

05

Расчет параметров фазового распада сплава НТ-50 по кинетическим зависимостям внутреннего трения

© В.М. Аржавитин

Национальный научный центр
„Харьковский физико-технический институт“, Украина
E-mail: vasil@kipt.kharkov.ua (TO: AR)

Поступило в Редакцию 24 декабря 2003 г.

Получено аналитическое выражение для временной зависимости внутреннего трения $Q^{-1}(t)$ в изотермически стареющем сплаве Nb–48.5 ± 1.5 wt.% Ti. Численный анализ аномалий $Q^{-1}(t)$ показал, что в течение первых трех часов отжига (300 и 375°C) этого сплава α -фаза Ti выделяется в одну стадию без участия промежуточных α' , α'' , ω -фаз. По экспериментальным кривым $Q^{-1}(t)$ оценены значения параметров K и n кинетического уравнения Аврами, описывающего процесс выпадения α -Ti.

Ниобий–титановые сплавы состава Nb–48.5 ± 1.5 wt.% Ti с техническим названием НТ-50 обладают достаточной пластичностью для получения проводов. Этот материал наиболее часто используется для изготовления сверхпроводящих соленоидов. Провода из НТ-50 производятся в ряде стран серийно. В сплавах на основе Nb–Ti токонесящая структура формируется в результате диффузионного распада пересыщенного твердого раствора. Принято считать, что критическая плотность тока Nb–Ti сплавов преимущественно обусловлена выделениями α -Ti вследствие термомеханической обработки. Кинетика образования α -Ti в НТ-50 подробно исследована электронно-микроскопическими и другими методами при практически значимых временах отжига (≥ 10 h), когда новые α -частицы почти не образуются, а происходит диффузионный рост уже существующих выделений [1]. Напротив, при малых временах изотермических отжигов (~ 1 h) кинетика α -выделений изучена недостаточно. Это вызвано тем, что в течение первых часов выделения в НТ-50 очень мелкодисперсны и трудно поддаются идентификации. Оказалось, что проблему „первых часов“ для НТ-50 удобнее

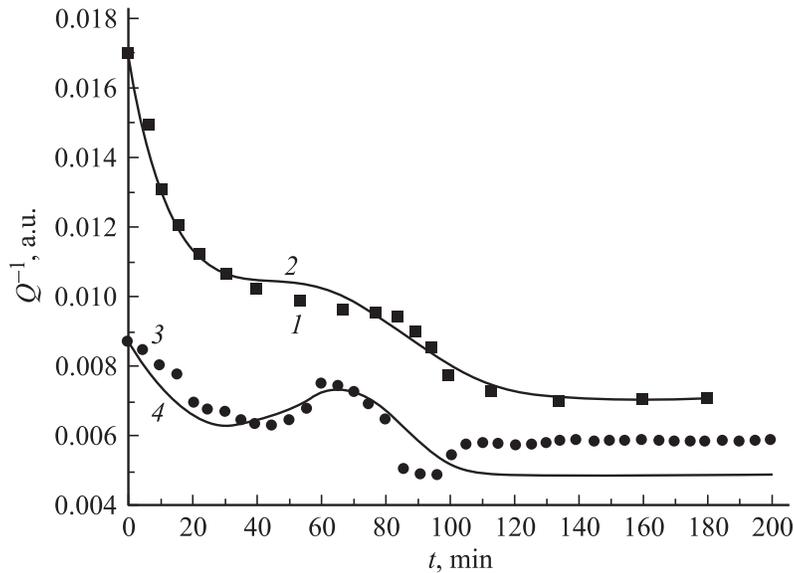


Рис. 1. Экспериментальные 1, 3 и расчетные 2, 4 временные зависимости внутреннего трения в литом 1, 2 и холоднодеформированном 3, 4 сплавах HT-50 при различных температурах изотермических выдержек: 1, 2 — 375°C [2]; 3, 4 — 300°C.

решать с помощью методики внутреннего трения [2] в силу ее высокой чувствительности к некогерентным и полуккогерентным выделениям. Если же выделения полностью когерентны, то чувствительность метода невелика.

Было обнаружено, что при изотермической выдержке (375°C) в литых образцах HT-50 [2] монотонно уменьшающееся внутреннее трение $Q^{-1}(t)$ скачкообразно падает вниз после $t \approx 90$ min измерения методом затухающих крутильных колебаний (рис. 1, кривая 1). Тем же методом „скачок“ внутреннего трения, по форме подобный „скачку“, изображенному на рис. 1 (кривая 1), был обнаружен Дийкстрой [3] при изотермической выдержке ниже 250°C пересыщенного раствора азота в α -Fe. Металлографический анализ показал, что при распаде железо-

