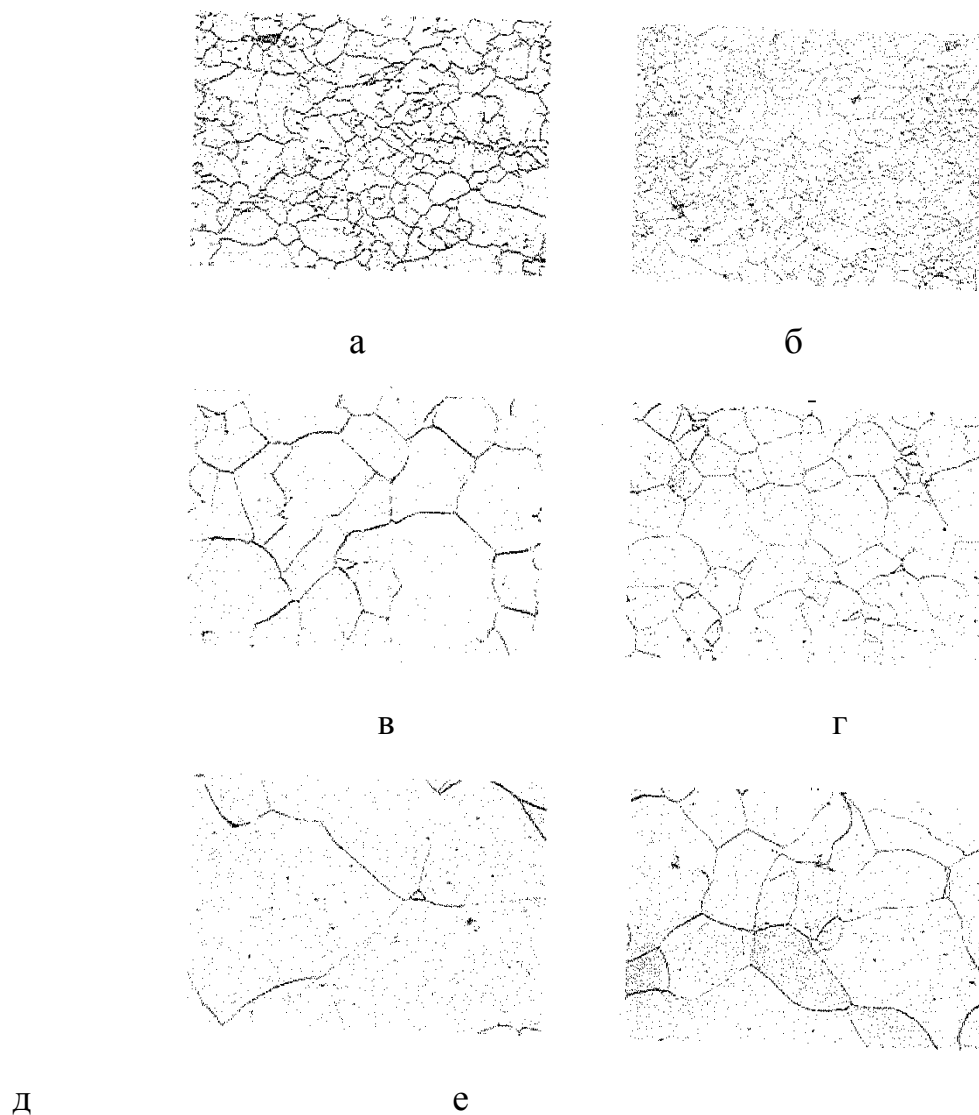
відповідають етапу первинної рекристалізації, праві ж, спадні їх гілки (зокрема «хвости» кривих) характеризують кінетику росту зерен у процесі вже збиральної рекристалізації.



а – 4 хв., б – 10 хв., в – 180 хв.

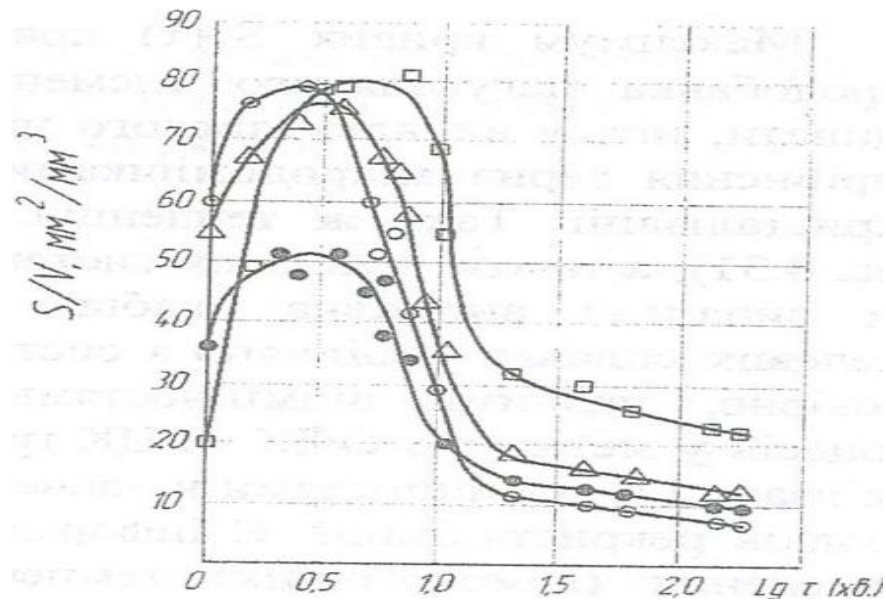
Рисунок 3.2 – Мікроструктура чистого нікелю після відпалу за температури 600 °C; $\times 200$

Максимум кривих $Sv(\tau)$ практично для всіх систем нікель-мікродобавка легуювального елемента мають більші за величиною ординати, ніж у випадку чистого нікелю (рис. 3.4); це свідчить про подрібнення зерна мікродомішками на стадії завершення первинної рекристалізації. Така ж тенденція простежується і в системі Fe-Y (рис. 3.5), а також у сплавах Fe-Ce і Fe-La, проте вона у всіх цих випадках виражена слабше. Сильніше подрібнення зерна в нікелевих сплавах порівняно з системами на основі заліза зумовлено, ймовірно, певними відмінностями у перебігу рекристалізаційних процесів у металах з ОЦК і ГЦК ґратками, що, не останньою чергою, пов'язано і з відмінностями в значеннях питомої зерномежевої енергії зародків рекристалізації. Є інформація про те [93], що за однакових приведених (гомологічних) температур коефіцієнти самодифузії в ОЦК-металах вищі, ніж в металах з ГЦК ґраткою, а це полегшує проходження початкових стадій рекристалізаційного процесу. Вказується також, що значне подрібнення зерна в зонноочищеному залізі відбувається, лише якщо деформації перевищують 50 %.



а,г – 4 хв., б,д – 10 хв., в,е – 180 хв.

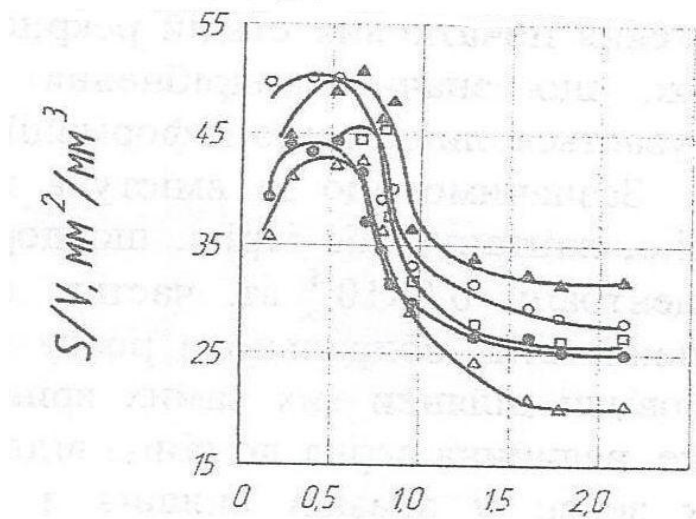
Рисунок 3.3 – Мікроструктура нікелю, мікролегованого ітрієм (а, б, в – $0,8 \cdot 10^{-4}$ ат. часток мікродобавки; г, д, е – $6,0 \cdot 10^{-4}$ ат. часток мікродобавки), після відпалу за температури 600 °C; $\times 200$



● – нікель; ○ – нікель + $0,8 \cdot 10^{-4}$ ат. частки ітрію; Δ – нікель + $2,0 \cdot 10^{-4}$ ат. частки ітрію; □ – нікель + $6,0 \cdot 10^{-4}$ ат. частки ітрію.

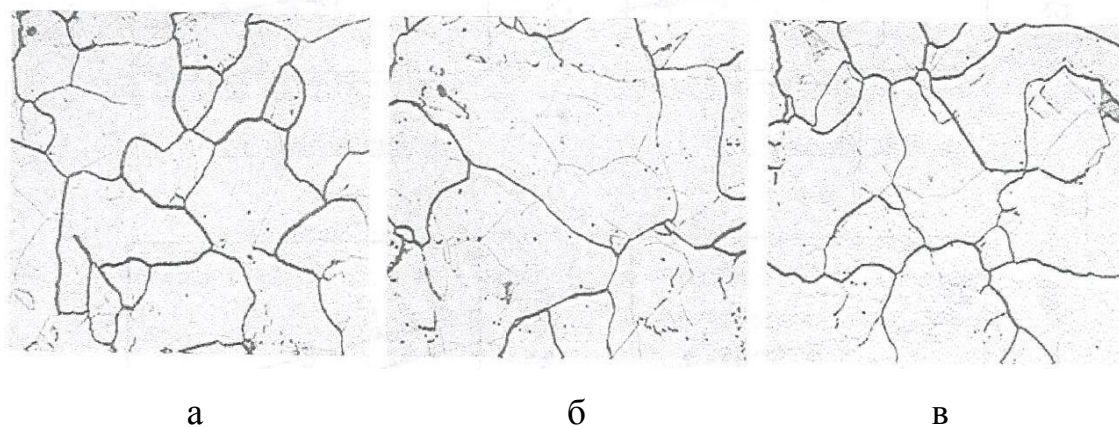
Рисунок 3.4 – Залежність питомої поверхні меж зерен чистого та мікролегованого нікелю від часу відпалу за 600 °С

Зазначимо, що за вмісту в нікелі та залізі мікродобавки РЗМ ітрію(церію, лантану), що дорівнює або близький до критичної концентрації $0,8 \times 10^{-4}$ ат. частки, кінці («хвости») кривих S_v (завершальний етап збирального росту зерен) розташовується нижче, ніж відповідні ділянки тих самих кривих для чистого нікелю або заліза. Отже, величина зерна до кінця відпалу, а значить, і швидкість міграції меж зерен у зразків сплавів з таким вмістом мікролегувального елемента більша, ніж у чистого нікелю (заліза). Це підтверджується наведеними на рисунку 3.3 мікроструктурами зразків після тривалого відпалу. Головну причину такої поведінки матеріалів під час нагрівання, мабуть, треба шукати в екстремальному «виписку» зерномежевої енергії, що і підтвердилося відповідними розрахунками і вимірюваннями. Аналогічні результати, що ілюструють гранично інтенсивний ріст зерен за заданих умов експерименту, отримано і на зразках після відпалу у вакуумі (рис. 3.6).



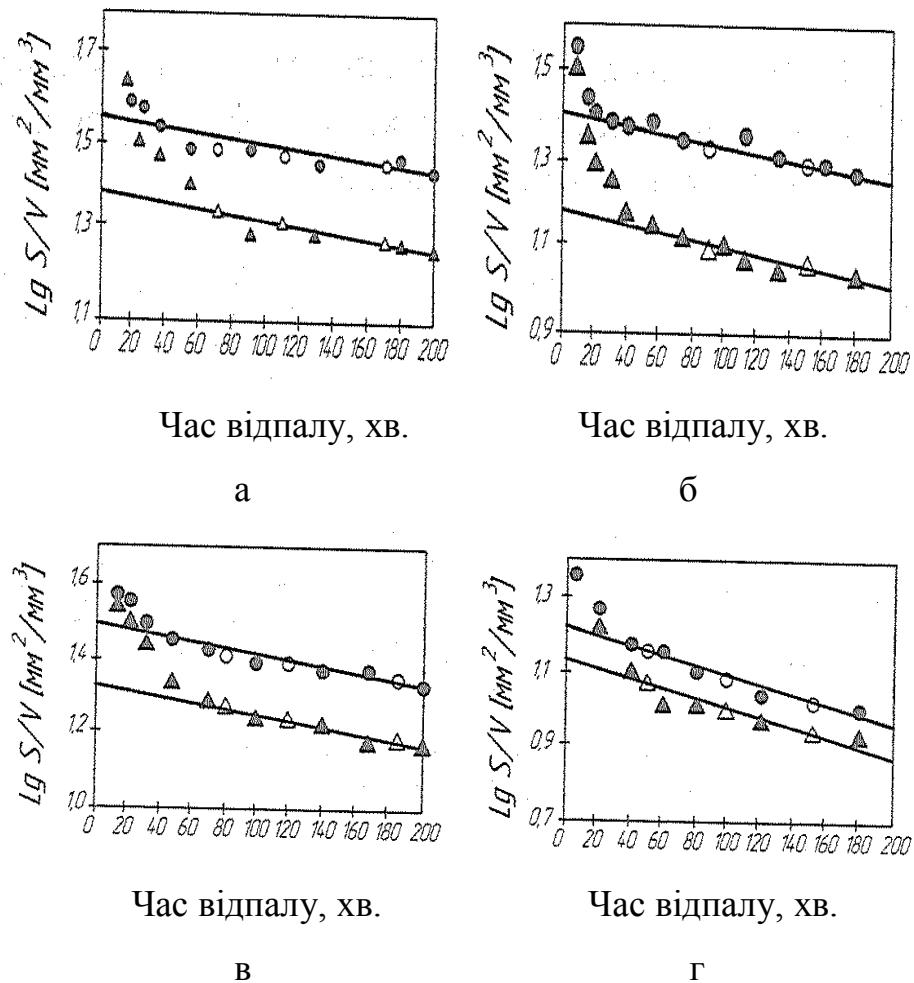
● – залізо; Δ – залізо + $0,4 \cdot 10^{-4}$ ат. частки ітрію; □ – залізо + $0,8 \cdot 10^{-4}$ ат. частки ітрію; ○ – залізо + $2,0 \cdot 10^{-4}$ ат. частки ітрію.

Рисунок 3.5 – Залежність питомої поверхні меж зерен чистого та мікролегованого нікелю від часу відпалу за 600 °С



а – чистий нікель; б – нікель + $0,8 \cdot 10^{-4}$ ат. частки ітрію;
в – нікель + $6,0 \cdot 10^{-4}$ ат. частки ітрію.

