

# ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ АЗОТА В СПЛАВАХ НИОБИЙ–ВОЛЬФРАМ, ЗАКАЛЕННЫХ ОТ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

*В.Е. Бахрушин, А.Ю. Чириков\**

*Гуманитарный университет "Запорожский институт государственного и муниципального управления"; E-mail: Vladimir.Bakhrushin@zhu.edu.ua, тел./факс 0612-639973;*

*\*Запорожский государственный университет*

Исследованы температурные зависимости внутреннего трения и динамических модулей нормальной упругости, закаленных от высоких температур сплавов ниобий–вольфрам–азот в области релаксации Снука. Показано, что при высоких концентрациях вольфрама и азота на высокотемпературной ветви релаксационного пика внутреннего трения наблюдается структура, которая, предположительно, обусловлена образованием комплексов атомов азота и вольфрама. Введение вольфрама затрудняет процессы распада пересыщенных твердых растворов азота, что может быть объяснено особенностями строения этих комплексов.

## ВВЕДЕНИЕ

Благодаря удачному сочетанию высоких механических, электрических и технологических свойств, коррозионной стойкости, сверхпроводимости ниобий и сплавы на его основе широко используются в качестве конструкционных и функциональных материалов в электротехнике, электронике, приборостроении, химическом машиностроении и других областях современной техники [1, 2]. Особое место среди них занимают сплавы внедрения, в которых наблюдается существенное упрочнение в результате блокировки движения дислокаций примесями внедрения или мелкодисперсными выделениями оксидов, нитридов и карбидов. Разнообразные технологические термообработки сопровождаются изменениями структуры сплава за счет рекристаллизации, а также образования и движения дислокаций и других дефектов, способных взаимодействовать с атомами внедрения. Такое взаимодействие может приводить к перераспределению примесей между позициями различного типа: изолированный атом; атом в атмосфере дислокации; атом, связанный в комплекс с другим примесным атомом или точечным дефектом, и т.д. Это вызывает изменение поведения как примесей, так и взаимодействующих с ними дефектов. Поэтому анализ механизмов формирования физических свойств сплавов внедрения при высокотемпературных обработках требует знания характера распределения внедренных атомов между позициями различного типа. Эта задача может быть решена с помощью метода внутреннего трения, температурная зависимость которого в области релаксации Снука обладает высокой чувствительностью к локальному окружению примесных атомов внедрения в решетке ОЦК-металлов [3]. Существующие методы измерения внутреннего трения позволяют одновременно получать температурные зависимости динамических модулей упругости, которые дают дополнительную информацию о протекающих в мате-

риале процессах и дают возможность уточнить получаемые результаты.

Введение вольфрама существенно повышает жаропрочность ниобиевых сплавов и их способность к свариванию. Релаксационные свойства таких сплавов изучены недостаточно, а имеющиеся в литературе данные [3-5] противоречивы. В частности, в [4] не наблюдалось заметного влияния вольфрама на релаксацию примесей внедрения, а в [3, 5] сообщается о возможности образования стабильных W–N-комплексов. Следует отметить, что исследованные в этих работах образцы существенно различались как по содержанию примесей, так и по характеру предварительной обработки.

Целью данной работы являлось исследование влияния концентрации примесей, а также высокотемпературных обработок на механическую релаксацию сплавов ниобий–вольфрам–азот в области релаксации Снука.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплавы ниобий–вольфрам готовили электронно-лучевой плавкой с последующей прокаткой слитков в лист до толщины 0,1 мм. По данным химического анализа содержание примесей в них составило (мас. %): С – 0,01; N – 0,005; O – 0,008; H – 0,001; W – 0,005; Mo – 0,006; Fe – 0,005; Ta – 0,008; Ti – 0,005; Si – 0,005.

Образцы дегазировали в течение 0,5...1 ч в вакууме  $(0,5...2) \cdot 10^{-3}$  Па при 2300 – 2600 К. Концентрации примесей внедрения после дегазации не превышали 0,02 ат. %. После дегазации образцы охлаждали отключением электрического тока. При этом средняя скорость охлаждения до 1000 К составляла 200...500 К/с. Затем в том же реакторе при температурах 1700...2100 К проводили насыщение образца азотом и опять закаливали его. Температуру определяли оптическим пирометром, который градуировали по термометрам ВР5/ВР20 и температурам плавле-

ния никеля и ниобия. Концентрацию примеси внедрения в образце определяли, измеряя количество поглощенного им газа. Ошибка определения концентрации не превышала 0,03 ат. %.

