

АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ

На правах рукопису

ШЕВЧЕНКО Ольга Михайлівна

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ТА МАРТЕНСИТНОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ  
В СПЛАВАХ СИСТЕМИ Fe-Ni-Co-Ti

Спеціальність 01.04.07 - Фізика твердого тіла

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т  
дисертації на здобуття вченого ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Київ - 1994

АВ 29.96.0  
Робота виконана в Інституті металознавства АН України.

Науковим керівник: доктор фізико-математичних наук,  
професор КОКОРІН В.В.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,  
професор НІКОЛІН Б.І.

доктор технічних наук,  
професор ГОРБАЧ В.Г.

Ведуча організація: УкрНІІ Спецсталь, г. Запоріжжя

Захист дисертації відбудеться *"4 - квітня"* 1984 року о  
годині на засіданні спеціалізованої ради КДІБ.37.01 при Інституті  
металознавства АН України (252142, г. Київ, пр. Бернадського, 36).

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці ІМФ АН України.  
Автореферат розісланий *"4 - березня"* 1984 року.

Вчений секретар  
спеціалізованої ради,  
д. ф.-м.н.

О.П.Федоров

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00810511 (G)

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

### Актуальність роботи.

Вивчення природи та закономірностей перетворень, що проходять при нагріванні та охолодженні, є необхідною передмовою розробки нових технологічних процесів, які дозволяють використовувати внутрішні резерви металічних матеріалів, що закладені в них легуванням. Дослідження оборотності мартенситних перетворень і термомпружної рівноваги фаз в різних матеріалах набули великого поширення у зв'язку з практичним значенням явищ надпружності та ефекту пам'яті форми. Вивчення термомпружних мартенситних перетворень в сплавах Fe-Ni-Co-Ti, що розпадається, займає важливе місце у цій проблемі, оскільки сплави даного типу мають ряд переваг перед відомими матеріалами на основі міді та нікеліда титана, зокрема більш високим рівнем реверсійних напружень і міцності, більш технологічні, тому здатні з часом замінити дорогі та дефіцитні матеріали з пам'яттю форми, що зараз використовуються.

Однак, незважаючи на ряд теоретичних та експериментальних робіт, умови реалізації термомпружного перетворення в сплавах Fe-Ni-Co-Ti вивчені недостатньо. Не виявлені до кінця зв'язки між структурою мартенсита і параметрами мартенситного перетворення. Актуально як в науковому, так і в практичному відношенні вивчення властивостей, обумовлених термомпружним мартенситним перетворенням, таких як пам'ять форми і надпружність. Дослідження в цьому напрямку дають можливість розкрити фундаментальні основи фізичних процесів, що проходять при мартенситних перетвореннях, сприяють розвитку теорії фазових переходів і розширюють коло уявлень про природу явищ, що спостерігаються в твердих тілах.

Виходячи з вищезгаданого методу роботи є установлення основних закономірностей структуроутворення в сплавах Fe-Ni-Co-Ti і взаємозв'язку структури та властивостей.

Згідно з цим в роботі були поставлені такі задачі :

- дослідження структури сплавів Fe-Ni-Co-Ti за різних способів їх одержання та режимів термообробки, а також її впливу на характеристики  $\gamma \rightleftharpoons \alpha$  перетворення;
- встановлення об'ємного ефекта мартенситного перетворення в сплавах на Fe-Ni основі та вивчення впливу різниці об'ємів фаз на особливості  $\gamma \rightleftharpoons \alpha$  перетворення;
- вивчення впливу високого тиску на мартенситні перетворення в сплавах з різним об'ємним ефектом;
- дослідження кристалічної структури мартенсита в сплавах з

різним гістерезисом  $\gamma \rightleftharpoons \alpha$  перетворення та закономірностей її зміни;  
- вивчення фізичних властивостей, обумовлених термопружним мартенситним перетворенням в сплавах Fe-Ni-Co-Ti, таких як пам'ять форми, надпружність та ін.