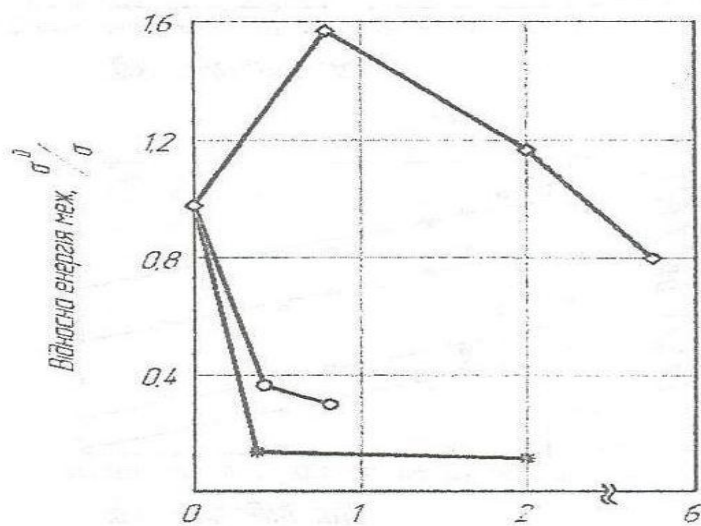
Рисунок 3.6 – Мікроструктура нікелевих сплавів після вакуумного травлення (950 °С, 2 год); $\times 70$



●, ○ – чистий нікель; ▲, △ – нікельзалізо + $0,8 \cdot 10^{-4}$ ат. частки ітрію (темні точки відповідають експериментальним даним, світлі – згладженим кривим $Sv(\tau)$)

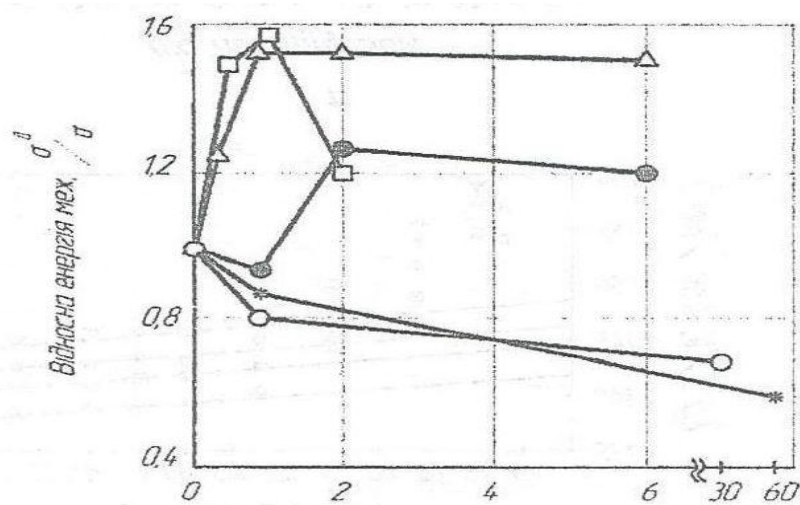
Рисунок 3.7 – Часові залежності логарифма питомої поверхні меж зерен (температура відпалу: а – 540 °С ; б – 560 °С ; в – 580 °С; г – 620 °С)

Основою для отримання всіх цих залежностей були «хвости» кривих Sv (див., наприклад, рис. 3.4, 3.5), що характеризували стадію стабілізованого росту зерен. Результати розрахунку ВЗЕ наведені в таблиці 2.4 (у цій самій таблиці наведені й оцінки ВЗЕ за методом канавок травлення), а також надані у вигляді концентраційних залежностей для кожного з досліджених мікролегувальних елементів



Концентрація $\times 10^{-4}$ ат. частки

Рисунок 3.8 – Концентраційні залежності відносної зерномежової енергії в системах нікель-ітрій ($\square$), нікель-цирконій ($\circ$) і нікель-реній ($\diamond$)



Концентрація $\times 10^{-4}$ ат. частки

Рисунок 3.9 – Концентраційні залежності відносної зерномежової енергії в системах залізо-ітрій ($\square$), залізо-цирконій ($\circ$) і залізо-реній ($\diamond$), залізо-церій ($\bullet$) і залізо-лантан (Δ)

Таблиця 3.1 – Числові оцінки відносної зерномежевої енергії (ВЗЕ), отримані за допомогою аналізу кривих $Sv(\tau)$ і методу канавок

	Склад (базовий метал ⁺ Л.Е., ат. частка $\times 10^{-4}$)	Температура, °C	ВЗЕ	
			З кривих $Sv(\tau)$	Метод канавок
1	Fe + 0,4 Y	600	$1,51 \pm 0,07$	$1,29 \pm 0,07$
2	Fe + 0,8 Y	600	$1,55 \pm 0,08$	$1,22 \pm 0,09$
3	Fe + 2,0 Y	600	$1,19 \pm 0,07$	$1,01 \pm 0,09$
4	Ni + 0,8 Y	600	$1,58 \pm 0,09$	$1,13 \pm 0,05$
5	Ni + 2,0 Y	600	$1,18 \pm 0,11$	$1,04 \pm 0,08$
6	Ni + 6,0 Y	600	$0,79 \pm 0,13$	$1,01 \pm 0,09$

З цих даних випливає, що вплив РЗМ та ітрію на ВЗЕ за характером абсолютно протилежний до впливу ренію і цирконію (особливо чітко це виявляється за малого (докритичного) вмісту елементів першої групи в металах-основах (нікелі та залізі)).

Якщо вплив добавок ренію і цирконію як горофільних елементів на поведінку ВЗЕ цілком тривіальний (зерномежева енергія знижується зі збільшенням концентрації таких добавок), то роль ітрію та лантанодів в зміні ВЗЕ (як за величиною, так і за спрямованістю) заслуговує на уважніший розгляд. Збільшення вмісту мікродобавки ітрію або лантаноду викликає зростання зерно- межевої енергії, яка досягає максимуму за розрахункової критичної або близької до неї концентрації (рис. 3.8, 3.9). Деякий зсув екстремальної концентрації у бік більших значень у системі Fe-La можна пояснити угаром мікродобавки під час введення в рідке залізо. Максимальна ВЗЕ, мабуть, відповідає нестійкій рівновазі великокутових меж у системі метал-мікродобавка. Зниження ВЗЕ за критичних концентрацій легувальної мікродобавки скоріш за все пов'язане з частковим рафінуванням меж у результаті утворення мікророзділень іншої фази за участю мікролегувального елемента (деяке наближення до стійкої рівноваги).

Детальніше причини аномального ходу такого роду кривих ВЗЕ проаналізовано в роботах [1, 2, 11, 12]. Можна припустити, що гомогенне утворення субмікрovidілень відбувається тільки у разі кристалізації рідкого металу і неможливе в процесі міграції меж. Надлишок мікрдобавки, що утворюється у разі зменшення (S_v), мабуть, усувається не за допомогою нових мікрovidілень, а завдяки розрихленню меж (при цьому критична концентрація домішки знижується і межа у кращому випадку залишається тільки насиченою нею). Рівномірне і слабе розсіювання експериментальних точок відносно прямих $\lg S_v(\tau)$ у системах з докритичним вмістом мікрдобавки, а також дані роботи [94] начебто підтверджують це припущення.

Як вже наголошувалося раніше, невеликі добавки ітрію (і аналогічні за поведінкою РЗМ) володіють малою або надзвичайно малою (ентропійною) розчинністю (через велике для їх атомів значення розмірного фактора) в металі-основі й розташовуються переважно на внутрішніх межах поділу, незважаючи на деяке збільшення енергії останніх. Процесей в термодінамічному плані цілком виправданий, якщо переміщення атомів такого роду до меж металевої матриці забезпечує їй помітне (але таке, що перевищує зростання поверхневої енергії) зниження пружної складової вільної енергії у впорядкованій частині її об'єму.

Отже, зі збільшенням у металі-основі вмісту певного мікролегувального елемента (ітрію, лантаніду) понад розрахунково-критичну кількість, достатню для повного вичерпання всіх центрів адсорбції на міжзеренній межі (в процесі сегрегаційного перерозподілу частини атомів елемента-добавки між об'ємом металу і його внутрішньою межею), теоретично допустимі дві можливості зміни структурно-енергетичного стану межі поділу: 1) формування по всій її площі субмікрovidілень іншої фази за участю елемента, що сегрегує; 2) розрихлення межі, яка зменшує величину «граничної концентрації» цього елемента до або нижче за критичний рівень, коли $C_r \leq 1$ (у разі реалізації рівності «об'ємна» гранична концентрація

адсорбату не змінюється; кількісне збільшення речовини лінійно корелює з приростом граничного об'єму), і, отже, зерномежова енергія теж фактично не змінюється (принаймні, якісь допустимі зміни енергії межи поділу завдяки ефекту її розрихлення залишаються набагато меншими, ніж у тому випадку, коли спостерігається помітне зростання граничної концентрації мікролегувального елемента). Наведені на рисунку 3.8 і 3.9 концентраційні залежності ВЗЕ, на нашу думку, достатньо переконливо ілюструють обидві ці можливості (системи Ni-Y і Fe-La).

Прояв другої можливості в системі Fe-La зумовлений двома практично очевидними обставинами: максимальним розмірним фактором лантану, порівняно з іншими дослідженими елементами-добавками (див. табл. 2.3) і дуже низьким коефіцієнтом граничної дифузії (щодо справедливості останнього припущення можна навести цілий ряд непрямих доказів; таких, наприклад, як велика енергія зв'язку лантану з точковими дефектами граничної області; зерномежевими дислокаціями тощо).

І, нарешті, аналізуючи наведені криві, необхідно підкреслити ще один, поза сумнівом, важливий момент. Концентраційні криві ВЗЕ (екстремального плану) мікролегованого заліза мають той самий вигляд, що і відповідні криві для нікелю з тими ж мікродобавками, незважаючи на певні відмінності в будові великокутових меж цих металів.

Крім того, зазначимо і те, що мікродобавки ітрію в чистий метал спричиняють такий самий зерно межовий ефект, як і добавки лантаноїдів (тим більше, що за неформального підходу ітрій через інше місце розташування в періодичній таблиці елементів повинен відрізнятися від лантаноїдів за величиною хімічної енергії зв'язку з металами-розчинниками). Отже, можна припустити, що визначальний внесок у підвищення зерно межової енергії у розглянутих бінарних системах робить скоріше пружна енергія (розмірний фактор для атомів більшості в розглянутих РЗМ й ітрію приблизно однаковий), а не енергія хімічного зв'язку між атомами основного та мікролегувального металу.

Оцінивши вплив на ВЗЕ ренію і цирконію, які повністю розчинні в базових металах у вибраному інтервалі концентрацій, можна стверджувати, що ці елементи зі збільшенням концентрації починають інтенсивно зменшувати зерно межову енергію як у залізі, так і у нікелі, що дає змогу зарахувати їх до позитивних адсорбатів для цих базових металів.

Що ж стосується вищезгаданого відносного зменшення зерномежової енергії в нікелевих сплавах складнішого складу в разі введення мікродобавок РЗМ, то цей ефект можна спробувати пояснити за допомогою такої гіпотетичної фізико-хімічної моделі.

Межі зерен у складних сплавах зазвичай сильно збагачені різними за природою елементами, які разом відповідальні за розрихлення будь-якої окремої межі й побічно через це і за підвищення її вільної енергії (передовсім завдяки визначальному внеску пружних спотворень перехідної граничної зони). Висока хімічна активність атомів РЗМ забезпечує «витягання» ними різних чужорідних атомів з області межі (ефект рафінування) й утворення в результаті субмікроевиділень надлишкових фаз, вбудованих у «тіло» самої межі. В результаті ступінь розрихлення межі зменшується, а ступінь гетерогенності граничної зони, навпаки, зростає, що і приводить до зниження середнього рівня її вільної енергії. Атомна структура межі, очищеної від домішок і окремих атомів РЗМ, стає досконалішою, так що зони іррегулярності в розташуванні атомів основи в граничній зоні стають менш чіткими.

Вплив домішок на процес рекристалізації в металах, як і раніше, так і тепер, приділяється велика увага в роботах вітчизняних і зарубіжних дослідників. Головний акцент у більшості таких робіт – на особливій ролі в зміні будь-яких параметрів рекристалізації перших малих добавок інших елементів. Інтерес дослідників до цих питань цілком зрозумілий: саме така інформація сприяє бурхливому розвитку в наші дні теорії мікролегуювання, яка має істотний прикладний аспект.

Оскільки теорія мікролегування постійно вбачає істотний резерв для свого розвитку в практичному використанні лантаноїдів і накопиченні відповідних експериментальних даних, цікаво оцінити конкретну роль РЗМ у процесі рекристалізації (тим більше, що багато її параметрів визначаються поведінкою лантаноїдів і подібних до них елементів на різних за рівнем складності внутрішніх межах поділу металевих систем).

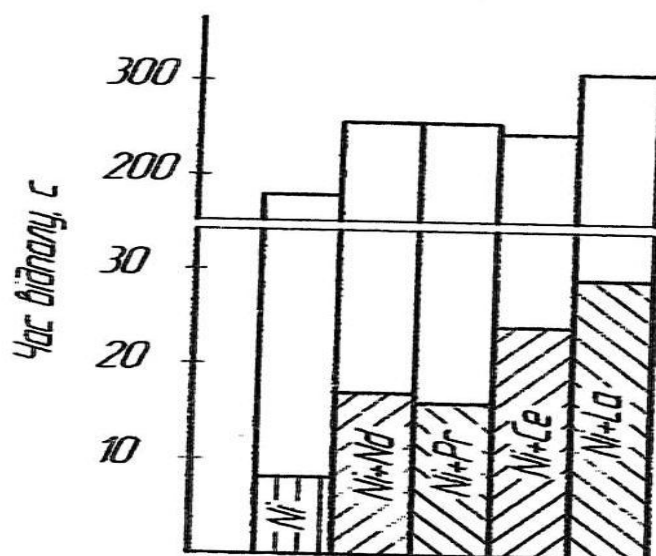
На початковій стадії дослідження були використані зразки плавок, отриманих на основі електролітичного і карбонільного нікелю (сплави 0-4; 5-13). Вивчено вплив мікродобавок Nd, Pr, Ce і La на температурний поріг первинної рекристалізації і часові параметри цього процесу.

Температуру початку рекристалізації на основі 1 години витримки визначали як температуру половинного знеміцнення, за якої приріст твердості, створений 70 % деформацією прокатки, зменшувався вдвічі.

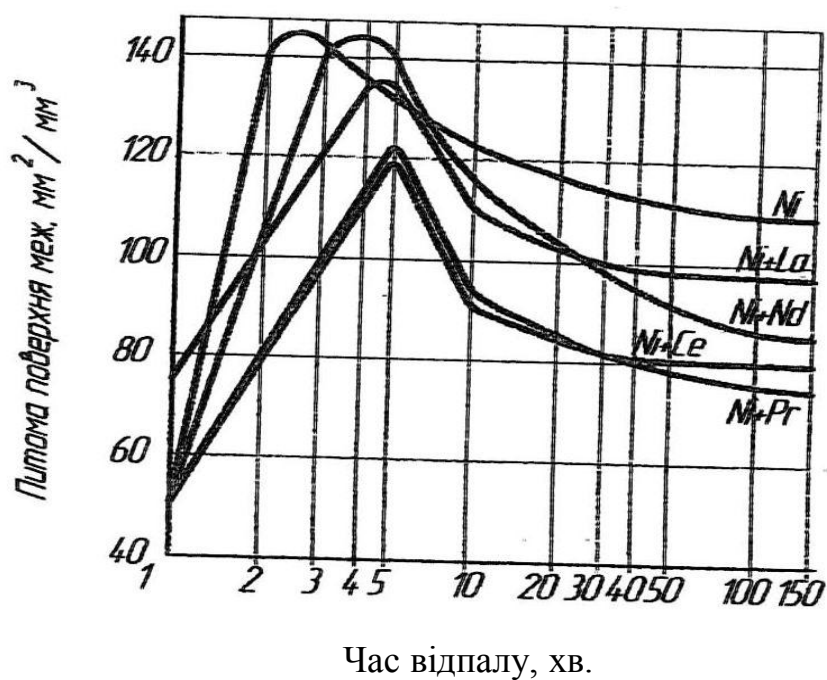
Початок τ_n^P і кінець τ_k^P первинної рекристалізації за 600 °C після 50 % деформації зразків стискуванням визначали як рентгенографічно (за появою чітких точкових рефлексів на «розмиттях» дифракційних ліній (τ_n^P) і зникненням на рентгенограмах суцільного фону дебаївських кілець (τ_k^P), так і за максимумами кривих залежностей питомої поверхні меж зерен від часу відпалу в селітровій ванні (τ_k^P) (рис. 3.10).