Внутреннее трение и динамические модули Юнга определяли, используя методы вынужденных колебаний консольно закрепленного вертикального образца. Измерения проводили в вакууме не хуже  $1 \cdot 10^{-2}$  Па при температурах 300...1000 К. Относительная погрешность измерения внутреннего трения для основной части результатов находилась в пределах 5...10 % и повышалась до 30 % для значений, меньших 0,001. Для модуля Юнга относительная погрешность составляла 10...30 % и была связана в основном с неточностью измерения рабочей длины образца и неоднородностью толщины фольги. Поэтому в большинстве случаев определяли относительные изменения модуля при выполнении измерений на одном образце. В этом случае погрешность измерений была существенно ниже и не превышала 0,5 %.

Металлографическое исследование образцов проводили на оптическом микроскопе NEOPHOT-2 и растровом электронном микроскопе JSM-35. Вольфрам равномерно распределен по поверхности образца. Выделений и сегрегации примесей на границах зерен не выявлено. Структура образцов была хорошо выявлена вакуум-травлением в процессе дегазации. На поверхности образцов имеется большое число ограниченных ямок. Согласно [7] они образуются в процессе дегазации в местах выхода дислокаций в результате сублимации ниобия и его летучих оксидов. В нашем случае протекание сублимации подтверждалось образованием налета на стенках камеры, где проводилась дегазация, а также повышением пористости образцов. Оценка плотности дислокаций в ниобии по концентрации таких ямок дает величину приблизительно  $10^{11} \text{ м}^{-2}$ , что соответствует обычным значениям для отожженных поликристаллов [8]. Пористость ниобия, оцененная методом гидростатического взвешивания, составляла около 2 %. Введение вольфрама приводит к повышению плотности ямок до  $\sim 10^{12} \text{ м}^{-2}$  и пористости образцов до 12 %, а также к уменьшению среднего размера зерна от 220 до 100 мкм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В [3] нами было показано, что распределение атомов азота по позициям различного типа в сплавах Nb-12 ат. % W зависит от концентрации атомов внедрения. На рис. 1 показаны температурные зависимости нормированного релаксационного спектра этих сплавов в области релаксации Снука. Нормирование выполнялось делением абсолютных величин на максимальное для каждого спектра значение с целью удобства сравнения изменения положения максимума на оси температур.

Приведенные данные показывают, что суммарный пик имеет сложную структуру и с увеличением концентрации азота смещается в область высоких температур. При этом увеличиваются относитель-

ные высоты его высокотемпературных составляющих. Согласно известным данным [3] появление таких составляющих в легированных сплавах внедрения в области релаксации Снука, как правило, обусловлено образованием устойчивых комплексов атомов внедрения с другими примесями и точечными дефектами, а также их взаимодействием с дислокациями. В нашем случае наиболее вероятным является предположение, что наблюдаемая структура пиков связана с образованием комплексов атомов вольфрама и азота. Тогда ее изменения можно объяснить тем, что с ростом концентрации азота доля его изолированных атомов уменьшается, а доля атомов, связанных в комплексы с высокими значениями энергии активации релаксации, увеличивается.

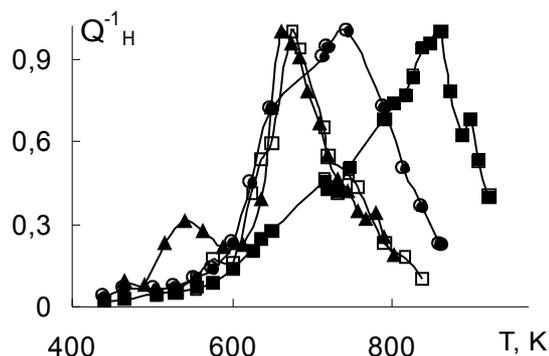


Рис. 1. Внутреннее трение сплавов Nb-12 ат. % W-N ( $[N]$ , ат. %: ▲ – 0,05; □ – 0,31; ● – 1,46; ■ – 3,1)

На рис. 2 показаны температурные зависимости динамического модуля нормальной упругости для тех же образцов. Видно, что ростом концентрации азота увеличивается вклад высокотемпературного участка в суммарную величину дефекта модуля. В [9] нами было показано, что такие зависимости могут быть удовлетворительно описаны в предположении, что для сложных процессов в области релаксации Снука суммарный дефект модуля является аддитивной суммой его дефектов, обусловленных элементарными релаксационными процессами, соответствующими зинеровской модели стандартного линейного тела. Тогда из приведенных на рис. 2 результатов следует, что с ростом концентрации азота увеличивается вклад процессов с высокими энергиями активации, что подтверждает сделанное выше предположение о перераспределении атомов азота между позициями различного типа.