#### Наукова новизна.

1. Експериментально визначена тетрагональність мартенсита в сплавах різного складу за різного ступеню їх старіння. В роботі вперше з використанням методів низькотемпературної рентгенографії показано, що мартенсит сплавів Fe-Ni-Co-Ti з вузьким гістерезисом  $\gamma - \alpha$  перетворення має рекордно високу тетрагональність. Встановлена залежність гістерезиса перетворення від ступеню тетрагональності мартенсита, приведені її теоретичне обґрунтування. Виявлений зв'язок морфологічних особливостей кристалів мартенсита з гістерезисом мартенситного перетворення.

2. Вперше виміряні об'ємні ефекти мартенситного перетворення в сплавах Fe-Ni-Co-Ti. Визначено, що об'ємний ефект  $\gamma - \alpha$  перетворення не впливає на його гістерезис.

3. Досліджений вплив високого тиску на мартенситне перетворення в сплавах з різними об'ємними змінами. Показано, що найбільш слабка залежність  $M_H(p)$  спостерігається в сплавах з мінімальним об'ємним ефектом перетворення.

4. Досліджене утворення та зникнення мартенсита у полі напруження в інтервалі від температури вище  $M_H$  до 77К. Одержані криві навантаження та розвантаження є свідомством здатності сплавів Fe-Ni-Co-Ti з вузьким гістерезисом накопичувати значні оборотні деформації.

5. Вивчені зміни структури сплавів Fe-Ni-Co-Ti в процесі їх одержання та термообробки, дані рекомендації по вибору режимів термообробки з метою отримання оптимальної структури і властивостей.

#### Практична цінність.

Проведені в роботі дослідження структурного стану та особливостей, якими супроводжується мартенситний перехід в сплавах Fe-Ni-Co-Ti, важливі для розуміння механізму  $\gamma - \alpha$  перетворення, взаємозв'язку характеристик останнього з структурою та поглиблюють уявлення про природу термопружності в сплавах цього класу.

Експериментально одержані значення ступенів тетрагональності мартенсита в сплавах Fe-Ni-Co-Ti та збільшення  $c/a$  із зменшенням гістерезису мартенситного перетворення підтверджують загальні теоретичні положення про тетрагональне викривлення кристалічної решітки мартенсита в неоднорідних твердих розчинах як основному факторі, що

визначає його термспружність.

Проведені дослідження характеристик термспружного  $\gamma - \alpha$  перетворення в сплавах системи Fe-Ni-Co-Ti різного складу дозволять розробити нові сплави з потрібними параметрами. Вивчені процеси структуроутворення в них дають можливість вдосконалити технологію їх одержання та термообробки і, таким чином, поліпшити властивості.

На захист виносяться такі положення:

1. Мінімальному гістерезису термспружного мартенситного перетворення в сплавах Fe-Ni-Co-Ti відповідає максимальний ступінь тетрагональності мартенсита.

2. Сплави Fe-Ni-Co-Ti з вузьким гістерезисом  $\gamma - \alpha$  перетворення 60-20K мають рекордно виску для матеріалів на основі заліза тетрагональність мартенсита  $c/a=1,15-1,19$ .

3. Об'ємний ефект мартенситного перетворення в сплавах Fe-Ni-Co-Ti складає 0,4-2,1% в залежності від складу та термообробки і не впливає на гістерезис перетворення в дослідних сплавах.

Апробація роботи.

Матеріали дисертації докладалися на: XIII Республіканському семінарі "Вплив високого тиску на речовину" (Бердянськ, 1989); IV Всесоюзному симпозиумі "Сталі та сплави криогенної техніки" (Батумі, 1990); Всесоюзній конференції "Прикладна рентгенографія металів" (Ленінград, 1990); I European Powder Diffraction Conference (Мюнхен, 1990); Всесоюзній конференції по мартенситним перетворенням в твердому тілі (Косів, 1991); II European Powder Diffraction Conference (Твенте, Голандія, 1992).

Публікації.

За темою дисертації опубліковано 13 робіт, список яких приведений в кінці автореферата.

Структура і об'єм роботи.

Дисертація складається з вступу, п'яти глав, основних висновків та списку цитованої літератури. Робота викладена на 145 сторінках, з 40 малюнками, 7 таблицями і списком літератури з 101 найменування включно.

#### ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність роботи, викладені цілі досліджень, новизна роботи, її наукова та практична цінність, приводяться основні положення, винесені на захист.

В першій главі даний опис експериментального і теоретичного вивчення мартенситних перетворень в сплавах заліза, їх механізма,

кінетики, а також закономірностей зміни структури мартенсита. Викладені результати експериментальних досліджень зовнішнього впливу та стану аустеніта на параметри мартенситного перетворення. Розглянуті оборотні мартенситні перетворення в сплавах на основі Fe та ефект пам'яті форми в них. Особлива увага приділена обговоренню робіт, присвячених вивченню термопружного мартенситного перетворення в сплавах Fe-Ni-Co-Ti.

З аналізу літературних даних виходить, що особливості мартенситних перетворень в сплавах заліза вивчені досить повно. Однак це відноситься в основному до однорідних твердих розчинів. Що стосується протікання мартенситних перетворень в концентраційно неоднорідних розчинах, то дослідження в цьому напрямку дещо ще не дають повної фізичної картини всіх аспектів таких перетворень.

Особливо цікавий випадок впливу на мартенситне перетворення дисперсних частинок фаз виділення, які мають когерентні границі з оточуючою їх матрицею. При  $\gamma \rightarrow \alpha$  перетворенні ці частинки переходять в мартенсит та, при умові збереження когерентності з мартенситом, спричиняють тетрагональне викривлення його решітки. Тетрагональність мартенсита, у свою чергу, забезпечує збереження когерентності границь аустеніт-мартенсит та прояв в сплавах заліза рис термопружного мартенситного перетворення.

Основним для термопружних  $\gamma \rightleftharpoons \alpha$  перетворень є наявність та збереження нерелаксованих пружних напруг. Про умови виникнення термопружності в сплавах заліза дослідники висловлюють різні погляди. Але питання, що стосуються структури термопружного мартенсита в сплавах Fe-Ni-Co-Ti та її зв'язку з характеристиками мартенситного перетворення, багато в чому лишаються неясними.

У другій главі описані способи одержання зразків та режими термообробок, а також апаратура і методики, що використовувались при проведенні досліджень.

Основними вимогами до вибору сплавів для досліджень були забезпечення інварного складу та можливості старіння в аустенітному стані, що дозволяло реалізувати в них термопружне мартенситне перетворення. Порівняльні дослідження проводились також на подвійних Fe-Ni та потрійних Fe-Ni-Co сплавах без титану. Дослідні сплави одержували різними способами: плавленням в індукційній печі відкритим способом і в атмосфері очищеного аргону; з порошку, отриманого розпиленням; та у вигляді монокристалів, що були вирошені по методу Бриджмена. Злитки після гомогенізації протягом 5-10 годин

при температурах 1223-1373К відковували чи прокатували в прутки. Для одержання зразків сплавів Fe-Ni-Co-Ti методом порошкової металургії були відпрацьовані декілька технологічних варіантів: екструзія заздалегідь спресованих та спечених в вакуумі заготовок, спікання пропусканням електричного струму і спікання вільною насипкою в вакуумі. Прутки після ковки (прокатки) та екструзії піддавали гомогенізуючому відпалу в вакуумі при  $T=1423\text{K}$  10+20 годин в наступною закалкою у воді, після чого вони знаходилися в аустенітному стані ( $n_v=2200+2700$  МПа). З прутків виготовляли зразки для досліджень, які потім старили в соляній ванні при  $T = 873-973\text{K}$  з витримками від кількох хвилин до декількох годин.

Особливості протікання  $\gamma - \alpha$  перетворення досліджували за допомогою методик вимірів температурних залежностей низькопольової магнітної сприйнятливості та видовження в області температур 77 - 650 К. Вплив всестороннього тиску в інтервалі до 1,2 ГПа на температуру мартенітного перетворення вивчали в автономній камері високого тиску. Для дослідження ефектів пам'яті форми та надпружності застосовували метод, що дозволяв вимірювати величину прогину  $\delta(T)$  зразків у вигляді тонкої пластини  $0,3 \times 1,5 \times 35$  мм в процесі охолодження і нагрівання, які були навантажені за схемою трьохточкового вигину. Для дослідження структурного стану застосовувались рентгенівський дифракційний метод та електронна мікроскопія тонких фольг на мікроскопі JEM - 100SX з прискорюючою напругою 100 кв. Дифрактометрію зразків проводили в Fe випромінюванні з використанням рентгенівської низькотемпературної камери URNT-180, швидкість обертання зразка при в'язці складала 50 + 80 об/хв, швидкість руху лічильника - 1/4 град/хв.