Дослідами встановлено, що мікролегування вказаними вище лантаноїдами вносить істотні зміни до ходу ізохронних кривих твердості для двох використаних для дослідження марок нікелю. Введення РЗМ у кількості 0,1 мас. % (за розрахунком) у нікель 99,99 % чистоти привело до незначного підвищення температури початку рекристалізації.

Проте аналіз концентраційних залежностей цього параметра в бінарних сплавах на основі чистішого нікелю (99,9999 %) показав, що мікролегування церієм і лантаном підвищує поріг рекристалізації істотніше, ніж у попередньому випадку.



а



б

Рисунок 3.10 – Вплив мікродобавок на час початку τ_n^p (а) і кінця τ_k^p (а і б) первинної рекристалізації електролітичного нікелю. Відплив за 600 ± 2 °С

Цей факт ще раз підтверджує особливо ефективну роль в зміні рекристалізаційних параметрів саме перших добавок будь-яких домішок (для цього достатньо порівняти температури початку первинної рекристалізації двох марок нікелю: електролітичного і карбонільного). За ступенем

зростання t_p мікролегувальні елементи, ймовірно, можна розташувати в такій послідовності: Nd, Pr, Ce і La. Підвищення температури початку рекристалізації нікелю мікродобавками РЗМ зв'язано, мабуть, з ефектом блокування ними рухомих дислокацій (а також потенційно схильних до дисипації дислокаційних меж зародків рекристалізації). Крім того, підвищення вільної енергії таких меж утрудняє зростання самих неконтактних зародків, а отже, стримує темп знеміцнення деформованих сплавів.

Під час дослідження впливу вищеперерахованих лантаноїдів на час початку (τ_n^p) і кінця (τ_k^p) первинної рекристалізації отримано результати, якісно аналогічні попереднім, тобто і в цьому випадку посилення впливу РЗМ відповідає тій самій послідовності перерахування елементів (від неодиму до лантану). Протилежний і тому аномальний характер впливу лантаноїдів на інтенсивність перебігу процесів первинної та збиральної рекристалізації добре пояснюється фактом підвищення зерномежової енергії нікелю у разі утворення примежових сегрегацій атомів РЗМ.

Окрім вказаних сплавів, аналогічно досліджено (але з дещо ширшими цільовими намірами) й інші сплави на основі карбонільного нікелю (інд. 100–111) й карбонільного заліза (інд. 200–218). Особливу увагу приділено сплавам з ітрієм, оскільки цей елемент останнім часом часто почали використовувати фахівці як мікролегувальну добавку дуже ефектної дії. При цьому деякі специфічні моменти, пов'язані з його впливом на хід рекристалізаційних процесів, виявилися характерними і для типових представників групи лантану (наприклад, церію).

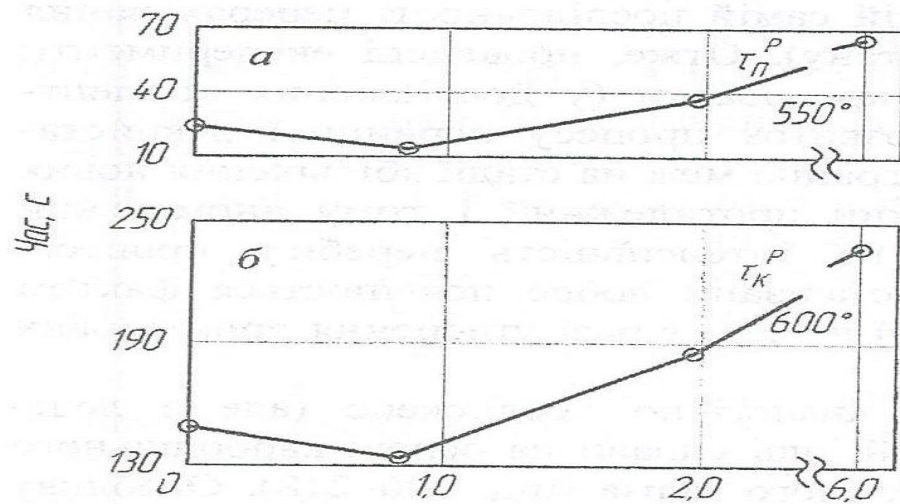
Вибір ітрію як мікролегувальної добавки ще обґрунтовано і з тих міркувань, що, незважаючи на суттєву різницю в атомній вазі, цей елемент за деякими специфічними властивостями і величиною розмірного фактора близький до рідкісноземельних металів (особливо до церію і неодиму). Певне значення надавалося також тому, що якісне підтвердження згаданих результатів стало б, зокрема, додатковим аргументом на користь

справедливості припущень, покладених в основу пояснення незвичного впливу лантаноїдів на хід процесів рекристалізації у чистому нікелі.

На підставі результатів експериментів і обробки графіків часової залежності питомої поверхні меж (рис. 3.4) спочатку побудовано концентраційні залежності часових параметрів (початку – τ_n^p і кінця – τ_k^p) первинної рекристалізації мікролегованого ітрієм нікелю. На рис. наведено типові графіки таких залежностей для температур 550 °С (τ_n^p) і 600 °С (τ_k^p). Як легко помітити, на обох графіках є по мінімуму, кожен з яких відповідає тій самій екстремальній концентрації, що дорівнює $0,8 \times 10^{-4}$ ат. частки ітрію. Сам по собі цей факт дуже цікавий, оскільки свідчить про підвищення інтенсивності процесу первинної рекристалізації за наявності в нікелі деякої кількості ітрію.

У зв'язку з цим є певний сенс побудувати концентраційну залежність енергії активації первинної рекристалізації з тим, аби переконатися в наявності (чи, навпаки, у відсутності) адекватності у поведінці цієї характеристики до змін вказаних вище часових параметрів.

На рисунку 3.12 наведено характерні графіки залежностей «логарифм часу початку рекристалізації - обернена температура», побудовані в інтервалі 400-550 °С. Оскільки експериментальні точки в цьому температурному інтервалі добре укладаються на прямі лінії, можна вважати, що йому відповідає єдина ефективна енергія активації, пов'язана переважно з тими самими для всіх досліджених концентрацій мікропроцесами, які контролюють поетапно розвиток процесу первинної рекристалізації нікелю. На рис. 3.13, а наведено графік залежності енергії активації первинної рекристалізації нікелю від вмісту мікролегувальної добавки. Похибка у визначенні енергії активації за нахилом прямих $\ln\tau(T^1)$ (див. рис. 3.12) у всіх випадках не перевищувала величини $\Delta Q = 1,26$ кДж/г. атом (тобто була меншою за 1 % мінімального значення Q).



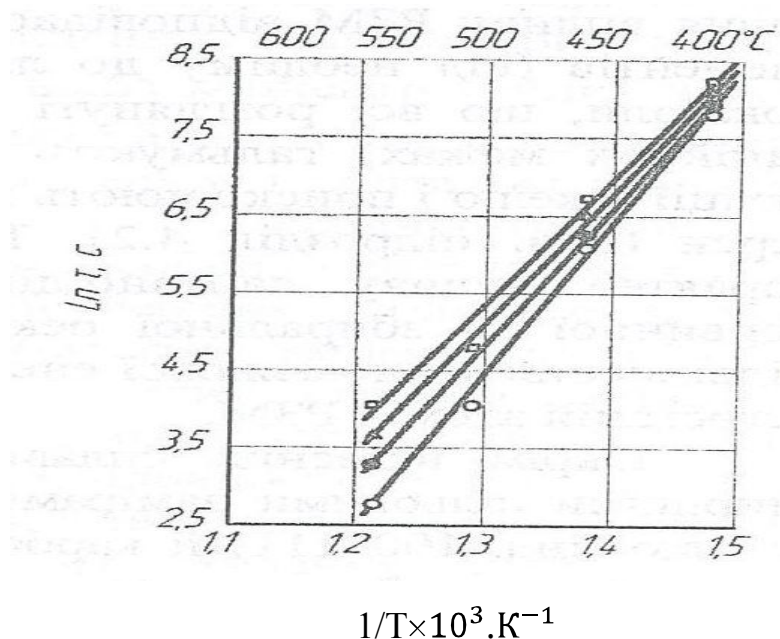
Концентрація $\times 10^{-4}$ ат. частки

а – τ_n^p (відпал при 550 °C)

б – τ_k^p (відпал при 600 °C)

Рисунок 3.11 – Концентраційні залежності часових параметрів рекристалізації нікелю мікролегованого ітрієм

Введення мікродобавки ітрію у вказаній кількості, яка є, згідно з розрахунками, критичною, забезпечує максимальний ступінь нерівноважного насичення малокутових і великокутових меж поділу нікелевої матриці атомами домішки. За критичного вмісту мікролегувального елемента, який характеризується винятково малою розчинністю і великою величиною розмірного фактора (ітрій, лантаноїди), завжди досягається пік зерномежової енергії, оскільки у разі подальшого збільшення концентрації такого елемента настає пересичення межі, і, як наслідок, утворення субмікроеділень надлишкової фази, що супроводжується зменшенням зерномежової енергії.



● – нікель;

○ – нікель + $0,8 \cdot 10^{-4}$ ат. частки ітрію;

Δ – нікель + $2,0 \cdot 10^{-4}$ ат. частки ітрію;

□ – нікель + $2,0 \cdot 10^{-4}$ ат. частки ітрію

Рисунок 3.12 – Графіки залежностей «логарифм часу початку рекристалізації – обернена температура» для чистого і мікролегованого нікелю

Аналізуючи хід концентраційної залежності енергії активації (рис. 3.12), необхідно зазначити, що після досягнення максимуму, відповідного тій самій концентрації $0,8 \times 10^{-4}$ ат. частки ітрію, вказана характеристика істотно знижується, опускаючись нижче за початкове значення. Хоча така поведінка енергії активації залежно від концентрації домішки і не є винятковою, все ж таки вона суперечить наведеним вище експериментальним даним (див. рис. 3.13) і, отже, висновку про прискорення процесу первинної рекристалізації у разі введення в нікель $0,8 \times 10^{-4}$ ат. частки ітрію. Проте ця суперечність, мабуть, легко усувається, якщо звернути увагу на таку обставину.

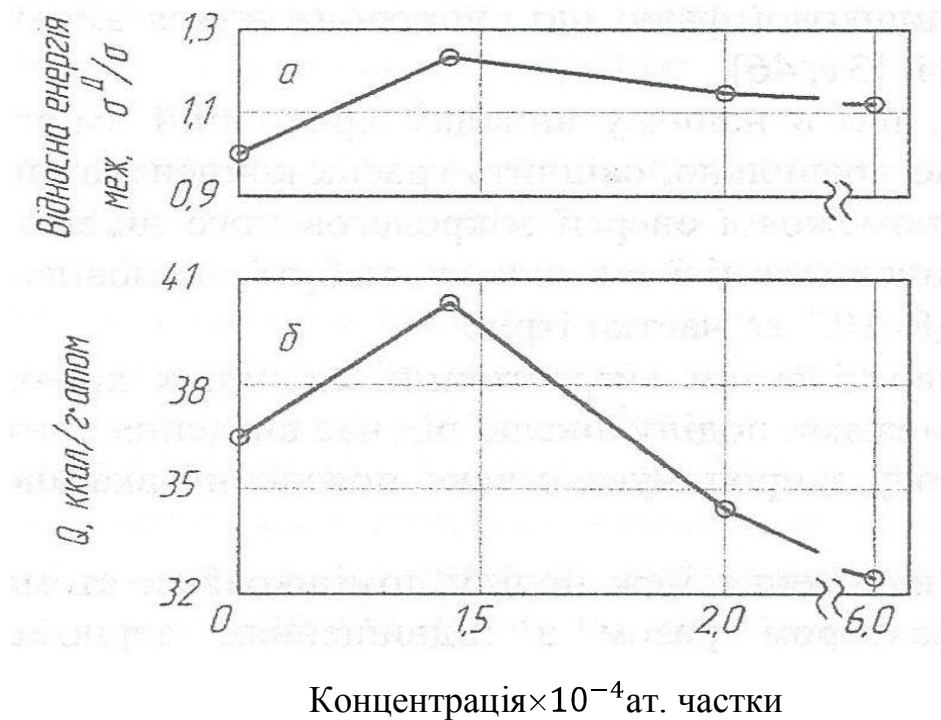


Рисунок 3.13 – Концентраційні залежності відносної зерномежової енергії (а) (вакуумне травлення за 950 °С, 2 год) і енергії активації первинної рекристалізації (б) нікелю, мікролегованого ітрієм

Про те, що в нашому випадку критичний вміст мікродобавки ітрію знайдено правильно, свідчить графік концентраційної залежності відносної зерномежової енергії мікролегованого нікелю (рис. 3.13, а). Фактичний максимум цієї залежності, мабуть, відповідає концентрації, близькій до $0,8 \times 10^{-4}$ ат. частки ітрію.

Особливості зміни енергетичних та інших характеристик, пов'язаних з межами поділу нікелю під час введення критичної добавки ітрію, дає змогу запропонувати таке пояснення вказаної вище невідповідності.

У разі насичення меж поділу домішковими атомами з великим розмірним фактором разом з підвищенням зерномежової енергії повинно відбуватися і зростання вільної енергії малокутових меж, що перетворює останні на «рихлі» і механічно нестабільні дислокаційні комплекси, схильні до руйнування («розсипу» на окремі дислокації). Вказана обставина, мабуть, може запобігти (або сильно скоротити у часі) активному розвитку стадії

полігонізації, а також прискорити процес коалесценції субзерен, що повинно привести | (через надлишок вільних дислокацій певного знака) до зменшення інкубаційного періоду формування великокутових меж центрів кристалізації. Зменшення інкубаційного періоду і знаходить відображення в зниженні часового параметра τ_n^P , який має ширший сенс, ніж просто час появи зародка рекристалізації.

Зниження значення параметра τ_k^P , що відбувається водночас з цим (рис. 3.11), пояснити складніше. Імовірно, його можна зв'язати зі збільшенням загальної кількості центрів рекристалізації, зумовленим впливом підвищеного (критичного) вмісту домішкових атомів на характер початкової деформованої структури нікелю.

Крім того, сегрегації атомів ітрію на дислокаціях матриці повинні гальмувати їх переміщення (як консервативне, так і неконсервативне). У формуванні зародків рекристалізації, як відомо, найважливішу роль відіграє дифузійне "переповзання" дислокацій, яке в більшості практичних випадків визначається швидкістю підведення вакансій до крайових компонент дислокацій (за наявності готових сходинок на дислокаційних лініях). А наявність поблизу крайових компонент дислокацій «атмосфер» атомів ітрію, що сегрегують, із низькою (через великий розмірний фактор) дифузійною рухомістю, а також можлива взаємодія цих атомів із дислокаційними сходянками, що приводить до їх «заморожування», і з вакансіями утрудняє переміщення дислокацій до великокутових меж центрів рекристалізації, що формуються, підвищуючи тим самим енергію активації процесу рекристалізації. Всі перераховані ефекти повинні максимально виявлятися в нікелі, мікролегованому критичною добавкою ітрію, оскільки кількість «вільних» атомів домішки в цьому випадку буде особливо велика.

Отже, збільшення енергії активації первинної рекристалізації нікелю, мікролегованого критичною добавкою ітрію, визначається передусім тими труднощами, з якими пов'язане неконсервативне переміщення дислокацій, що є термічно активованим процесом.

Сильне зниження енергії активації первинної рекристалізації у разі закритичних концентрацій ітрію не зовсім зрозуміле. Можна, наприклад, припустити, що в цих випадках блокування окремих дислокацій і малокутових меж субмікроеділеннями надлишкової фази стає настільки значним, що термічна активація вже не може так легко, як раніше, прискорювати процес перерозподілу дислокацій на стадії формування великокутових меж зародків рекристалізації.