азотистого сплава выделение стабильного нитрида Fe_4N протекает в две последовательные стадии с образованием промежуточного, менее устойчивого нитрида Fe_8N . По аналогии с результатами Дийкстры предполагалось [2], что в объеме стареющего сплава HT-50 тоже происходит двухстадийное выделение α -Ti через образование неких промежуточных (метастабильных) фаз, вероятно обогащенных титаном α' -, α'' - или ω -фаз. Отсутствующие на равновесных диаграммах состояния Nb–Ti фазы α' , α'' и ω были обнаружены рентгеноспектральным методом в закаленных от 1000°C двойных сплавах Nb–Ti с содержанием ниобия менее 32 wt.% [4]. В настоящей работе обсуждается механизм зависящего от времени внутреннего трения $Q^{-1}(t)$, в котором образование неравновесных фаз в стареющем сплаве HT-50 не является необходимым условием. Вместе с тем появляется возможность для проведения количественного анализа экспериментальных зависимостей $Q^{-1}(t)$ в HT-50.

В работе [5] для изотермически стареющих сплавов предложен микроскопический (атомарный) механизм высокотемпературного внутреннего трения. Предполагается, что возникновение новой фазы вещества начинается термофлуктуационным зарождением центров роста (зародышей) критических размеров и последующим их диффузионным ростом. Внешнее напряжение $\sigma(t)$ меняет энергию активации образования зародышей с $U(0)$ на $U(\sigma) = U(0) - ve\sigma(t)$, где $ve\sigma$ — работа внешнего гармонического напряжения, затраченная на образование зародыша; v — эффективный объем критического зародыша; e — относительное изменение параметра решетки в точке фазового превращения. Из-за отклонения количества зародышей от равновесного их значения уравнение для низкочастотного внутреннего трения будет

$$2\pi Q^{-1} = \frac{G}{f} \cdot \frac{ve^2V}{kTV_0}, \quad (1)$$

где G — модуль упругости материала; f — частота вынужденных колебаний; k — постоянная Больцмана; V_0 — общий объем материала; V — превращенный объем материала на текущий момент времени. В термофлуктуационном механизме внутреннего трения деформирующее напряжение $\sigma \ll \sigma_{0,2}$ значительно меньше условного предела текучести сплавов и поэтому влияние средств измерения на кинетику фазового распада будет пренебрежимо малым.

При анализе кинетики полиморфных превращений, прерывистых выделений, эвтектоидного распада чаще всего используется уравнение Авраами [6,7]

$$V = V_0 [1 - \exp(-Kt^n)], \quad (2)$$

в котором K и n — параметры исследуемого процесса. Уравнение (2) описывает при $n = 1$ зарождение на границах зерен после исчерпания мест зарождения, при $n = 2$ зарождение на ребрах зерен после исчерпания мест зарождения, при $3 \leq n \leq 4$ случай убывающей скорости зарождения. Величине $n > 4$ отвечает распад с возрастающей скоростью зарождения фаз. В принципе, одностадийное выделение одной и той же фазы (например, α -Ti) может характеризоваться различными парами чисел K и n .

С учетом кинетического уравнения Авраами (2) формула (1) для термофлуктуационного внутреннего трения сводится к математической форме:

$$Q^{-1}(t) = cKn^{n-1} \exp(-Kt^n), \quad (3)$$

где $c = ve^2G/2\pi f kT = \text{const}$. Из (3) следует, что при $n = 1$ (кинетика первого порядка) внутреннее трение с течением времени монотонно уменьшается по экспоненциальному закону $Q^{-1}(t) \sim \exp(-Kt)$. При $n > 1$ внутреннее трение со временем „проходит“ через максимум. Из условия экстремума $dQ^{-1}/dt = 0$ получим

$$t_p = \left(\frac{n-1}{nK} \right)^{1/n},$$

где t_p — время до появления пика внутреннего трения. Оно однозначно определяется двумя постоянными распада K и n .

Поскольку формулы (1) и соответственно (3) выведены для режима вынужденных колебаний образцов, то возникает вопрос об их применимости для анализа фазового распада с помощью методики затухающих колебаний. В формулу (1) частота возмущающей нагрузки входит как $1/f$, что отвечает поведению твердого тела Максвелла, для которого уравнение вязкоупругости имеет вид [8,9]:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta}, \quad (4)$$

где G — нерелаксированный модуль упругости среды, γ и η — неупругая деформация и вязкость материала, отношение $\tau = \eta/G$ —

время релаксации напряжений по Максвеллу. Крутильный маятник, реологические свойства которого описываются моделью Максвелла (4), может совершать затухающие колебания [10]. Если пренебречь вкладом высших мод в затухание колебаний такого крутильного маятника, то угол его закручивания дается выражением

$$\varphi = a \{ 1 + b[\exp(-\beta t)] \sin(2\pi f t - \vartheta) \}.$$

Здесь a , b , ϑ — постоянные в данном опыте величины, β — коэффициент затухания колебаний. При достаточно малом уровне затухания $\beta \ll 1$ внутреннее трение характеризует отношение

$$2\pi Q^{-1} = \frac{1}{f\tau} = \frac{G}{f} \cdot \frac{1}{\eta}, \quad (5)$$

в котором f — собственная частота свободных колебаний маятника. По своей математической структуре выражения (1) и (5) эквивалентны. Поэтому формулу (1) можно использовать в режиме затухающих колебаний для анализа фазовых изменений (например, в сегнетокерамиках [11,12]), если распадающийся сплав формально рассматривать как среду Максвелла, обладающую вязкостью $\eta = kTV_0/ve^2\dot{\nu}$.