Презеіане визначення періоду решітки аустеніта проводилось по всіх лініях, що спостерігались, методом екстраполяції. За екстраполяційну була прийнята функція Нельсона та Райлі. Неточність установки нульового положення лічильника усувалася шляхом в'язки Fe еталона при різних температурах та введення відповідних поправок. Для урахування інерції приладу кожному ліній знімали двічі за прямим та зворотним рухом лічильника, результати усереднювались.

При встановленні параметрів решітки мартеніта задача ускладнювалась у зв'язку з необхідністю визначити два періоди  $a$  і  $c$ . Метод екстраполяції в даному випадку був незастосовний з-за малої кількості ліній. Для підвищення точності обчислень був прийнятий метод послідовних наближень, який складався в тому, що спочатку по

першим лініям (IIO) визначали параметри решітки та значення  $c/a$ ; а потім, за допомогою цього відношення, по рефlekсам з більшими індексами (2II) уточнювались значення параметрів.

Зміни структури при нагріванні досліджували за допомогою високотемпературного оптичного мікроскопу ІМаш-20-78, а також із залученням термічного аналізу на устаткуваннях ВДА-3 и ДА-7. Появу мартенситного рельєфу на полірованій поверхні шліфів при охолодженні спостерігали в оптичному мікроскопі Neophot-2 з низькотемпературною приставкою. Стан зломів та поверхні шліфів вивчався за допомогою растрового мікроаналізатора SuperProbe-733 та Оже-спектрометра JAMP-108 з використанням спеціально вмонтованої приставки для руйнування зразків в вакуумі. Для визначення розподілу легуючих елементів застосовувалось сканування електронним зондом по лінії з записом інтенсивностей характеристичного випромінювання елементів.

Третя глава присвячена питанням структуроутворення в процесі одержання і термообробки сплавів Fe-Ni-Co-Ti. Досліджена структура лиття полі- та монокристалічних сплавів, а також порошкових, що отримані розпиленням. Вивчався вплив режимів гомогенізації і закалки (спікання для порошоків) на структуру лиття після деформації. Були досліджені процеси старіння в залежності від вихідного стану аустеніта та формування структури мартенсита. В цій же главі приведені властивості монокристалів та одержання шляхом підбору режимів старіння нульового КТР в області низьких температур у сплаві з вузьким гістерезисом і малим об'ємним ефектом перетворення.

Дослідні сплави з-за великого вмісту Ti (>6%) відрізняються підвищеною схильністю до дендритної ліквідації в литому стані. Ступінь ліквідаційної неоднорідності визначається розмірами дендритів, які, в свою чергу, залежать від швидкості кристалізації.

З-за даної обставини монокристали Fe-Ni-Co-Ti сплавів виявляються гетерогенними, однак границі зерен в литому стані в них відсутні, та осі дендритів мають один напрямок. Коефіцієнт ліквідації титану, визначений за допомогою мікроаналізатора, складає в них 2,2.

Настільки високі концентраційні градієнти у дендритній ячійці приводять до виникнення напружень, які знімаються дислокаціями (домішковий механізм виникнення дислокацій Тіллера). Тому в результаті закалки з  $T = 1423$  K та старіння при  $T = 823$  K в монокристалах з'являються зерна, що повторюють форму і розміри дендритних ячійок. Після відпаду в вакуумі при  $T = 1423$  K протягом 20 годин з наступною закалкою та старінням їх структура вже нічим не відрізнялась від по-

лікрystalічних сплавів.