У випадку процесу тривимірної рекристалізації частка рекристалізованого об'єму за час τ у наближенні Джонсона і Мейла подається виразом

$$F = 1 - \exp\left(-\frac{kNG^3}{4}\tau^4\right), \quad (3.11)$$

в якому N - частота зародження центрів у одиниці об'єму $N = \frac{dn/d\tau}{1-f}$;

G – лінійна швидкість росту; k – коефіцієнт форми.

Розкладаючи вираз (3.11) у ряд Тейлора в районі точки перегину функції $f(\tau)$, можна отримати залежність, що описує кінетику процесу первинної рекристалізації відповідно до лінійної моделі. В цьому випадку, як неважко показати, радіус кінцевого зерна дорівнює

$$R_k = G (\tau_k^p - \tau_n^p) \cong \frac{G}{m}, \quad (3.12)$$

де m – кутовий коефіцієнт лінійної залежності, що апроксимує вираз (3.11), причому $m \sim (NG^3)^{1/4}$. Оскільки $R_k \sim (V/S)_{\max}$, то

$$(Sv)_{\max} = q \sqrt{\frac{N}{G}}, \quad (3.13)$$

де q – коефіцієнт пропорційності.

Якісно зіставивши зміну експериментальних значень $(S_v)_{max}$ у разі збільшення в нікелі вмісту мікродобавки ітрію з формулою (3.13), можна констатувати таке.

Різке підвищення питомої поверхні меж зерен мікролегованого нікелю (див. рис. 3.4) можна пояснити як збільшенням параметра N , так і зменшенням параметра G (причому ці параметри можуть мінятися як порізно, так і спільно). Зміну N , очевидно, правильніше пов'язати з підвищенням густини місць, енергетично найсприятливіших для появи зародків рекристалізації в мікролегованому нікелі після його пластичної деформації (особливо у випадку критичної концентрації ітрію і вмісту цього елемента, що приводять до утворення численних субмікроеділень).

Зменшення величини G , ймовірно, характерне для всіх мікродобавок ітрію. За критичного вмісту ітрію зниження відбувається завдяки високому значенню зерномежової енергії, що спричиняє зменшення результуючої рушійної сили міграції великокутової межі (за відсутності контакту між зародками); у разі закритичних концентрацій ітрію ослаблення міграційної рухомості меж зумовлене, насамперед, взаємодією останніх із субмікроеділеннями.

Результати визначення часових параметрів і енергії активації (разом з допоміжними графіками) для решти досліджених мікролегованих бінарних систем на основі нікелю (заліза) подано на рисунках 3.14 – 3.16, а також наведено в таблиці 3.2. Ми вже бачили, аналізуючи систему $Ni - Y$, концентраційні залежності часових параметрів τ_n^p (с) і τ_k^p (с) у якісному плані «дзеркально симетричні» енергетичним характеристикам росту зародків рекристалізації $(\gamma_d/\gamma)(c)$ або $Q_p(c)$. Приблизно те саме можна спостерігати і в решті розглянутих випадків (правда, не для всіх параметрів процесу рекристалізації). Проте сам вигляд графічних залежностей помітно відрізняється від таких у системі $Ni - Y$ (це вказує на деяку варту уваги специфічність останньої). Так, для систем $Fe - PЗМ(Y)$ хід концентраційних

кривих часових параметрів і енергії активації вже не є екстремальним і лише свідчить про те, що мікродобавки, що вводяться, гальмують процес рекристалізації (як на початковій, так і на кінцевій його стадії); причому тим сильніша, чим вища концентрація мікролегувальної добавки.

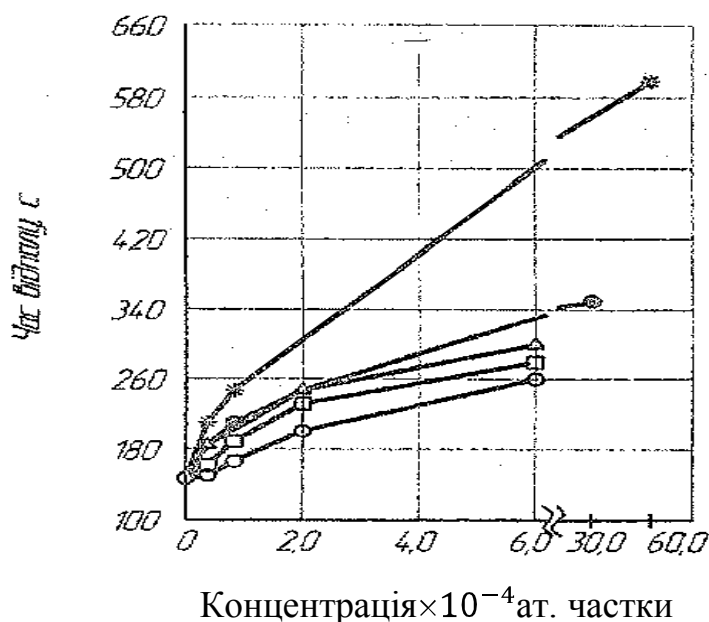


Рисунок 3.14 – Концентраційні залежності часу відпаду заліза з добавками церію (○), ітрію (□), лантану (Δ), цирконію (●) і ренію (◻) за 600 °С

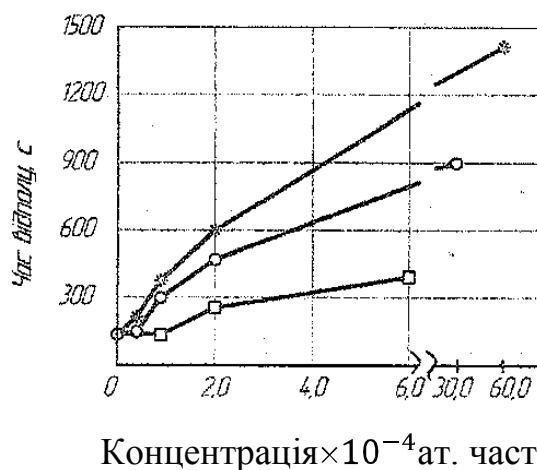


Рисунок 3.15 – Концентраційні залежності часу відпаду нікелю з добавками цирконію (○), ітрію (□) і ренію (◻) за 570 °С

Цікаво зазначити, що тільки добавка ренію до нікелю впливає на параметр τ_n^P приблизно так само, як і ітрій: графік концентраційної залежності має мінімум при $0,4 \times 10^{-4}$ ат. частки, що свідчить про посилення процесу первинної рекристалізації порівняно з чистим нікелем. Такі ж добавки цирконію, навпаки, сильно гальмують розвиток рекристалізації в усьому інтервалі досліджених концентрацій.

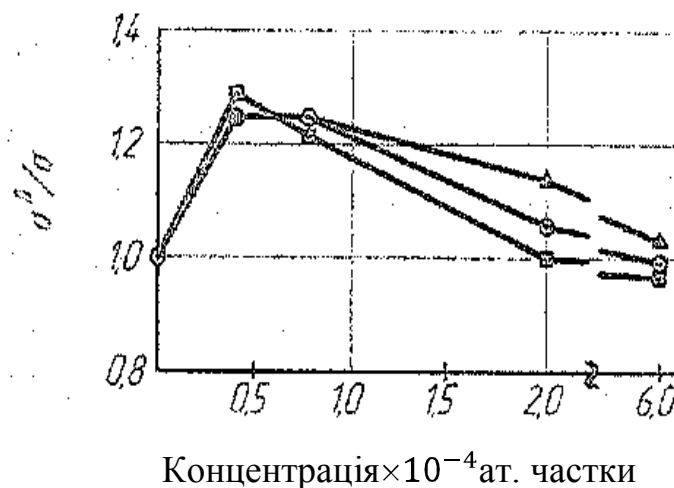


Рисунок 3.16 – Концентраційні залежності відносної зерномежової енергії заліза, мікролегованого лантаном (Δ), церієм ($\circ$) та ітрієм ($\square$). Вакуумне травлення 900 °С, 2 години

Зазначимо, що ітрієво-ренієвий ефект прискорення процесу первинної рекристалізації в нікелі не має аналогій при розгляді інших мікродобавок (РЗМ і цирконій), введених в нікель або залізо. Це, мабуть, пов'язано з розглянутою вище специфічністю умов формування зародків рекристалізації.

Збільшення кінетичного параметра τ_n^P у нікелі й залізі з підвищенням вмісту будь-якої з розглянутих мікродобавок можна пов'язувати з тим, що ці мікродобавки або пересичують дефекти за малої розчинності в матриці з подальшим формуванням субмікроевиділень, які гальмують ріст зародків рекристалізації, або утворюють на дефектах достатньо стійкі атмосфери (випадок ренію) сегрегацій, що також стимулює збільшення параметра τ_n^P .

Таблиця 3.2 – Енергія активації первинної рекристалізації бінарних сплавів (Q), кДж/моль

Матеріал (основа + м.л.е)	Інтервал температур, °C	Вміст мікролегувальних елементів, $\times 10^{-4}$, ат. частка						
		0	0,4	0,8	2,0	6,0	30,0	60,0
Fe + Y	400÷550	170,1	156,3	149,6	148,7	140,4	–	–
Ni + Y	400÷550	152,9	–	168,4	144,5	137,0	–	–
Fe + La	400÷550	170,1	159,2	153,3	139,5	135,5	–	–
Fe + Ce	400÷550	170,1	163,4	160,5	141,2	135,5	–	–
Ni + Zr	400÷500	153,3	–	160,9	165,9	–	174,3	–
Ni + Re	400÷500	153,3	136,6	153,9	172,2	–	–	224,4

Концентраційні залежності часового параметра τ_k^P (кінець первинної рекристалізації) свідчать про гальмування рекристалізації на кінцевій стадії процесу всіма дослідженими добавками (рис. 3.14 і 3.15). Найбільшою мірою цей параметр зростає у сплавах з мікродобавками ренію. Як елемент з високою температурою плавлення, реній збільшує сили зв'язку з атомами металу основи, що знижує темп дифузійних процесів. Це, мабуть, і є головною причиною помітного підвищення ренієм енергії активації первинної рекристалізації нікелю, а також уповільнення швидкості росту центрів рекристалізації, що виникли в нікелі.

Відсутність екстремуму (максимуму) на концентраційних кривих енергії активації процесу рекристалізації у сплавах на основі заліза (порівняно з тим, що спостерігається в системі нікель-ітрій) пов'язана, очевидно, з дефіцитом «вільних» атомів домішки, які здатні, якщо їх кількість достатня, ефективно заблокувати процес перерозподілу дислокацій на стадії переродження малокутових меж у великокутові граничні сегменти зародків рекристалізації. А сам дефіцит атомів ітрію або РЗМ (навіть у разі критичного вмісту мікродобавки) зумовлений надмірною витратою їх на

утворення сполук із неврахованими домішками, яких у використаній марці чистого заліза більше, ніж в карбонільному нікелі.

Розглядаючи вплив різних мікролегувальних елементів на рекристалізацію заліза, доцільно, крім вже розглянутих мікродобавок, оцінити роль в цьому процесі і таких елементів, як алюміній, мідь, нікель і марганець. Інтерес до цієї проблеми стимулюється необхідністю знати причини, через які в окремих випадках механічні властивості тонколистових холоднокатаних сталей (наприклад, 08Ю) після технологічного рекристалізаційного відпалу низькі.

Як показали експерименти [67, 68], малі добавки алюмінію і вищеперелічених елементів до заліза технічної чистоти істотно підвищують ефективну енергію активації рекристалізації (Q^p) в інтервалі 550 – 650 °С, а також зменшують (приблизно на два порядки) розмір блоків зразків (D) після відпалу.

За зменшенням твердості за час рекристалізаційного відпалу і за даними металографічного дослідження встановлено, що добавка 0,03 % Al (сплав 301) здатна повністю затримати рекристалізацію заліза за 500 °С (тоді як в бездомішковому зразку (сплав 300) вона вже відбувається). Відпал при 650 °С показав, що в бездомішковому зразку в результаті 10-хвилинної витримки отримаємо повністю рекристалізовану структуру, а в зразку з малою добавкою алюмінію первинна рекристалізація ще тільки починається. Наведена інформація уточнює вплив саме малої добавки алюмінію (у концентрації, яка зазвичай вживається для розкислювання і запобігання процесу деформаційного старіння у сталі 08Ю) на рекристалізацію заліза технічної чистоти.

Вплив домішок на величину рекристалізованого зерна використаних модельних сплавів починає проявлятися ще на стадії первинної рекристалізації. Після закінчення цього процесу можна спостерігати помітне подрібнення зерна із збільшенням вмісту домішок, яке корелює з величиною номера (індексу) сплаву. На розмір зерна (субзерна) впливають не тільки

розчинені домішки (передовсім завдяки взаємодії з дефектами ґратки і межами зародків рекристалізації), але і включення надлишкових фаз (карбідів), вплив яких починає відчуватися ще під час холодної деформації зразків. Ці й інші дані робіт [67,68] дали змогу розробити практичні рекомендації, а також науково регламентувати кількісний вміст деяких домішок у промислових плавках сталей типу 08 і тим самим підвищити якість і вихід сталевих листів вищої категорії штамповності [69].

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА У НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

4.1 Аналіз потенційних небезпек

В розділі надані основні заходи з охорони праці при дослідженні впливу РЗМ на структуру жароміцних сплавів.

а) Небезпеки які пов'язані з порушеннями роботодавцем вимог ергономіки стосовно організації робочих зон та робочих місць в приміщенні дослідницької лабораторії, що може призвести до зниження працездатності.

Зокрема невідповідності розмірів робочої, а також максимальної кількості осіб що можуть там перебувати відповідно до правил СНІП 2.09.04 - 87 «Адміністративні і побутові будівлі», та СНІП 2.09.02 - 85 «Виробничі будівлі», нерационального розташування дослідницького приладдя та офісного обладнання.

б) Можливість ураження електричним струмом при виконанні дослідських робіт в наслідок порушення правил з електричної безпеки, несправності енергоспоживаючого обладнання, відсутності групових або індивідуальних заходів безпеки що може призвести до електричних травм або летального наслідку.

в) Можливість отримання механічних травм при виготовленні зразків для дослідження структури, зокрема в наслідок порушення правил з охорони праці при використанні абразивного інструменту, зокрема використання абразивного інструменту який не пройшов випробування.

г) Небезпеки які пов'язані з дослідженням фазового складу структури з використанням рентгеноструктурного методу аналізу, а саме негативний вплив іонізуючого випромінювання, що може призвести до тяжких захворювань (лучова хвороба, онкологічні хвороби).

д) Небезпеки які пов'язані з дослідженням структури металу методом оптичної металографії, що може бути пов'язано з потужним цикловим потоком, та призведе до ушкодження органів зору.

е) Небезпеки які пов'язані з дослідженням структури металу методом електронної металографії в наслідок впливу потужного електронного випромінювання, що може призвести до розвитку тяжких імунних захворювань. Зокрема ушкодження кістково-м'язового апарату, що може призвести до зниження працездатності та розвитку професійних хвороб.

є) Небезпеки які пов'язані з обробкою отриманих результатів з використанням персонального комп'ютеру, зокрема підвищена напруженість праці, та надмірні статичні навантаження, що може призвести до захворювання рухового апарату та нервово - психічних захворювань.

ж) Незадовільні параметри мікроклімату відносно норм ДСН 3.3.6042-99 із за чого в наслідок неефективної роботи систем опалення та повітряного обміну що може призвести до загальних захворювань.

з) Невідповідність якості освітлення вимогам ДБН В 2.5- 28 - 2006в наслідок непрацездатності приладів освітлення і може призвести до погіршення зору.

и) Небезпеки які пов'язані з виконанням певних дій в умовах надзвичайних ситуацій, зокрема при пожежах.

4.2 Заходи по забезпеченню безпеки

а) Згідно вимог НПАОП 0.00 - 7.11 - 12 «Загальні вимоги стосовно забезпечення роботодавцями з охорони праці працівників» основним завданням роботодавців є організація досконалих умов праці для кожного працівника.