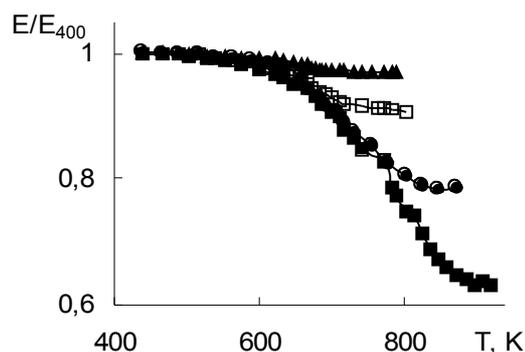


Рис. 2. Температурные зависимости динамических модулей нормальной упругости сплавов Nb–12ат.% W–N ([N], ат. %: ▲ – 0,05; □ – 0,31; ● – 1,46; ■ – 3,1)

Для уточнения полученных результатов нами были исследованы релаксационные свойства образцов с меньшим содержанием вольфрама и большим диапазоном изменения концентрации азота. При этом были установлены такие закономерности.

В сплавах Nb – 6 ат. % W характер проявления структуры на высокотемпературной ветви пика не монотонно изменяется с ростом концентрации азота (рис. 3 и 4). До концентраций 2...3 ат.% наблюдается увеличение вклада процессов с высокими значениями энергии активации в общий релаксационный спектр, затем в интервале до 4...5 ат.% их роль постепенно снижается, а при более высоких значениях концентрации она опять возрастает.

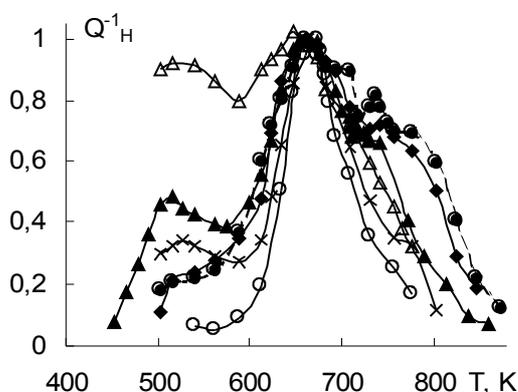


Рис. 3. Внутреннее трение сплавов Nb–6ат.% W–N ([N], ат. %: ○ – 0,28; × – 0,59; ◆ – 1,34; ● – 2,57; ▲ – 3,99; △ – 4,44)

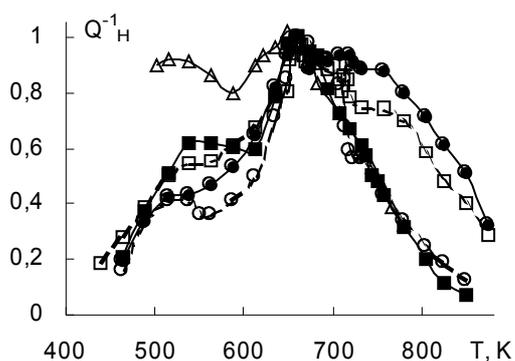


Рис. 4. Внутреннее трение сплавов Nb–6ат.% W–N ([N], ат. %: △ – 4,44; ■ – 5,09; ○ – 8,28; ● – 11,64; ● – 16,45)

В сплавах Nb – 2 ат.% W до концентрации азота около 10 ат.% не наблюдается ее существенного влияния на высокотемпературную ветвь релаксационного пика. Еще одной их отличительной особенностью является то, что с ростом содержания азота в этих сплавах наблюдается закономерное повышение абсолютной величины модуля нормальной упругости, приближающейся к соответствующему значению

нитрида ниобия (рис. 5). Для сплавов с 6 и 12 ат.% вольфрама изменения модуля упругости с концентрацией азота не превышают случайной погрешности.