Таким чином, в одержаних методом вирощування монокристалів сплавах Fe-Ni-Co-Ti з-за властивої їм сильної ликваційної неоднорідності та великої схильності до рекристалізації при термообробці не вдалося реалізувати переваги монокристалічних матеріалів з пам'яттю форми.

З метою уточнення температур закалки та гомогенізуючого відпалу було проведене дослідження зміни величини зерна в процесі нагрівання деформованих сплавів Fe-Ni-Co-Ti. При швидкому нагріві, починаючи з температури 1273 К, відбувався різкий ріст зерна, та в декотрих місцях спостерігалось оплавлення границь крупних зерен. Після досягнення  $T = 1473\text{K}$  границі збільшених зерен повністю розплавилися, та з'явилися також в них рідкі прошарки по границям більш мілких зерен, в результаті чого зразок зруйнувався.

Якісний аналіз поверхні шліфа та розплавлених ділянок злому, показав відсутність в них домішок у межах чутливості метода. Різниця у складі зерен, їх границь та розпавленого матеріала зв'язана, в основному, з вмістом Ti.

Недосконалість решітки кристалізаційного походження мають велику термічну стабільність, тому що за рахунок сегрегації легуючого компонента на дислокаціях відбувається їх "застопорювання", і в результаті в таких закріплених дислокаціях формуються при рекристалізації литих та деформованих сплавів збагачені титаном границі зерен, що і пояснює їх першочергове розпавлення. Тому при виборі температури гомогенізації, особливо початкового її етапу, треба не допускати появи рідкої фази. Для дослідних сплавів така температура визначена експериментально і складає  $T \sim 1273\text{K}$ . Якщо при нагріванні деформованого сплава у високотемпературному мікроскопі робили витримку при  $T = 1223\text{K}$  на протязі години, то оплавлення границь зерен починалось з  $T = 1473\text{K}$ . Термічний аналіз монокристалів і деформованих сплавів також показав, що чим більш хімічно однорідним є сплав, тим вище температура солідус, та більш вузький інтервал його плавлення.

Заготовки та зразки для досліджень сплавів Fe-Ni-Co-Ti були одержані також методом порошкової металургії з розпиленого порошка у компактному і пористому вигляді. Для одержання компактного матеріалу застосовувалось екструзування при  $T = 1423\text{K}$  попередньо спресованих та спечених у вакуумі при  $T = 1453\text{K}$  заготовок. В цьому випадку порошок не розділявся по формі і розмірам частинок. В результаті структура

вийшла дрібною та різнозернистою (розмір зерна визначався розмірами частинок порошка). Тому порошкові сплави Fe-Ni-Co-Ti, отримані таким способом, мали менший ступінь та більш розтягнутий інтервал мартенситного перетворення, ніж литі сплави того ж складу.

Для одержання пористого матеріалу був взятий сферичний порошок з максимальним розміром частинок 200 + 250 мкм. Були спробовані два варіанти спікання: пропусканням електричного струму та спікання вільною насипкою у вакуумованій кварцевій ампулі.

У першому випадку більшість частинок порошка зберегла свою форму та границі, відбулася невелика усадка за рахунок того, що декотрі частинки затікли в порожнини між іншими, і в частинках порошка збереглась дендритна структура, близька до вихідної. За другим варіантом задовільне спікання проходило при  $T = 1523 + 1573\text{K}$  протягом 2 годин. Але при цих температурах в місцях контакту, на стиках частинок порошку та подекуди в них самих з'явилися рідкі прошарки, що проявляються в структурі після охолодження у вигляді плям підвищеного травлення, в яких розташовані білі плямки метастабільної евтектики, що утворена  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  з насиченим твердим розчином Ti. З метою не допустити появи рідкої фази та пов'язаної з нею ликвіаційної неоднорідності використовувались такі варіанти активації спікання, як циклічне та спікання з поступовим під'яомом температури, що дали позитивні результати.

Таким чином, внаслідок проведених досліджень методом порошкової металургії одержані пористі сплави Fe-Ni-Co-Ti з термопружним мартенситним перетворенням, та відпрацьована технологія їх одержання. Пористі матеріали з ефектом пам'яті форми, основою якого є термопружне мартенситне перетворення, можуть бути перспективними з точки зору їх практичного застосування. Як передбачається, в них має бути більш високий рівень відновлюваної деформації завдяки тому, що окремим фрагментам буде забезпечена більш повна можливість міняти форму при наявності пор.