Це завдання вирішується шляхом оптимізації:

– санітарно-технічних заходів (нормалізація санітарно-гігієнічних умов виробничого середовища - освітлення, опалення, вентиляції та ін.);

- будівельно-планувальних заходів (реконструкція робочих місць, виробничих ділянок, цехів);
- організаційних заходів (організація праці, виробництва, контроль за параметрами умов праці та ін.).

Заходи, спрямовані на підвищення працездатності людини й поліпшення стану здоров'я шляхом оптимізації:

- організаційно-профілактичних заходів (професійний відбір кадрів, профорієнтація, навчання, раціоналізація прийомів праці тощо);
- організаційних заходів (раціоналізація режимів праці та відпочинку, зміна форм обслуговування робочих місць та ін.);
- медико-біологічних та профілактичних заходів (використання засобів підвищення працездатності та опірності організму людини тощо);
- соціально-психологічних заходів (нормалізація психологічного мікроклімату в колективі, формування позитивної мотивації праці тощо);
- захисних заходів (застосування засобів індивідуального захисту).

Працездатність людини в багатьох випадках визначається правильним встановленням режиму праці та відпочинку, що означає зміну періодів праці та відпочинку протягом доби, тижня й тривалого періоду.

Під час розробки режимів праці та відпочинку необхідно встановити:

- тривалість періодів безперервної праці протягом доби (тривалість робочої зміни);
- інтервали між періодами безперервної праці (міжзмінами);
- кількість змін, які забезпечують чергування;
- тривалість та форму відпочинку.

Організовуючи відпочинок між періодами праці, потрібно передбачити використання різних його форм - активної та пасивної.

Під час виробничого процесу доцільно враховувати антропометричні та психофізіологічні особливості людини, її можливості стосовно зусиль, що прикладаються до органів керування машиною, ритму виконуваних операцій, а також анатомо-фізіологічні відмінності між чоловіками та жінками.

Комплексна оцінка цих можливостей людини і є ергономічним критерієм.

Реалізація основних ергономічних вимог що до режимів праці та відпочинку дає змогу забезпечити необхідний рівень працездатності, зменшити втому, зберегти здоров'я людей.

б) Ураження електричним струмом організму людини називають електротравмою. На виробництві кількість травм викликаних електричним струмом, відносно невелика, і становить 11 - 12 % відзагального числа, проте із всіх випадків травм зі смертельним наслідком на електротравми припадає найбільша кількість (близько 40 %). До 80 % усіх випадків ураження електричним струмом зі смертельним кінцем припадає на електричну напругу до 1000 В, у першу чергу тих, хто працює під напругою 220 - 380 В.

Будова живого організму з різноманітних клітин і розчину солей визначає його різний електричний опір. Вплив електричного струму на організм людини зумовлює порушення нормального біоелектричного та спричиняє параліч. Важкість ураження залежить від роду електричного струму, напруги та сили струму, опору тіла людини, частоти струму, шляху проходження струму через тіло людини, частоти струму, часу дії струму, навколишніх умов (температури, вологості, атмосферного тиску, та інших фізичних і фізіологічних факторів).

Проходячи через організм людини, електричний струм зумовлює термічну, електролітичну та біологічну дію. Термічна дія виявляється у нагріванні та опіках різних частин і ділянок тіла, електролітична - у зміні складу (розклад) і властивостей крові та інших органічних речовин. Біологічна дія електричного струму зумовлює подразнення та збудження живих тканин організму, порушує в ньому різні внутрішні біоелектричні процеси. Прикладом таких порушень може бути припинення процесу дихання та зупинка серця.

Електротравми поділяють на загальні (електричні удари) і місцеві, під якими розуміють чітко виражені місцеві пошкодження тканин організму,

викликані впливом електричного струму або електричної дуги. Загальна електротравма (електричний удар) – це ураження центральної нервової системи, яке супроводжується судомним скороченням м'язів, зупинкою дихання, фібриляцією та зупинкою серця. Місцеві електротравми – це електричні опіки, електричні знаки на шкірі, металізація шкіри, механічні пошкодження і електрофтальмія (запалення зовнішньої оболонки ока).

З метою виключення випадків електротравматизму роботодавець зобов'язаний втілити систему захисту від ураження електричним струмом.

Технічні засоби захисту від ураження електричним струмом поділяють на колективні та індивідуальні засоби, які попереджують доторкання до елементів електромережі, що перебуває під напругою, і засоби, які забезпечують від ураження, якщо доторкання все ж таки відбулося.

У відповідності до ДСТУ 7237 : 11 «ССБП. Електробезпека. Загальні вимоги та номенклатура видів захисту» до основних способів і засобів електрозахисту належать:

- ізоляція струмопровідних частин та її безперервний контроль;
- установка обмежувальних пристосувань;
- попереджуюча сигналізація та блокування;
- використання знаків безпеки і попереджувальних плакатів;
- використання малих напруг;
- електричне розділення мереж;
- захист неізоляції;
- занулення;
- вирівнювання потенціалів;
- захист від іскріння;
- засоби індивідуального електрозахисту.

Технічні засоби та методи електробезпеки.

До часто застосовуваних засобів електробезпеки можна віднести звукову, світлову та плакатну сигналізацію. Наприклад, звуковий сигнал, червоне світло, плакат «Стій, небезпечно для життя» попереджують про

небезпеку, зокрема, наявність напруги в електроустановках. Зелене світлосповіщає про зняття цієї напруги. Плакати можуть носити запобіжний, забороняючий і нагадувальний характер («заземлено»).

Від електротравматизму ефективно захищають блокувальні пристрої, що відключають подачу напруги, коли людина потрапляє в небезпечну зону.

Здебільшого використовують спеціальні запобіжні пристосування (ізолювальні штанги, ізолювальні та струмовимірювальні кліщі, діелектричні рукавички, килими, калоші). Як запобіжні застосовують також запобіжні пояси, монтерські кігті, драбини.

У чотирипровідній системіт рифазного струму між нейтраллю та землею вмикають компенсаційну котушку, водночас заземлюють і передбачають автоматичне вимикання.

Контурним заземленням вирівнюють напругу дотику, тим самим понижуючи її небезпечний вплив на людину.

В електромережах значної протяжності для зниження ємності застосовують метод їх поділу за допомогою розподільного трансформатора.

Найпоширенішим і найнадійнішим засобом електрозахисту вважається захисне заземлення та занулення. Застосовується воно при напрузі змінного струму 380 В і вище, а постійного - 440 В і вище у всьому електроустаткуванні.

Занулення обладнання – це навмисне електричне з'єднання з рульовим електричним дротом металевих неструмовідних частин, які можуть опинитись піднапругою. Занулення виконують у тих самих випадках, що і захисне заземлення.

Згідно вимог НПАОП 40.1 - 1.32 - 01 «Правила безпечної експлуатації електроустановок» до роботи з електроустановками допускають осіб, які не мають медичних протипоказань і пройшли інструктаж та навчання безпечних методів праці, перевірку знань правил безпеки та інструкцій відповідно до

займаної посади стосовно виконуваної роботи з присвоєнням відповідної кваліфікаційної групи з техніки безпеки.

Для досягнення безпечності робіт на діючих електроустановках виконуються такі організаційні заходи:

- призначення осіб відповідальних за організацію і ведення робіт;
- оформлення наряду або розпорядження на ведення робіт;
- здійснення допуску до про ведення робіт;
- організація нагляду за проведенням робіт;
- оформлення закінчення робіт;
- перерви у роботах;
- переведення на інші робочі місця.

Перелік робіт, які вимагають допуску, встановлюється галузевою нормативно-технічною документацією.

Проведення робіт на струмопровідних частинах, що перебувають під напругою або поблизу них, здійснюються за нарядом не менше ніж двома особами, з застосуванням електрозахисних засобів під безперервним наглядом.

в) У відповідності з НПАОП 28.0 - 1.30 - 12 «Правила охорони праці під час роботи з абразивним інструментом» перед установкою абразивні круги повинні бути збалансовані. При виявленні дисбалансу круга після першої правки або в процесі роботи він повинен бути повторно отбалансирован.

При установці абразивного круга необхідно між фланцями і кругом установлювати прокладки із картону або іншого еластичного матеріалу товщиною 0,5 - 1 мм. Прокладки повинні виступати за фланець по всій окружності на 1 - 5 мм.

Перед початком роботи круг, встановлений на шліфувальний верстат, повинен бути перевірений на ходу (вхолосту) при робочому числі обертів: круг діаметром до 400 мм – не менше 2 хв, понад 400 мм - не менше 5 хв.

До роботи можна приступати, тільки переконавшись у тому, що коло не маєбиття, а биття шпинделя шліфувального верстата не перевищує 0,03 мм.

Захисний екран повинен бути заблокований з пусковим пристроєм, що виключає можливість пуску верстата при піднятому (відведеному) екрані.

Випробування, встановлення і правка абразивних кругів проводиться спеціально підготовленими і призначеними наказом по підприємству працівниками.

При роботі на верстатах з абразивним кругом забороняється:

- стоятипроти поворотного круга;
- встановлювати коло без позначки про його випробуванні;
- виробляти правку кругів неспеціальним інструментом;
- застосовувати важелі для збільшення натиску на круг;
- використовувати для охолодження рідини, що шкідливо впливають на здоров'я працюючих або механічну міцність кола;
- виконувати роботу боковими (торцевими) поверхня микругів, спеціально не призначених для такого виду робіт;
- працювати на верстаті, у якого встановлені два круг-- на одному шпинделі, якщо розмір одного кола по діаметру відрізняється відіншого більш ніж на 10%;
- працювати без захисногоекрану.

При зменшенні діаметра круга внаслідок його спрацювання число обертів круга може бути збільшене, але так, щоб не перевищувалася окружна швидкість, допустима для даного кола.

На підприємствах, де застосовуєтьсяабразивнийінструмент,повинні бути інструкції:

- по установці і експлуатації абразивного інструменту;
- по випробуваннюкіл на міцність.

Для підтримки виробів, що подаються до шліфувального (заточувального) колівручну, повинні застосовуватись підручники або

замінюють їх пристосування. Підручники повинні бути пересувними, що дозволяють встановлювати їх в необхідному положенні в міру спрацювання круга.

Зазор між краєм підручника і робочою поверхнею круга повинен бути менше половини товщини оброблюваної деталі, але не більше 3 мм, причому край підручника з боку круга не повинен мати вибоїн, відколів та інших дефектів.

Підручники встановлюють так, щоб дотик деталі до круга відбувався вище горизонтальної площини, що проходить через центр кола, але не більше ніж на 10 мм.

Після кожної перестановки підручник повинен надійно закріплюватися в необхідному положенні.

Перестановка підручника проводиться тільки після припинення обертання кола.

Абразивні круги під час роботи повинні захищатися захисними кожухами. Кожух виготовляється із сталевого литва або листової стали.

Кола діаметром 30 мм і більше, крімкіл типу ПН, ПР, К, М (ПН-плоскі нарізані; ПР-плоскі рифлені; К-кола-кільця; М-для розрізання мінералів), а також всі кола діаметром 150 мм і більше перед установкою на верстат повинні проходити випробування у відповідності з чинним нормативно-правовим актом (п. 49 Додатка 1 до цих правилами).

Кола, які зазнали будь-якої механічної переробки, хімічній обробці, що не мають маркування, а також термін гарантії яких закінчився, безпосередньо перед установкою на шліфувальний верстат повинні бути випробувані на механічну міцність.

У кожного верстата на видному місці повинна бути вивішена таблиця із зазначенням допустимої робочої окружної швидкості використовуваного абразивного круга і числа оборотів в хвилину шпинделя верстата і табличка із зазначенням особи, відповідальної за його експлуатацію.

г) У відповідності з НРБУ – 92 При виконанні робіт з дослідженням складу структури в рентгенівській лабораторії небезпечними є статична електрика на конструктивних частинах установок, іонізуюче випромінювання.

При ввімкненні і роботі навіть однієї установки в лабораторії повинні знаходитись не менше двох працівників.

Працівники зобов'язані:

- виконувати тільки доручену їм керівником роботу;
- турбуватись про власну безпеку, пам'ятати про особисту відповідальність за дотримання правил охорони праці; за невиконання цих правил винні залучаються до адміністративної, дисциплінарної відповідальності у встановленому законодавством порядку в залежності від характеру порушень їхніх наслідків;
- протягом усього робочого часу утримувати впорядку робоче місце; використовувати спецодяг (халат, захисні окуляри), дотримуватися вимог санітарних норм і правил особистої гігієни;
- знати місця розташування засобів пожежегасіння та збереження медикаментів на робочому місці і вміти користуватися ними;

Працівникам неслід:

- вмикати і вимикати (крім аварійних випадків) установки, робота на яких не доручена;
- відволікатися сторонніми справами;
- працювати на несправних установках;
- торкатися до струмопровідних частин, електричних дротів (навіть ізольованих), кабелів, клем, наступати на лежачі на підлозі переносні дроти;
- проводити ремонт установок;

Правила радіаційної безпеки в рентгенівській лабораторії:

- необхідно закрити місця можливого розсіяння рентгенівських променів захисними свинцевими екранами;

- роботу на рентгенівській установці ДРОН-1 проводити лише з використанням додаткових засобів захисту: колімируючих насадків та захисних екранів з просвинцьованого скла;

- при встановленні камер з люмінісцентними екранами для візуального спостереження за юстировкою зразка необхідно користуватися захисним просвинцьованим склом;

- для забезпечення захисту рук оператора від опромінення при юстировці гоніометра необхідно користуватися подовженими торцевими ключами;

- при першому вмиканні рентгенівської установки провести дозиметричний контроль ефективності захисту від рентгенівського випромінювання при максимальних режимах роботи;

- юстирувальні роботи на апараті проводити при мінімально можливих режимах з одночасним контролем потужностей доз;

- під час юстировки апарату при зміні чи заміні щілин і приставок обов'язково перекривати первинний пучок заглушкою;

Правила електробезпеки в рентгенівській лабораторії:

- перед роботою перевіряти справність заземлення. Опір елементів заземлення повинен бути не більше 4 Ом;

- заборонено вмикати установки при несправності блокуючих пристроїв;

- усі профілактичні та ремонтні проводити при вимкненому електропостачанні рентгенівської установки та відключенні електропостачання всієї лабораторії;

Вимоги під час роботи:

- не вмикати та не вимикати без необхідності рубильники, перемикачі, кнопки, не порушувати послідовність операцій щодо ввімкнення/вимкнення установки.

- забороняється проводити аналіз зразків зі знятими боковими стінками, проводити ремонтні роботи без узгодження і одержання дозволу особи, відповідальної за їх експлуатацію і обслуговування.

- негайно доповідати зав. лабораторії про помічені недоліки, ушкодження та про відсутність запобіжних елементів на обладнанні.

- при відкритих вікнах трубки забороняється знаходитися на шляху розповсюдження рентгенівських променів.

- при використанні іонізаційного методу реєстрації гоніометр під час роботи має бути закритий ширмою або іншим захисним пристроєм, що забезпечує зменшення інтенсивності розсіяного випромінювання до припустимих величин.

- не ходити без потреби по лабораторії, не залишати без уваги свою роботу, не залишатись одному в лабораторії при випробуваннях.

д) Для проведення безпечних робіт по підготовці заходів для дослідження структури передбачено:

- пам'ятати що азотна, пікринова, плавикова кислоти для травлення зразків металів і їх сплавів є токсичними речовинами і впливають на органи дихання, тому працювати потрібно тільки з витяжною шафою;

- плавникову кислоту зберігати тільки в поліетиленовій посуді, забороняється у скляній;

- при виготовленні травителю для зразків дослідження потрібно відразу прикріпити відповідний напис та дату виготовлення;

- мати закриту шафу для зберігання весі в закритому вигляді.