На рис. 6 показаны зависимости высот релаксационных пиков от концентрации азота для сплавов с различным содержанием вольфрама. В исследованной области концентраций твердый раствор азота является пересыщенным и частично распадается в процессе измерения внутреннего трения. Представленные данные позволяют сделать вывод о том, что введение вольфрама замедляет скорость распада. Об этом свидетельствует повышение высоты пика с ростом концентрации вольфрама при одинаковых значениях концентраций азота, превышающих его равновесную растворимость.

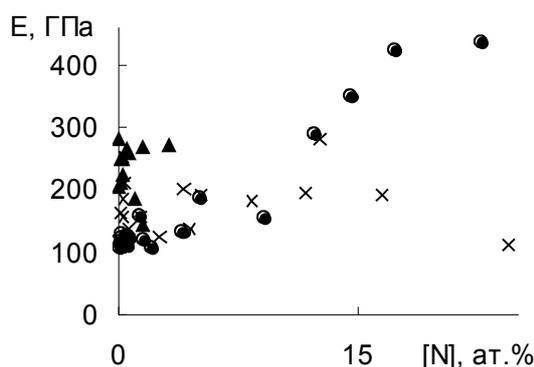


Рис. 5. Зависимость динамического модуля упругости от концентрации азота ([W], ат. %: 2 – ●, 6 – ×, 12 – ▲)

По нашему мнению, полученные результаты могут быть объяснены структурой образующихся комплексов атомов азота и вольфрама. Согласно теоретическим оценкам [10] минимальная энергия атома азота вблизи атома вольфрама соответствует четвертой координационной сфере последнего. В более близких координационных сферах атомы вольфрама и азота отталкиваются друг от друга. Это должно препятствовать образованию частиц нитрида вольфрама и при распаде пересыщенного твердого раствора должен выделяться нитрид ниобия, что соответствует имеющимся экспериментальным данным [11]. Таким образом, можно сделать вывод, что формирование комплексов атомов вольфрама и азота, уменьшая эффективную концентрацию азота в удаленных от атомов вольфрама областях, должно затруднять образование частиц нитрида ниобия и замедлять распад твердого раствора.

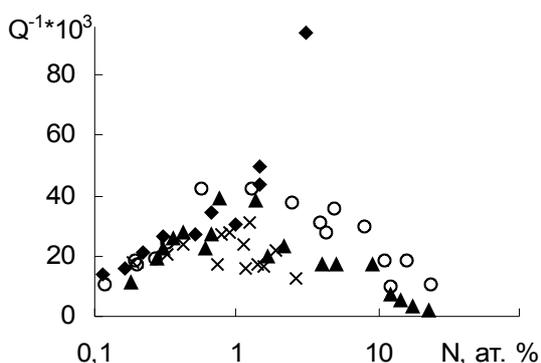


Рис. 6. Залежність висоти релаксаційного піка від концентрації азоту в ніобії (x) і сплавах з утриманням вольфраму 2 (▲), 6 (○) і 12 (◆) ат. %

Наблюдаемый характер влияния вольфрама и азота на релаксационные спектры обусловлен повышением вероятности образования комплексов атомов вольфрама и азота с ростом концентраций примесей. В сплавах Nb – 2 ат. % W, а также в образцах с 1 ат. % вольфрама, которые изучались в работе [4], вероятность образования таких комплексов мала. Это приводит к относительно быстрому распаду пересыщенного твердого раствора при концентрациях азота, которые недостаточны для его заметного комплексообразования с вольфрамом. При этом на высокотемпературной ветви релаксационных спектров не наблюдается особенностей, связанных с присутствием таких комплексов, а величина модуля упругости при достаточно высоких концентрациях азота приближается к соответствующему значению нитрида ниобия. Повышение концентрации вольфрама в образцах приводит к формированию устойчивых комплексов вольфрам-азот и появлению соответствующих составляющих релаксационного спектра. При повышении общей концентрации азота в сплаве происходит частичный распад твердого раствора, комплексы распадаются, и особенности на высокотемпературной ветви спектра исчезают. При дальнейшем увеличении содержания азота в сплаве его концентрация в растворе возрастает, и они появляются вновь. Отсутствие заметного повышения абсолютных значений модуля упругости в сплавах от 6 и 12 ат. % вольфрама свидетельствует о том, что даже при наибольших исследованных концентрациях основная часть атомов азота находится в составе твердого раствора.