В процесі відпуску аустеніта сплавів Fe-Ni-Co-Ti відбувається безперервний розпад пересиченого твердого розчину, що супроводжується виділенням однорідно розподілених по об'єму, когерентних з оточуючою матрицею частинок  $\gamma'$ -фази сферичної форми (структура типу  $\text{Li}_2 - \text{Ni}_3\text{Ti}$ ). Крім того, в даних сплавах має місце також і переривчастий розпад, який починається на границях зерен та розвивається від них у вигляді відокремлених колоній. Безперервний розпад по температурі відбувається перед переривчастим, а у певній.

більш високі області температур і тої, і другий механізми розпаду можуть співіснувати одночасно. Зародками переривчастого розпаду є сферичні частинки  $\gamma'$ -фази, які виділяються в процесі безперервного розпаду поблизу границь зерен, що добре помітно при з'явці колоній в темному полі. Ріст частинок контролюється граничною дифузією, внаслідок чого вони набувають форми стержнів. На значному відрізку границі одночасно виникає багато стержнів  $\gamma'$ -фази, що ростуть перпендикулярно їй. В процесі розпаду поверхня границі збільшується, що приводить до появи нових стержнів, тому колонії  $\gamma'$ -фази відзначаються непаралельним, віялоподібним розташуванням частинок. Таким чином, колонії переривчастого розпаду складаються з стержнів  $\gamma'$ -фази та аустеніта, з'єднаного  $M_2$  та  $M_1$ . Розвиток переривчастого розпаду суттєво скорочується при зменшенні ступеню вихідної хімічної неоднорідності, обумовленої дендритною ликвідацією.

В процесі старіння змінюється не тільки структура, але й фізичні властивості сплавів. Із збільшенням часу старіння за рахунок з'єднання аустеніта  $M_1$  і  $M_2$  відбувається зниження точки Кюрі, зростання характеристичних температур мартенситного перетворення, підвищується ступінь перетворення (кількість мартенсита), а також змінюється характер температурних залежностей відносного видовження зразків. Так, у зістареному сплаві H27K23T6, де при охолодженні в широкому температурному інтервалі протікає термопружне мартенситне перетворення з вузьким гістерезисом, змінюючи час старіння, був одержаний цікавий ефект. Оскільки мартенсит має питомий об'єм більший, ніж аустеніт, розміри зразка будуть залежати від кількості мартенсита, що міститься в ньому при даній температурі. Та завдяки невеликому об'ємному ефекту ( $\sim 1\%$ ) мартенситного перетворення в ферромагнітному аустеніті, при досягненні відповідного значення  $\sigma_m/\sigma_I$  ( $\sigma_m$  - кількість мартенсита,  $\sigma_I$  - температура) можна добитися в інтервалі перетворення компенсації температурного стиснення (розширення) зразка за рахунок відповідної зміни кількості мартенсита, що й спостерігалось при малому часі старіння. В результаті в області низьких температур завдяки термопружному мартенситному перетворенню з вузьким гістерезисом було одержане нульове значення КТР. Із збільшенням часу старіння відбувається зростання частинок  $\gamma'$ -фази та подальше підвищення  $M_N$ . При цьому також підвищується кількість утвореного мартенсита, і збільшення об'єму при мартенситному перетворенні перевищує його зменшення в процесі температурного стиснення зразка. Подальше зростання частинок  $\gamma'$ -фази приводить до

порушення їх когерентності з матрицею та, відповідно, до збільшення гістерезису перетворення.