Шкідливими факторами оптичних мікроскопів є різке світло та оптика. Для запобігання таких шкідливих факторів потрібно вживати наступні заходи:

- коли дивишся в монокулярні окуляри одним оком, то друге око повинно бути відкритим;

- замість візуального спостереження краще поставити цифрову відеокамеру;

–здійснювати перегляд не тількиоднієюлюдиною, а й двома та трьома людьми.

– лампи розжарювання потрібно замінити світлодіодними джереламисвітла (такий світ близький до природнього);

Слід пом'ятати, що не можна спирт наливати в азотну кислоту інакше відбудеться вибух. Приміщення повинно бути сухим, опалювальним і на кше на механічних деталях можез'явиться корозія і може постраждати оптичні деталі.

При роботі з оптикою не в жодному разі не можна торкатися поверхні оптичних лінз окуляра.

У разі забруднення окуляра пил видаляється білячими або колонковими пензликами. Забруднення потрібно видалити ватяною паличкою змоченою у розчині 40% спирту, 30% ефіру та 30% очищеного бензину.

е) Небезпечними факторами в лабораторії при роботі з електронними мікроскопами є статична електрика на конструктивних частинах установок, рідкий азот та іонізуюче випромінювання.

Основними заходами радіаційної безпеки на електронному мікроскопі є наступні:

–робота повинна вестися наповністю укомплектованих і справних приладах;

– після проведення регламентних або ремонтних робіт, пов'язаних з розбиранням колони електронного мікроскопу необхідно провести дозиметричний контроль поверхні колони, звернувши увагу на місця стикування окремих вузлів. Профілактику проводити під керівництвом особи, яка може проводити налагодження як мікроскопа в цілому, так і його окремих систем;

– необхідно стежити за справністю додаткових захисних пристосувань, встановлених на електронному мікроскопі (свинцева загорожа нижнього сільфену, який з'єднує колону з вакуумною системою приладу).

Основними заходами електробезпеки на електронному мікроскопі є наступні:

- перед роботою перевіряти справність заземлення. Опір заземлюючих елементів повинен бути не більше 4 Ом;
- забороняється ввімкнення установок при несправних блокуючих пристроях;
- при заміні катода електронної гармати при не справних блокуючих пристроях зняти залишковий заряд з катодного вузла за допомогою заземленої штанги;
- всі профілактичні і ремонтні роботи проводити при вимкненому електро- споживанні приладів і відключенні електропостачання всієї лабораторії;
- при налагодженні блоків живлення електронного мікроскопу використовувати кабелі зі справними контактними роз'ємами;
- при роботі на електронному мікроскопі блоки живлення повинні бути закриті захисною решіткою;
- перевірити надійність заземлення усіх блоків мікроскопу.

Зберігати та транспортувати рідкий азот дозволяється лише в спеціальних ємкостях – посудинах Дюара.

Забороняється розміщувати посудини Дюара біля нагрівальних та вогне небезпечних приладів.

є) Основні небезпечні та шкідливі виробничі фактори, що можуть впливати на користувач ПК: підвищений рівень статичної електрики; нерівномірність розподілу яскравості в полі зору; підвищена яскравість світлового зображення; ураження електричним струмом; напруга зору та уваги; тривалі статичні навантаження.

У приміщеннях із ПК має бути природне і штучне освітлення.

При розміщенні робочих місць необхідно унеможливити пряме засвічування екрана природним освітленням.

При природному освітленні слід передбачити наявність сонцезахисних засобів (плівка, жалюзі, штори тощо).

Світлові відблиски із клавіатури, екрана та інших частин ПК у напрямку очей користувача неприпустимі.

При розміщенні елементів робочого місця слід враховувати: робочу позу користувача; простір для розміщення користувача; можливість огляду елементів робочого місця; можливість огляду простору поза межами робочого місця; можливість робити записи, розміщувати на робочому столі документацію та матеріали, які використовує користувач. Розміщення елементів робочого місця не має заважати рухам та переміщенню для експлуатування ПК.

Монітор встановлюють так, щоб відстань від поверхні екрана до очей користувача була 600-700 мм залежно від розміру екрана.

Клавіатуру розміщують на робочому або окремому столі на відстані 100-300 мм від краю з боку користувача.

Крісло має забезпечувати підтримування раціональної робочої пози під час виконання основних виробничих операцій та можливість зміни пози. Тип робочого крісла обирають залежно від характеру та тривалості роботи.

Раціональна поза користувача: ступні розташовані на підлозі або на підставці для ніг; стегна зорієнтовані у горизонтальній площині; верхні ділянки рук вертикальні; кут ліктьового суглоба у межах 70-90°; зап'ястя зігнуті під кутом не більше ніж 20°; нахил голови у межах 15-20°, а часті її повороти виключені.

ПК не встановлювати впритул до стіни, перегородки тощо. Не допускати загородження вентиляційних отворів ПК сторонніми предметами. Розетка біля ПК має бути в доступному місці, щоб в аварійних випадках можна було своєчасно його відімкнути. Не рекомендовано використовувати подовжувачі.

Під час переміщення ПК, периферійних пристроїв витягти вилку живлення з розетки.

Не допускати ушкодження чи модифікування шнура живлення. Заборонено ставити важкі речі на шнур живлення, тягнути чи надмірно перегинати його, скручувати та перев'язувати шнур живлення вузлом. ПК під'єднувати до електромережі лише за допомогою справних штепсельних з'єднань та електророзеток заводського виробництва. Штепсельні з'єднання та електророзетки мають бути зі спеціальними контактами для під'єднання нульового захисного провідника. Їхня конструкція має забезпечувати з'єднання нульового захисного провідника раніше, ніж з'єднання фазового та нульового робочого провідників. Порядок роз'єднань при вимкненні має бути зворотнім. Заборонено під'єднувати електрообладнання до звичайної двошнурової електромережі.

При роботі з ПК заборонено: самостійно розбирати та ремонтувати системний блок (корпус ноутбука), монітор, клавіатуру, комп'ютерну мишу тощо; встромляти сторонні предмети до вентиляційних отворів ПК, ноутбука або монітора; ставити на системний блок ПК та периферійні пристрої металеві предмети, ємкості з водою (вази, горщики для квітів, склянки), оскільки через потрапляння води у середину апарата може виникнути пожежа або ураження електрострумом.

Тривалість безперервної роботи за ПК не має перевищувати 2 год. Після цього необхідно зробити 15-хвилинну перерву.

Якщо виник зоровий дискомфорт або інші неприємні відчуття, необхідно зробити коротку перерву.

Для зниження нервово-емоційного напруження, стомлення зорового аналізатора, поліпшення мозкового кровообігу, подолання несприятливих наслідків гіподинамії, запобігання втомі доцільно під час декількох перерв виконувати комплекс вправ.

4.3 Заходи забезпечення виробничої санітарії та гігієни праці.

ж) Згідно з ДСН 3.3.6.042-99 «Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень» встановлено такі норми допустимих параметрів мікроклімату для робіт в офісних приміщеннях (категорія робіт – легка 1а): для холодного періоду року: температура 21-25 °С, відносна вологість до 75%, швидкість руху повітря до 0,1 м/с; для теплого періоду року: температура 22-28 °С, відносна вологість 55-75%; швидкість руху повітря 0,2-0,1 м/с. Перегрівання та переохолодження організму людини веде до порушення життєвих функцій. Перегрівання призводить до підвищення температури тіла, збільшення частоти пульсу, розширення судин, згущення крові, головокружіння і навіть до втрати свідомості. Тривале переохолодження організму призводить до порушення діяльності капілярів, зниження кровообігу. Місцеве загальне переохолодження є причиною пневмонії, бронхіту, радикуліту, невралгії, ревматизму, запалення верхніх дихальних шляхів та інших захворювань. Засобами нормалізації параметрів мікроклімату є опалення, вентиляція, кондиціонування повітря, засоби автоматичного контролю і сигналізації тощо. Отож, якщо причиною поганого самопочуття на робочому місці, і як наслідок, низької працездатності є порушення норм мікроклімату в приміщенні, варто звернутися до роботодавця з проханням виправити ситуацію[95].

Основні вимоги до вентиляції виробничих приміщень визначені санітарними нормами (СН), а також будівельними нормами і правилами «Опалення, вентиляція і кондиціонування повітря».

Об'єм потрібного повітря має бути достатнім, він визначається розрахунковим шляхом. Розрахунок ведеться відповідно по надлишку явного тепла або вологи, або за кількістю шкідливих надходжень пилу, газів, пари. При їх одночасному виділенні необхідний повітрообмін має встановлюватися за домінуючою шкідливістю.

Згідно з СН, кількість зовнішнього повітря, що потрапляє у приміщення на одного працюючого, має становити не менше 30 м³/год. при роботі у приміщенні об'ємом менше 20 м³ на одну людину і не менше 20

м³/год при об'ємі приміщення понад 20 м³ на одну людину. У приміщеннях без природної вентиляції подача повітря на одну людину має становити не менше 60 м³/год.

Баланс припливного і повітря, яке видаляється, має відповідати призначенню вентиляції і умовам її використання. У класичних умовах кількість припливного повітря має відповідати кількості повітря, що видаляється, а різниця між ними має бути мінімальною. На практиці необхідна організація повітрообміну здійснюється з перевагою тієї або іншої кількості повітря у загальному балансі.

В багатьох випадках проектують такі схеми організації повітрообміну, коли у всьому приміщенні мають підтримуватися надлишковий тиск по відношенню до атмосферного, а від так об'єм припливного повітря має бути більшим за об'єм, що видаляється.

Позитивний повітряний баланс необхідний при організації вентиляції з надлишковим вологовиділенням для профілактики утворення туману і конденсату внаслідок проникнення холодного повітря ззовні.

Припливні витяжні системи мають бути правильно розміщеними. Приплив має забезпечувати максимальну чистоту і оптимальні мікрокліматичні параметри повітря у робочій зоні. Витяжка має максимально видаляти шкідливі виділення. Система вентиляції не повинна викликати перегрів або переохолодження працюючих чи збільшувати рівень виробничого шуму, та бути ефективною в будь-яку пору року за будь-яких кліматичних і погодних умов, а також простою по влаштуванню, надійною в експлуатації і відповідати вимогам електро-, вибухо-пожежобезпеки.

Ефективність та надійність роботи вентиляційної установки і всієї системи вентиляції оцінюється на підставі санітарно-гігієнічних випробувань.

4.4 Заходи забезпечення безпеки в умовах надзвичайних ситуацій.

4.4.1 и) «Заходи з пожежної безпеки» розробляється відповідно до вимог НАПБ А.01.001-2014 «Правила пожежної безпеки в Україні».

Розробку заходів з пожежної безпеки починають з аналізу речовин і матеріалів, що використовуються при роботі на об'єкті, з метою визначення класу можливої пожежі (А, В, С, D, F, E) згідно ДСТУ EN 2:2014 «Класифікація пожеж (EN 2:1992, EN 2:1992/A1:2004, IDT)» та категорії його пожежної небезпеки, відповідно до вимог ДСТУ Б В.1.1-36:2016 «Визначення категорій приміщень, будинків та зовнішніх установок за вибухопожежною та пожежною небезпекою» та СНиП 2.09.02-85* «Производственны здания». Тобто указати до якої категорії виробництва з пожежної небезпеки (А, Б, В, Г, Д) належить об'єкт (дослідницька лабораторія, конструкторське бюро, дільниця, підстанція, цех, тощо).

Відповідно до категорії виробництва з пожежної небезпеки і вимог ДБН В.1.1-7:2016 «Пожежна безпека об'єктів будівництва. Загальні вимоги», указати ступінь вогнестійкості приміщення об'єкта (дослідницької лабораторії, конструкторського бюро, дільниці, підстанції, цеху, тощо).

Показати наявність засобів виявлення загорянь і пожеж згідно вимог ДБН В.2.5-56:2014 «Системи протипожежного захисту»:

- автоматичних сигналізаторів про пожежу;
- системи пожежної сигналізації;

З огляду на пожежну небезпеку, передбачити первинні засоби пожежогасіння (вогнегасники різних видів), відповідно до вимог «Правил експлуатації та типових норм належності вогнегасників», зареєстрованих в МЮ України 23.02.2018 р. за № 225/31677.

Виробничі приміщення можуть бути обладнані стаціонарними установками автоматичного пожежогасіння.

4.4.2 Планування попередження техногенних надзвичайних ситуацій

Причиною надзвичайних ситуацій, таких як загоряння, вибухи і руйнування може бути наявність у виробничих приміщеннях парів легкозаймистих рідин або газів і джерела запалення. Імовірність вибуху і його небезпечність визначаються такими характеристиками парів, рідин і газів, які бувають у виробничих приміщеннях агропромислового комплексу: межами вибухової концентрації в повітрі парів (у відсотках до об'єму); щільністю парів і газів відносно щільності повітря, яка приймається за одиницю; температурою самоспалахування парів і газів; точкою загоряння парів рідин – нижня межа температури, при якій можливе спалахування від стороннього джерела запалювання [96].

Пари деяких рідин і газів можуть загорятися від відкритого вогню, електричної іскри, розжареного предмета, сигарети. Більш небезпечні рідини з низькою точкою загоряння – тому що їхні пари можуть спалахувати при температурі навколишнього повітря. Небезпечні важкі гази, які можуть збиратися до вибухової концентрації в підвалах, погрібах, ярах, долинах; менш небезпечні гази, які мають щільність меншу від щільності повітря, вони швидкопіднімаються і розсіюються у верхніх шарах атмосфери.

При складанні планів цивільного захисту і прогнозуванні можливої обстановки необхідно звернути увагу на проведення заходів, які зменшують імовірність виникнення спалахування і вибухів легкозаймистих рідин і газів, що є на конкретному виробництві. Імовірність спалахування і вибуху зменшують: ефективна вентиляція обладнання приладів, які попереджують виділення парів і газів і збирання вибухових концентрацій, вилучення потенційних джерел запалювання (електроприлади та ін.), ізоляція або відокремлення вибухонебезпечних приміщень, встановлення пристроїв для придушення вибуху, встановлення полум'ягасних металевих сіток, перфорованих листів металу, сотових структур із гофрованих металевих стрічок і коробів, заповнених галькою або керамічними кільцями, винесення

вибухонебезпечних робіт на відкрите повітря, обладнання вихідних отворів кришками і перегородками, які легко відкидаються або руйнуються, іскроутворююче обладнання (вимикачі, рубильники та ін.) слід встановлювати з пристроями, які гасять іскри (занурювання у мастило). Температура зовнішніх поверхонь електроустаткування має бути нижчою температурис палахування вибухонебезпечних парів і газів, апаратура має бути герметичною, щоб не допускати атмосфери, щоспалахнула до нагрітих деталей, а також викидання полум'я та іскр у навколишнє середовище.

Залізницею у цистернах перевозять хлор, кислоти, зріджені гази, нафту, бензин та багато інших отруйних, легкозаймистих і вибухових речовин. Під час аварій відбуваються розгерметизація місткостей, потрапляння у навколишнє середовище небезпечних речовин. Такі аварії небезпечні не тільки для працюючих на цих підприємствах і залізницях, а й для розміщених поблизу підприємств, навчальних закладів, установ, населених пунктів, сільськогосподарських полів і лісових масивів.

Дуже часто великі жертви, руйнування і пожежі спричиняються вибухами промислового пилу. Швидкому спалахуванню і великій швидкості горіння сприяє те, що пил, заваслий у повітрі, має велику площу поверхні на одиницю маси. Полум'я швидко поширюється, утворюючи попереду себе хвилю тиску гарячих газів, яка руйнує на своєму шляху перепони, піднімає в повітря шари пилу, що лежить, і це призводить до більш сильних, ніж перші, повторних вибухів.

Спалахування і вибух пилу залежать від розміру і форми частинок. Зі зменшенням розміру частинок плоскої форми підвищується можливість спалахування.