## ВЫВОДЫ

В сплавах Nb–W–N при повышенных концентрациях примесей образуются комплексы атомов

## ОСОБЛИВОСТІ МЕХАНІЧНОЇ РЕЛАКСАЦІЇ АЗОТУ В СПЛАВАХ НІОБІЙ-ВОЛЬФРАМ, ЗАГАРТОВАНИХ ВІД ВИСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

*В.Є. Бахрушин, А.Ю. Чиріков*

Досліджено температурні залежності внутрішнього тертя і динамічних модулів нормальної пружності загартованих від високих температур сплавів ніобій-вольфрам-азот в області релаксації Снука. Показано, що при високих концентраціях вольфраму й азоту на высокотемпературній гілці релаксаційного піка спостерігається структура, зумовлена, імовірно, утворенням комплексів атомів вольфраму і азоту. Уведення вольфраму ускладнює процеси розпаду пересичених твердих розчинів, що може бути пояснено особливостями будови цих комплексів.

вольфрама и азота, которые стабилизируют пересыщенный твердый раствор внедрения.

Причиной такой стабилизации является характер взаимодействия примесных атомов, которые отталкиваются друг от друга в ближайших координационных сферах и притягиваются в более удаленных.

Авторы благодарны А.Ю. Новикову за участие в проведении экспериментов и обсуждении результатов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г.Г. Девярых, Г.С. Бурханов. *Высокочистые тугоплавкие и редкие металлы*. М.: «Наука», 1993, 224 с.
2. Р. Киффер, Х. Браун. *Ванадий, ниобий, тантал*. М.: «Металлургия», 1968, 311 с.
3. В.Є. Бахрушин, О.Б. Чиріков. *Моделі та механізми механічної релаксації, пов'язаної з перебудовою домішково-дефектної підсистеми кристалів*. Запоріжжя: ГУ "ЗІДМУ", 2004, 140 с.
4. Z.S. Szkopiak, J.T. Smith. The Internal Friction of Nb – 1 at.% Substitutional Alloys // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1975, v. 8, p.1273 – 1283.
5. А.В. Новиков, Ю.А. Павлов, В.Е. Бахрушин. Внутреннее трение сплавов ниобий-вольфрам-азот // *Известия вузов. Черная металлургия*. 1982, № 7, с. 113 – 116.
6. В.Є. Бахрушин, О.Ю. Чиріков. Внутрішнє тертя дегазованих сплавів ніобій-вольфрам // *Вісник Донецького університету. Серія А: «Природничі науки»*. 2002, № 2, с. 269 – 271.
7. А.В. Елютин, В.В. Шишков, Л.И. Вороненко и др. Влияние высокотемпературного высоковакуумного отжига на структуру и свойства слитков ниобия высокой чистоты // *Научные труды ГИРЕДМЕТ*. М., 1982, т. 114, с. 3–7.
8. С.С. Горелик, М.Я. Дашевский. *Материаловедение полупроводников и диэлектриков*. М.: «Металлургия», 1988, 574 с.
9. В.Е. Бахрушин, А.Ю. Чиріков. Моделирование температурной зависимости динамических модулей упругости ОЦК-сплавов в области релаксации Снука // *Системні технології*. 2004, № 5(34), с. 55–61.
10. М.С. Блантер. Использование методов машинного моделирования для анализа механизмов релаксации // *Внутреннее трение и тонкое строение металлов и неорганических материалов*. – М.: «Наука», 1985, с. 20–23.
11. А. Taylor, N.J. Doyle. The Solid Solubility of Nitrogen in Nb and Nb-Rich Nb–Hf, Nb–Mo and Nb–W alloys // *Journal of the Less-Common Metals*. 1967, v. 13, № 4, p. 399 – 430.

## PECULIARITIES OF NITROGEN MECHANICAL RELAXATION IN NIOBIUM-TUNGSTEN ALLOYS, QUENCHED FROM HIGH TEMPERATURES

*V.E. Bakhrushin, A.Yu. Tchirikov*

Temperature dependencies of Niobium-tungsten-nitrogen alloys, quenched from high temperatures, internal friction and dynamic elastic modulus at Snoek relaxation area were investigated. It is shown that on the high temperature branch of internal friction relaxation peak there is a structure, hypothetically caused by tungsten and nitrogen interatomic complexes. Tungsten addition impedes supersaturated nitrogen solid solutions decay. It may be explained with the peculiarities of tungsten-nitrogen complex structure.