На рис. 1 показаны экспериментальные зависимости $Q^{-1}(t)$ для двух образцов НТ-50 при температурах их отжига 375°C (рис. 1, кривая 1) и 300°C (рис. 1, кривая 3). Первый образец (литой) диаметром 3 мм вырезался из исходного слитка. Второй образец (холоднодеформированный) получен волочением на 90% исходного слитка в проволоку диаметром 1.5 мм без предварительной и промежуточных термических обработок. Регистрацию внутреннего трения в этой проволоке осуществляли в режиме затухающих крутильных колебаний с максимальной амплитудой $\gamma_0 \leq 10^{-4}$ и частотой $f \approx 3$ Hz. На температурной оси точка $T = 300^\circ\text{C}$ расположена вблизи температуры пика $Q^{-1}(T)$ (рис. 2), образованного выделениями α -Ti в холоднодеформированном сплаве НТ-50 [2]. При измерениях холоднодеформированного образца вместо временного „скачка“ отчетливо регистрируется временной максимум внутреннего трения. Принимая во внимание формы экспериментальных кривых 1, 3 (рис. 1), представим вклад фазовых выделений $\Delta Q^{-1}(t)$ в

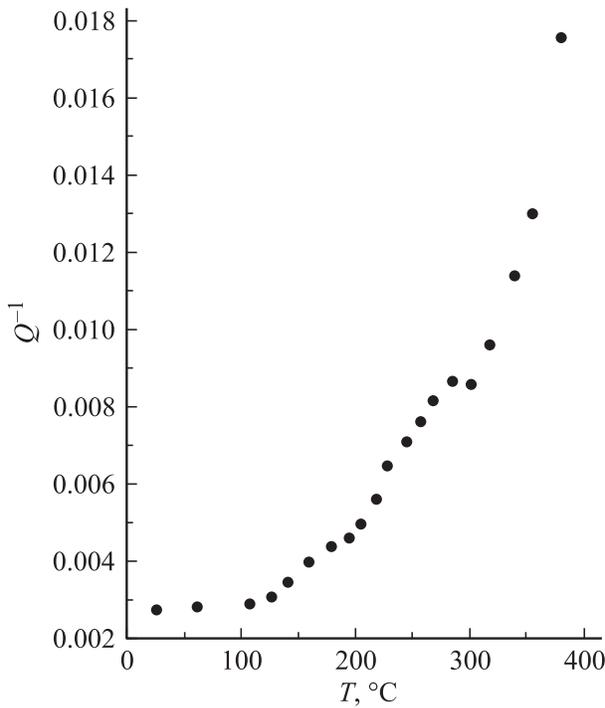


Рис. 2. Температурная зависимость внутреннего трения в холодноедеформированном сплаве НТ-50.

общее внутреннее трение $Q^{-1}(t)$ как сумму

$$\Delta Q^{-1}(t) = cK_1 \exp(-K_1 t) + cK_2 n t^{n-1} \exp(-K_2 t^n), \quad (6)$$

в которой монотонному уменьшению во времени и временному максимуму внутреннего трения отвечают первое и второе слагаемые соответственно.

В общем случае внутреннее трение не аддитивная величина. Сложение (6) внутреннего трения допустимо только для существенно меньших единицы значений внутреннего трения [8]. Оно означает, что два разных одностадийных процесса выделения α -Ti реализуются параллельно (одновременно). С помощью (6) отношение $\Delta Q^{-1}(t)/\Delta Q^{-1}(0)$

аппроксимируется трехпараметрической формой

$$\Delta Q^{-1}(t)/\Delta Q^{-1}(0) = \exp(-K_1 t) + (K_2/K_1) n t^{n-1} \exp(-K_2 t^n), \quad (7)$$

в которой три параметра распада K_1 , K_2 , n подлежат определению. Из перечисленных параметров знание n наиболее информативно, так как числовые значения n и соответствующие им механизмы распада протабулированы [7]. С учетом (7) временную зависимость внутреннего трения представим в виде

$$Q^{-1}(t) = Q_0^{-1}(t) + \Delta Q^{-1}(t) = Q_0^{-1}(t) + \Delta Q^{-1}(0) [\exp(-K_1 t) + (K_2/K_1) n t^{n-1} \exp(-K_2 t^n)], \quad (8)$$