Таким чином, старіння аустеніта в сплавах Fe-Ni-Co-Ti проходить по безперервному та переривчастому механізму, доля яких залежить від ступеня вихідної хімічної неоднорідності сплава. Безперервний розпад твердого розчину з виділенням когерентних з оточуючою матрицею частинок  $\gamma'$ -фази обумовлює протікання термопружного мартенситного перетворення. Дисперсні частинки, виділені в аустеніті, зберігають когерентність і з решіткою мартенсита, що приводить до її тетрагональності, завдяки чому полегшується когерентне спряження решіток мартенсита та аустеніта, і знижується рівень напруження між ними. Крім того, в процесі старіння відбувається зміцнення аустеніта, що утруднює релаксацію напружень, які виникають при наступному мартенситному перетворенні. Цим досягаються основні умови термопружності мартенсита в сплавах Fe-Ni-Co-Ti.

Кристали термопружного мартенсита в даному випадку являють собою тонкі пластини з прямолінійними гранями, що створюють чіткий рельєф, і довжина яких, як правило, порівняна з розміром зерна аустеніта. Морфологічні особливості тонкопластинкового мартенсита є свідомством високої рухомості його границь, та того, що в процесі росту пластин не відбувається релаксації напружень, які виникають при спряженні решіток аустеніта і мартенсита. У межах мартенситного кристалу релаксація здійснюється шляхом внутрішнього двійникування, а в масштабі аустенітного зерна - за рахунок енергетично вигідних шляхів розповсюдження кристалів (створення паралельних пластин, заломлення на границях двійників відпаду в аустеніті). Характерною рисою мартенситного рельєфа є також наявність взаємних "вторгнень" кристалів та їх перетинів.

В сплавах з різним гістерезисом термопружного мартенситного перетворення при зруженні гістерезису зменшується товщина пластин мартенсита. Крім того, в сплавах з вузьким гістерезисом знижується висота мартенситного рельєфа, що за приблизно однакових об'ємних змін в ході перетворення свідчить про меншу деформацію форми. Таким чином, в морфології мартенсита даного типу сплавів виявляються характерні конфігурації розташування мартенситних кристалів, що забезпечують зниження пружної енергії.

В четвертій главі приводяться результати експериментального вивчення кристалічної структури мартенсита, взаємозв'язку ступеня тетрагональності решітки мартенсита та гістерезиса термопружного

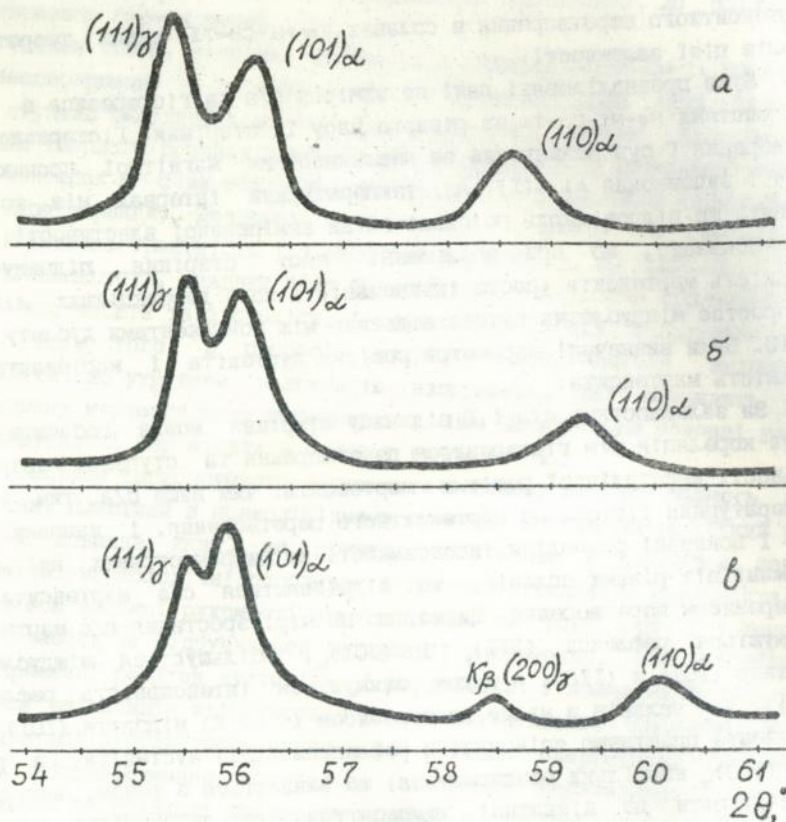
мартенситного перетворення в сплавах Fe-Ni-Co-Ti, даний теоретичний аналіз цієї залежності.