ВИСНОВОК

Виявлено, що легувальні (мікролегувальні) елементи, що зменшують поверхневу вільну енергію на межах аустеніт-аустеніт (а також ферит-ферит), спричиняють розрив, коалесценцію, а в деяких випадках і помітну сфероїдизацію карбідної сітки, яка виникає на межах матричної фази (звичайно, за умови, що відносна міжфазна енергія у разі такого зменшення міжзеренної енергії обов'язково зростає).

Зазначено, що елементи, які збільшують відносну міжфазну енергію, насамперед через підвищення вільної енергії межі поділу матриця-фаза виділення, створюють додатковий стимул до сфероїдизації скупчень пластинчастих частинок (наприклад, карбідних пластинок у складі перліту) під час відпалення сплавів, оскільки скорочення у такому разі загальної протяжності таких міжфазних меж забезпечує системі помітний термодінамічний виграш.

У роботі досліджено перехід від «нормальної» (сіткової) форми розподілу карбідів по межах зерен до «аномальної» (ланцюжки сфероїдизованих частинок) охоплює цілу гаму проміжних конфігурацій. Кожну з них можна охарактеризувати наявністю певної сукупності відокремлених один від одного прошарків карбиду з певним значенням дійсного двогранного кута контакту з прилеглими до них зернами матриці (як вже наголошено вище, дійсний кут будь-якого потрійного стику зерен відповідає нормальному перерізу меж і може бути визначений із графіків частоти кутових величин).

Украв незначна (практично дорівнює нулю) розчинність цирконію у нікелі і сфероїдизація примежових карбідів, викликана ним відповідно до запропонованої нами концепції відбувається в наслідок помітного зниження вільної енергії поверхні поділу матриця-матриця, дасть змогу зарахувати цирконій до елементів, що відрізняються сильною горофільністю щодо меж нікелевого твердого розчину.

Вивчено спільний вплив форми примежових виділень карбідів, яка залежить від концентрації поверхнево-активної домішки, і безпосередньо кількості самої домішки, на механічні властивості нікелевого жароміцного сплаву. Максимальні значення ударної в'язкості відповідають таким концентраціям горофільної речовини: 0,05 % бору, 0,08 % церію і 0,2 % цирконію. Із аналізу мікроструктур зразків випливає, що вказані кількості горофільних адсорбатів забезпечили фактично повну сфероїдизацію карбідних виділень.

Встановили, що низьке значення величини ударної в'язкості спостерігається як у разі присутності в сплаві неперервної сітки карбідних виділень, так і за підвищеної концентрації горофільного адсорбату, незважаючи на те, що ступінь сфероїдизації примежових карбідів залишатиметься при цьому максимальним.

Дослідження впливу структурного стану міжзеренних меж на термостійкість сплаву показало, що найбільше значення цієї характеристики досягалося у разі великої сфероїдизації карбідних виділень. Подальше збільшення концентрації цих елементів вже призводить до істотного зниження термостійкості.

Поверхнево-активні (горофільні) адсорбати, сприяючи сфероїдизації примежових карбідів, повинні (до певних концентрацій) збільшувати ударну в'язкість, оскільки окремі сфероїдальні частинки приводять до менших локальних напружень у примежових ділянках матриці, ніж безперервна карбідна сітка. Стан істотно змінюється під час тривалих випробувань в умовах повзучості, а також у разі розвитку термічної втоми.

Оптимальною структурою межі є деякий проміжний стан, який можна представити ланцюжком декількох відокремлених одна від одної і сильно сфероїдизованих частинок надлишкової фази (карбіди, нітриди, інтерметаліди тощо). Розглянуті експериментальні дані підтверджують цей висновок.

Позитивний вплив поверхнево-активних домішок на ударну в'язкість, показники тривалої міцності та термічної втоми пояснюється тим, що домішки забезпечують отримання сприятливої форми вторинних виділень на межах зерен.

Кількість сильного позитивного абсорбату (горофільної добавки), що вводить у сплав (або сталь), має бути такою, аби тільки забезпечити (за високотемпературного відпалу) перетворення крихких примежових прошарків другої фази на ланцюжки сфероїдизованих та ізольованих одна від одної частинок. Наявність такого роду ланцюжків, як вже наголошено вище, відповідає оптимальному структурному стану меж матричних зерен, оскільки ізольовані частинки ланцюжка перешкоджають розвитку процесів міжзеренного ковзання, виконуючі роль «гальмувальних сходинок», і водночас значно менше, ніж суцільна сітка виділень, блокують дислокації у разі поширення локальної деформації на суміжні зерна матриці.

Малі добавки лантаноїдів у високочисті метали (нікель, залізо) дуже помітно збільшують їх зерно межову енергію (аж до критичних значень концентрації домішок).

В розділі охорони праці було проаналізовано основні небезпеки, які можуть виникнути під час дослідження зразків сплавів з мікродобавками рідкоземельних елементів. Були проаналізовані заходи по забезпеченню техніки безпеки; заходи по забезпеченню виробничої санітарії та гігієни праці; заходи з пожежної безпеки та заходи безпеки у надзвичайних ситуаціях.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. F. H. Spedding, A. H. Daane. The Rare Earths. N. Y. London, 1961 (Ф. Спеддинг, А. Даан. Редкоземельные металлы. М., Металлургия, 1965).
2. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, И. В. Буров, И. А. Маркова, О. П. Наумкин. Сплавы редкоземельных металлов. М., Изд-во АН СССР, 1962.
3. А. А. Бочвар. Металловедение. М., Metallurgizdat, стр. 33, 1956.
4. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова и др. Изв. АН СССР, *Неорганические материалы*, 1, № 10, 1965.
5. К. А. Гшнейднер. Физические свойства РЗМ, скандия и иттрия. Сер.: «Металлы в новой технике», сб.: «Свойства и применение РЗМ». Подред. Е. М. Савицкого. М., ИЛ, 1960.
6. W. R. Mott. Trans. Amer. Electrochem. Soc., 34, 555, 1918.
7. W. Guertler, M. Pirani. Zs. Metallkunde, 11, 1, 1919.
8. F. H. Spedding, A. H. Danne. Metallurgical Rev., 5, No 19, 1960.
9. J. F. Smith, J. A. Gjevre. - J. Appl. Phys., 31, No 4, 645, 1960.
10. J. E. Smith, C. E. Carlson, F. H. Spedding. - J. Metals, 9 (10), seri 2, 1212, 1957 (*Пробл. совр. металлургии*, № 3, 79, 1958).
11. B. Love. Selektion and Evaluation of Rare or Unusual Metals. Part II. The Metallurgy of Uttrium and the Rare Earth Metals. WADDTechn. Report 57-666, march 1959.
12. К. Р. Симмонс. Механические свойства РЗМ , скандия и итрия. Сб. Свойства и применение РЗМ. Серия Металлы в новой технике. Под ред. Е.М. Савицкого. М., ИЛ, 1960.
13. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, И. А. Маркова, Р. Ф. Филимонова. *Металловедение и термическая обработка металлов*, № 9, 42, 1962.
14. R. Domagala, J. Rausch, D. Levinson. Trans. ASM, 53, 1961. (*Пробл. совр. металлургии*, № 1, 126, 1961).
15. Д. Ф. Коллинз, В. П. Калкинз, Дж. А. Макгерти. *Пробл. совр. металлургии*, № 2, 96, 1960.
16. B. J. Beaudry, A. H. Danne. Trans. Met. Soc. AIME, 218, 854, 1960.

17. Н. С. Крещановский, М. Ф. Сидоренко, А. С. Трекало. Вопросы теории и применения редкоземельных металлов. Под ред. Е. М. Савицкого и В. Ф. Тереховой. М., Изд-во «Наука», стр. 238, 1964.

18. В. П. Таратынов, О. П. Елютин, И. И. Герасимова. Сб.: «Вопросы теории и применения редкоземельных металлов». Под ред. Е. М. Савицкого и В. Ф. Тереховой. М., Изд-во «Наука», стр. 226, 1964.

19. Б. К. Опара, О. А. Пашкова, Н. П. Жук. - *Изв. высш. уч. завед., Чёрная металлургия*, № 1, 115, 1965.

20. J. A. DeMastry, F. R. Shober, R. E. Duckerson. U. S. Atom. Energy Comm., BMY- 1420, 16, 1960.

21. Е. М. Савицкий, В. Ф. Попов, Н. В. Кейс, В. Н. Любимов. - Вопросы теории и применения редкоземельных металлов. Под ред. Е. М. Савицкого и В. Ф. Тереховой. М., Изд-во «Наука», стр. 214, 1964.

22. Металлография. Учебник для вузов. Лившиц Б.Г. М.: Металлургия, 1990, 236 с.

23. Жаропрочные и жаростойкие стали и сплавы на никелевой основе: сборник статей. Ин-т металлургии им. А. А. Байкова АН СССР, отв. ред. О. А. Банных. Москва: Наука, 1984. 245 с.

24. Smith C.S. - TransAIME, 1948, 175, p.15.

25. Натапов Б.С., Влияние поверхностной активности легирующих элементов на форму вторичных выделений при распаде аустенита. Б.С. Натапов, В.Е. Олышанецкий. *Физика металлов и металловедение*. 1964. Т.18. Вып. 6. С. 895-903.

26. Натапов Б.С. О распределении граничных выделений второй фазы в легированных сталях и сплавах. Б.С. Натапов, В.Е. Олышанецкий, А.А. Потуремец. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1966. № 5. С. 8-9.

27. Олышанецкий В. Е. О сфероидизации пограничных прослоек карбидной фазы в инструментальных сталях. В.Е. Олышанецкий.

Производство и исследование быстрорежущих и штамповых сталей. М.: Металлургия, 1970. С. 139-144.

28. Об устранении карбидной сетки в стали ХВГ. Б.С. Натапов, В.Е. Ольшанецкий, Н.М. Шаблий, Л.И. Христофорова / Производство и исследование быстрорежущих и штамповых сталей . М.: Металлургия, 1970. С. 144-147.

29. Ольшанецкий В.Е. Исследование закономерностей образования аномальных структур в металлических сплавах: автореф. дис.канд. техн. наук В.Е.Ольшанецкий - Днепропетровск, 1966. - 21 с.

30. Натапов Б.С. Влияние легирующих элементов на форму вторичных выделений в жаропрочных сплавах с никелевой основой. Б.С. Натапов, В.Е. Ольшанецкий, Е.П. Пономаренко. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1965. № 1. С. 12-15.

31. Границы зерен в металлах. Мак Лин Д. - М.: Металлургиздат, 1960. 322 с.

32. Ольшанецкий В.Е. Влияние адсорбционной активности легирующих элементов на характер распределения избыточных фаз по границам зерен сплавов с никелевой основой. В.Е. Ольшанецкий, Б.С. Натапов. Свойства и применение жаропрочных сплавов. М.: Наука, 1966. С. 194-200.

33. Гайдук В.В. Влияние состояния межзеренных границ на свойства сплава типа ЖС, содержащего горофильную примесь. В.В. Гайдук, Б.С. Натапов, В.Е. Ольшанецкий. *Физика металлов и металловедение*. 1968. Т. 26. Вып. 5. С. 853-859.

34. Натапов Б.С. Влияние адсорбирующей активности элементов на характер пограничного распределения избыточных фаз. Б.С. Натапов, В.Е. Ольшанецкий. Тезисы Всесоюзной конференции по жаропрочным сплавам. М., 1964. ДСП.

35. Влияние адсорбционной активности редких и редкоземельных металлов (РЗМ) на структуру пограничных зон и свойства

сплавов. Редкоземельные металлы в сплавах, III. Киев-Одесса: Институт проблем литья, АН УССР, 1969. С. 50-55.

36. Гайдук В.В. Влияние бора и церия на характер пограничного распределения избыточных карбидов в сложнолегированном никелевом сплаве ЖС. В.В. Гайдук, Б.С. Натапов, В.Е. Олышанецкий. *Физика металлов и металловедение*. 1967. Т. 23. Вып. 4. С. 685-689.

37. Коваль А.Д. О характере взаимодействия РЗМ с границами зерен никеля и его сплавов. А.Д. Коваль, Б.С. Натапов, В.Е. Олышанецкий. *Физика и химия обработки материалов*. 1972. № 4. С. 102-107.

38. Олышанецкий В.Е. Влияние поверхностно-активных элементов на структуру границ зерен и свойства металлических сплавов. В.Е. Олышанецкий, А.Д. Коваль. *Физико-химическая механика материалов*. 1972. № 4. С. 103-104.

39. Натапов Б.С. К вопросу о характере распределения карбидной фазы в цементованном слое легированных сталей. Б.С. Натапов, Г.И. Василенко, В.Е. Олышанецкий. *Известия вузов. Черная металлургия*. 1965. № 2. С. 134-141.

40. Олышанецкий В.Е. Об устойчивости сеточных выделений карбидной фазы. В.Е. Олышанецкий, Б.С. Натапов. *Юбилейная республиканская межвузовская научно-техническая конференция по вопросам машиностроения...: тез. докл. вып. III. конф. 11-15 мая 1967 г. Запорожье, 1967. С. 71-72.*

41. Банас И.П. О роли структурного фактора в контактном разрушении поверхностей качения. И.П. Банас, А.И. Вильчек, В.Е. Олышанецкий. *Первая республиканская конференция молодых ученых по механике твердого деформируемого тела: тез. докл. конф. 1-3 октября 1969 г. Киев, 1969. С. 4-5.*

42. Натапов Б.С. Вопросы формирования оптимальной структуры пограничных зон в металлических сплавах. Б.С. Натапов, В.Е. Олышанецкий, А.Д. Коваль, А.Н. Сидорова. *Прогрессивные методы термической*

обработке металлов и сплавов: тез. докл. Всесоюз. семинара 19-21 мая 1970 г. Воронеж, 1970. С. 39-41.

43. Василенко Г.И. Повышение теплоустойчивости и контактной выносливости стали типа ШХ дополнительным легированием. Г.И. Василенко, А.И. Вильчек, П.А. Михайлов, В.Е. Олышанецкий, И.И. Попов. *Технология и организация производства*. 1971. № 3. С. 22-23.

44. Банас И.П. Исследование контактной выносливости сталей различной теплоустойчивости. И.П. Банас, А.И. Вильчек, П.А. Михайлов, В.Е. Олышанецкий. *Физико-химическая механика материалов*. 1971. № 2. С. 3-7.

45. Коваль А.Д. О характере взаимодействия РЗМ с границами зерен никеля и его сплавов. А.Д. Коваль, Б.С. Натапов, В.Е. Олышанецкий. *Физические основы жаропрочности металлических материалов: тез. докл. Всесоюз. совещан. 20-22 апреля 1971 г. М., 1971. С. 44-45.*

46. Коваль А.Д. Микролегирование никелевых жаропрочных сплавов РЗМ. А.Д. Коваль, В.Е. Олышанецкий. *Технология и организация производства*. 1972. № 3. С. 111-112.

47. Олышанецкий В.Е. О роли остаточного аустенита во вторичном твердении стали. В.Е. Олышанецкий, И.Л. Порада. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 1974. № 6. С. 35-36.

48. Порада И.Л. О природе вторичной твердости в средне легированных заэвтектоидных сталях. И.Л. Порада, В.Е. Олышанецкий, Б.С. Натапов. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 1974. № 6. С. 33-34.