где $Q_0^{-1}(t)$ — аналитически неопределенная фоновая компонента, которая изменяется со временем медленнее, чем второе слагаемое в последнем выражении. С течением времени фон $Q_0^{-1}(t)$ может меняться в силу различных причин, например упрочнения сплава продуктами распада по механизму Орована или развития небольшой микропластичности (безотносительно к фазовым изменениям) при амплитудной деформации $\gamma_0 \leq 10^{-4}$. В первом приближении примем, что величина фона неизменна во времени $Q_0^{-1}(t) = \text{const}$. Тогда из (8) Q_0^{-1} имеет смысл значения внутреннего трения при бесконечно большом времени ($t = \infty$) изотермической выдержки. Установить точные значения $Q^{-1}(\infty)$ по экспериментальным данным (рис. 1) не представляется возможным. С приемлемой точностью считаем, что регистрируемые процессы распада в основном завершаются при $t \geq 90$ min, когда в эксперименте достигаются минимальные значения $Q^{-1}(t)$, примерно равные Q_0^{-1} .

Значения Q_0^{-1} и других постоянных старения НТ-50, установленные по экспериментальным кривым распада $Q^{-1}(t)$, сведены в таблицу.

$T, ^\circ\text{C}$	$Q_0^{-1} \cdot 10^3$	$K_1 \cdot 10^2, 1/\text{min}$	$K_2, 1/(\text{min})^n$	n	t_p, min
300	4.85	4.10 ± 0.33	$(1.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$	4.4 ± 0.50	65
375	2.033	4.38 ± 0.17	$(6.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-9}$	2.6 ± 0.75	—

На рис. 1 сплошными линиями (кривые 2, 4) изображены результаты машинной обработки экспериментальных кривых 1 и 3 по формулам (7), (8). Из расчетных кривых 2 и 4 видно, что доминирующий в первые минуты процесс выделения α -Ti характеризуется кинетикой первого порядка. Затем при $t = 65 \text{ min}$ на кривой 4 (относящейся к холоднотемпературному образцу) дополнительно появляется временной пик внутреннего трения, для которого параметр $n = 4.4$ (см. таблицу). Применительно к литому образцу аппроксимирующая функция (8) не имеет экстремума.

Однако надежные значения параметров K и n кинетического уравнения Аврами с помощью математической модели (8) можно получить только тогда, когда экспериментальные данные достаточно точны, а уровень фона внутреннего трения Q_0^{-1} практически не меняется в течение всей процедуры наблюдения фазового распада. Тем не менее термофлуктуационный механизм внутреннего трения [5] в совокупности с кинетическим подходом Аврами [7] позволяют объяснить „скачки“ (рис. 1, кривая 1) и пики (рис. 1, кривая 3) на временных зависимостях внутреннего трения в НТ-50 выпадением в одну стадию α -Ti при отсутствии неравновесных α' -, α'' -, ω -фаз.

Список литературы

- [1] Chernyj O.V., Tikhinskij G.F., Storozhilov G.E. et al. // Supercond. Sci. Technol. 1991. N 4. P. 318–323.
- [2] Шаповал Б.И., Тихинский Г.Ф., Сомов А.И. и др. // ВАНТ. Серия: Общая и ядерная физика. 1980. В. 3 (13). С. 6–9.
- [3] Фаст Дж.Д. Взаимодействие металлов с газами. М.: Металлургия, 1976. С. 262–265.
- [4] Багарацкий Ю.А., Носова Г.И., Тягунова Т.В. // ДАН СССР. 1958. Т. 122. № 4. С. 593–599.
- [5] Белко В.Н., Даринский Б.М., Постников В.С., Шаршаков И.М. // ФХОМ. 1969. № 2. С. 131–137.
- [6] Cahh R.W. // Acta Met. 1059. V. 7. N 1. P. 18–28.
- [7] Физическое металловедение. Фазовые превращения / Под ред. Р.У. Кана. М.: Мир, 1968. В. 2. С. 270–278.
- [8] Шестопал В.О. Реологические свойства чистых металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1978. С. 91–92.
- [9] Новиков В.В., Войцеховский К.В. // ЖЭТФ. 2002. Т. 122. В. 3 (9). С. 538–548.

- [10] *Постников В.С.* Внутреннее трение в металлах. М.: Металлургия, 1974. 330 с.
- [11] *Гриднев С.А., Даринский Б.М., Постников В.С.* // Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1969. Т. 33. С. 1187–1194.
- [12] *Гриднев С.А., Павлов В.С., Постников В.С., Турков С.К.* // Аналитические возможности метода внутреннего трения. М.: Наука, 1973. С. 108–121.