49. Олышанецкий В.Е. Некоторые вопросы оптимизации формы пограничных фаз в литейных сплавах. В.Е. Олышанецкий, А.Д. Коваль, Л.П. Степанова. *Неметаллические включения и газы в литейных сплавах: тез. докл. Пятой респ. научн.-техн. конф. 24-26 апреля 1979 г. Запорожье, 1979. С. 24-25.*

50. Smith C.S. Imperfections in Nearly Perfect Crystals, Wiley, 1952, p. 377.

51. Силантьева Н.Ф., Говоров А.А. *Известия вузов. Черная металлургия*. 1968. № 2. С. 125.
52. Архаров В.И. К вопросу о неравномерностях концентрации, экспериментально выявляемых в твердых телах. В.Н. Архаров. *Физика металлов и металловедение*. 1959. Т. 8. Вып. 6. С. 861-866.
53. Архаров В.И. Использование межкристаллитной внутренней адсорбции для одновременного повышения прочности и пластических свойств материалов. В.И. Архаров, Е.С. Мархасин, Н.Ф. Дубров и др. Доклады АН СССР. 1957. Т. 222. № 5. С. 1102-1104.
54. Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. В.К. Семенченко. М.: Госуд. изд. техн.-теорет. литературы, 1957. 491 с.
55. Грант Н. Дж. Межкристаллитное разрушение при высоких температурах. Атомный механизм разрушения. М.: Металлургиздат, 1963. С. 575-592.
56. Гард Р.У. Механические свойства материалов при повышенных температурах. М.: Металлургия, 1965. С. 150.
57. Eggers H. *Mitteilungen aus dem Kaiser-Wilhelm Institut für Eisenforschung Bd20*. 1938. № 12. S. 147-152.
58. Джифкинс Р.К. Механизм межкристаллитного разрушения при повышенных температурах. Атомный механизм разрушения. М.: Металлургиздат, 1963. С. 593-647.
59. Parker E.R., Washburn J.J. Creep and Recovery, Amer. Soc. Metals, Cleveland, 1956, p.227.
60. Коваль А.Д. О влиянии микродобавок редкоземельных металлов на энергию границ зерен никеля. А.Д. Коваль, В.Е. Олышанецкий. Изв. АН СССР. Металлы. 1972. С. 124-132.
61. Олышанецкий В.Е. Влияние итрия на содержание неметаллических включений и энергетические параметры границ зерен в никеле. В.Е. Олышанецкий, Л.П. Степанова, Н.А. Войтович. *Неметаллические*

включениягазы в литейных сплавах: тез. докл. четвертой респ. научн.-техн. конф. 10-12 сентября 1985 г. Запорожье (ЗМИ), 1985. С. 103-104.

62. Коваль А.Д. Об аномальном изменении зернограницной энергии никеля, микролегированного лантаном или цезием. А.Д. Коваль, В.Е. Олышанецкий *Металлофизика*. Вып. 44. К.: Наукова думка, 1973. С. 67-72.

63. О зависимости зернограницной энергии никеля от концентрации РЗМ. А.Д. Коваль, В.Е. Олышанецкий. *Теория и практика микролегирования и модифицирования сталей* (материалы Респ. научн.-техн. конф. 7-9 декабря 1971 г. Донецк: ДПИ, 1971. С. 76-77.

64. Миграция границ зерен. К.Т.Ост, Дж.В. Раттер. Возврат и рекристаллизация металлов. М.: Металлургия, 1966. С. 123-156.

65. Хвалин А.П. Рентгеноспектральный микроанализ для количественного изучения распределения элементов на границе. А.П. Хвалин, В.Е. Олышанецкий, Я.Н. Спектор. *Заводская лаборатория*. 1978. Т. 44. № 8. С. 943-946.

66. Хвалин А.П. Применение микроспектрального анализа для исследования пограничных сегрегаций примесей и легирующих элементов в металлах и сплавах. А.П. Хвалин, В.Е. Олышанецкий, Я.Н. Спектор. Новое в развитии металлографических физических и механических методов контроля качества металлопродукции: тез. докл. XVII коллоквиум. центр. заводск. лабор., г. Днепропетровск. Москва, 1976.

67. Грабовский В. Я. Влияние малых примесей на рекристаллизацию железа технической чистоты. В. Я. Грабовский, Б. С. Натапов, В. Е. Олышанецкий, О. Н. Штехно. *Известия вузов. Чёрная металлургия*. 1971. № 4. С. 111-115.

68. Грабовский В. Я. Влияние исходной структуры на рекристаллизацию холоднокатаной малоуглеродистой стали. В. Я. Грабовский, Б. С. Натапов, В. Е. Олышанецкий, Штехно О. Н. *Известия вузов. Чёрная металлургия*. 1971. № 12. С. 109-112.

69. Натапов В.Е. Влияние примесей на формирование структуры подката тонколистовой стали 08ЮВ.Е. Натапов, В.Е. Ольшанецкий, Е.В. Польшанная, О.Н. Штехно. *Сталь*. 1972. № 1. С. 82-83.

70. Лавренко А. С. Разупрочнение холоднодеформированного вольфрама при скоростном нагреве. А. С. Лавренко, В. Е. Ольшанецкий, Б. С. Натапов. *Физика металлов и металловедение*. 1981. Т. 51. Вып. 5. С. 1029–1036.

71. Ольшанецкий В. Е. О разупрочнении холодно деформированного молибдена при скоростном нагреве. В. Е. Ольшанецкий, А. С. Лавренко, И. Б. Левин. *Физика металлов и металловедение*. 1984. Т. 57. Вып. 5. С. 1023–1025.

72. Eggers H. *Mitteilungen aus dem Kaiser-Wilhelm Institut für Eisenforschung Bd 20*, 1938. №12. S. 147-152.

73. Haues E.T., Robertson A.N., O'Brin W. L. *Transaktion of the Amerikan Society for the Metals*. № 43. 1951. P. 888-905.

74. Химушин Ф. Ф. Жаропрочные стали и сплавы. Ф. Ф. Химушин. - М.: Металлургия, 1969. 749 с.

75. Назаров Е.Г. Легирование и жаропрочность сплавов. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1973. № 1. С. 52-54.

76. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. С.А. Салтыков. М.: Металлургия, 1976. 270 с.

77. Коваль А.Д. О характере взаимодействия РЗМ с границами зёрен никеля и его сплавов. А.Д. Коваль, Б.С. Натапов, В.Е. Ольшанецкий. *Физика и химия обработки материалов*. 1972. № 4. С. 102-107.

78. Миграция границ зерен. К. Т. Ост., Дж. В. Раттер. Возврат и рекристаллизация металлов. М.: Металлургия, 1966. С. 123-156.

79. Ларионов Л.Н. В кн.: Физические основы прочности и пластичности металлов. Л.Н. Ларионов. М.: Металлургиздат, 1963. С. 255.

80. О зависимости зернограницной энергии никеля от концентрации РЗМ. А. Д. Коваль, В. Е. Ольшанецкий. Теория и практика

микролегирования и модифицирования сталей (материалы Респ. научн.-техн. конф. 7-9 декабря 1971 г.). Донецк: ДПИ, 1971. С. 76-77.

81. Рекристаллизация и рост зерен. Дж. Бурке, Д. Тарнбалл. *Успехи физики металлов*. М.: Металлургиздат, 1956. Вып. 1. С. 368-456.

82. Об оценке относительной зернограницной энергии в никеле и железе, микролегированных лантаноидов и иттрием. В. Е. Олышанецкий, Л. П. Степанова, А. Д. Коваль. *Металлофизика*. Вып. 64. К.: Наукова думка, 1976. С. 82-90.

83. Об оценке энергии активации роста зерен в металлургических системах на основе никеля и железа. В. Е. Олышанецкий, Л. П. Степанова. *Металлофизика*. 1982. Т. 4. № 2. С. 101-107.

84. Метод оценки энергетических параметров процесса роста зерен в металлах и сплавах. Л. П. Степанова, В. Е. Олышанецкий. *Новое в развитии металлургических, физических и механических методов контроля качества металлопродукции*: тез. докл. XVIII коллоквиум. центр. заводск. лабор., г. Днепропетровск. М., 1976. С. 85.

85. О росте зерен в чистом и микролегированном иттрием никеле. Структура жидкости и фазовые переходы. Днепропетровск: ДГУ, 1978. С. 80-83.

86. Поверхностная энергия раздела фаз в металлах. В. Миссол. М.: Металлургия, 1978. 176 с.

87. Теория движения границ зерен. К. Люкке, Г.П. Штюве. Возврат и рекристаллизация металлов. Металлургия, 1966. С. 157-194.

88. Lücke K., Rixen R. Rekristallisation und Korngroße. *Z. Metallkunde*, 1968, 59, № 4, S. 321-333.

89. Физические основы прочности тугоплавких металлов. В. И. Трефилов, Ю. В. Мильман, С. А. Фырстов. К.: Наукова думка, 1975. 315 с.

90. Кан Р. У. Возврат и рекристаллизация. Р. У. Кан. *Физическое металловедение*, 3. М.: Мир, 1968. С. 371-422.

91. Beck P. A. *Advances in Phys.*, 1954, V.3, P. 245.

92. Практическая физика. Сквайрс Дж. М.: Мир, 1971. 246 с.
93. Лариов Л. Н. Механизм и кинетика залечивания макро- и микродефектов в металлах. *Металлофизика*. Вып. 61. К.: Наукова думка, 1975. С. 3-17.
94. Влияние микродобавок церия на разориентировку субзерен в чистом никеле. А. Д. Коваль, В. Е. Олышанецкий, Л. П. Степанова. *Металлофизика*. Вып. 53. К.: Наукова думка, 1974. С. 72-75.
95. Охорона праці: Навч. Посібник. За ред. В. Кучерявого. Львів: Оріяна-Нова, 2007. - 368 с.
96. Стеблюк М. І. «Цивільна оборона»: Підручник. К.: Знання, 2006. 487 с.

ДОДАТОК А

Ілюстративний матеріал до доповіді

Вплив лантаноїдів на морфологію меж зерен збагачених вкрапленнями карбідних фаз



а



б



в



г

Вплив ітрію на вільну енергію меж зерен високоочищеного нікелю

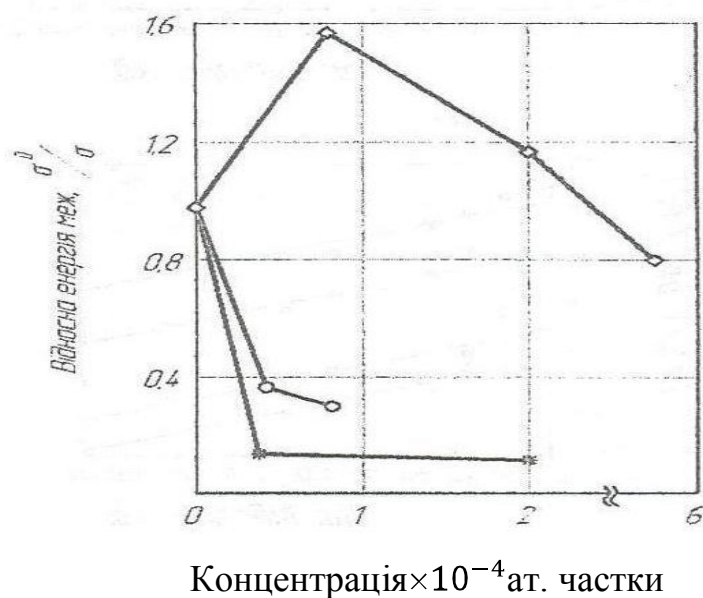


Рисунок А.2— Концентраційні залежності відносної зерномежової енергії в системах нікель-ітрії (□), нікель-цирконій (○) і нікель-реній (□)

Вплив ітрію на вільну енергію меж зерен високочистого заліза

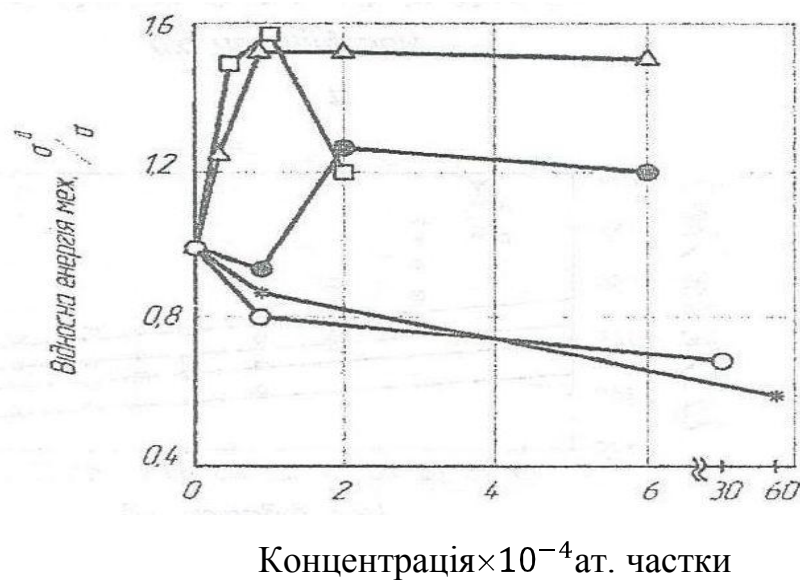


Рисунок А.3 – Концентраційні залежності відносної зерномежової енергії в системах залізо-ітрію ($\square$), залізо-цирконій ($\circ$) і залізо-реній ($\square$), залізо-церій ($\bullet$) і залізо-лантан (Δ)

Вплив ітрію на оцінку енергії активації та міграції меж зерен високочистого нікелю

$$F = 1 - \exp\left(-\frac{kNG^3}{4}\tau^4\right) \quad (\text{A.1})$$

$$S_V(\tau) = A \exp(-k\tau) \quad (\text{A.2})$$

$$d^2 - d_0^2 = 2d_0^2 k\tau. \quad (\text{A.3})$$

Порівнюючи з феноменологічним рівнянням параболічного росту

$$d^2 - d_0^2 = 8m\gamma\tau, \quad (\text{A.4})$$

знаходимо потрібне співвідношення

$$k = 4m\gamma/d_0^2, \quad (\text{A.5})$$

$$k/A^2 = \frac{4}{9}m_0\gamma \exp(Q_G/RT), \quad (\text{A.6})$$

Вплив ітрію на оцінку енергії активації та міграції меж зерен високочистого заліза

Таблиця А.1 – Енергія активації первинної рекристалізації бінарних сплавів (Q), кДж/моль

Матеріал (основа + м.л.е)	Інтервал температур, °C	Вміст мікролегувальних елементів, $\times 10^{-4}$, ат. частка						
		0	0,4	0,8	2,0	6,0	30,0	60,0
Fe + Y	400÷550	170,1	156,3	149,6	148,7	140,4	–	–
Ni + Y	400÷550	152,9	–	168,4	144,5	137,0	–	–
Fe + La	400÷550	170,1	159,2	153,3	139,5	135,5	–	–
Fe + Ce	400÷550	170,1	163,4	160,5	141,2	135,5	–	–
Ni + Zr	400÷500	153,3	–	160,9	165,9	–	174,3	–
Ni + Re	400÷500	153,3	136,6	153,9	172,2	–	–	224,4

Хімічний склад елементів які досліджувалися

Таблиця 3.1 – Числові оцінки відносної зерномежевої енергії (ВЗЕ),
отримані за допомогою аналізу кривих $Sv(\tau)$ і методу канавок

	Склад (базовий метал ⁺ Л.Е., ат. частка $\times 10^{-4}$)	Температура, °C	ВЗЕ	
			З кривих $Sv(\tau)$	Метод канавок
1	Fe + 0,4 Y	600	$1,51 \pm 0,07$	$1,29 \pm 0,07$
2	Fe + 0,8 Y	600	$1,55 \pm 0,08$	$1,22 \pm 0,09$
3	Fe + 2,0 Y	600	$1,19 \pm 0,07$	$1,01 \pm 0,09$
4	Ni + 0,8 Y	600	$1,58 \pm 0,09$	$1,13 \pm 0,05$
5	Ni + 2,0 Y	600	$1,18 \pm 0,11$	$1,04 \pm 0,08$
6	Ni + 6,0 Y	600	$0,79 \pm 0,13$	$1,01 \pm 0,09$