Були проаналізовані дані по вимірам с/а та гістерезиса в сплавах системи Fe-Ni-Co-Ti за різного часу їх старіння. Гістерезис перетворення  $\Gamma$  був визначений за залежностями магнітної проникності  $\mu(T)$  і видовження  $\Delta l/l(T)$ , як температурний інтервал між точками кривих, що відповідають половині зміни вимірюваної властивості.

Показано, що при збільшенні часу старіння підвищується кількість мартенсита (росте інтенсивність його дифракційних ліній), та зростає міждублетна кутова відстань між компонентами дублету IOI і IIO. Були визначені параметри решітки аустеніта і мартенсита та кількість мартенсита.

За залежностями с/а і  $\Gamma$  від часу старіння можна побачити, що існує кореляція між гістерезисом перетворення та ступенем тетрагональності кристалічної решітки мартенсита: чим вище с/а, тим менше температурний гістерезис мартенситного перетворення, і навпаки. На мал. 1 показані розподіли інтенсивності на дифрактограмах, які були одержані від різних сплавів, що відрізняються с/а мартенсита та гістерезисом перетворення. Видно, що по мірі зростання с/а мартенсита зближуються рефлекси  $(III)_\gamma$  і  $(IOI)_\alpha$ , збільшується міждублетна відстань  $(IOI)$  і  $(IIO)$ , а також знижується інтенсивність рефлекса  $(IIO)_\alpha$ . Для сплавів з малим гістерезисом ( $\sim 50$  K) відбиття  $(IOI)$  від мартенсита практично співпадає з рефлексом  $(III)$  аустеніта, а рефлекс  $(IIO)_\alpha$  настільки розширюється, що зливається з фоном. Якщо зразок відітріти до кімнатної температури, то дифракційна картина повертається до вихідної.

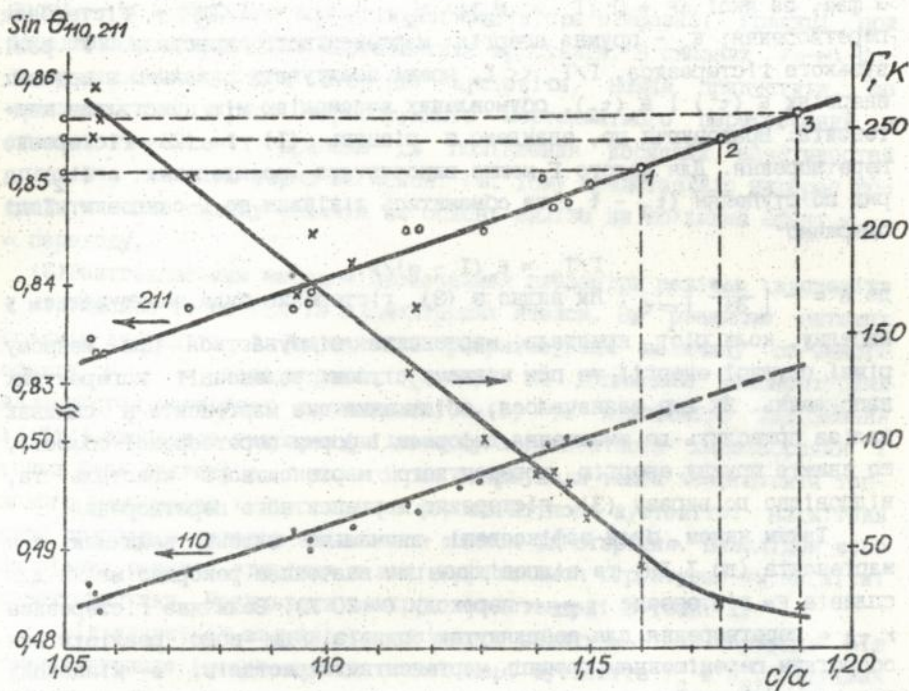
Встановити с/а решітки мартенсита у випадку, коли немає можливості виміряти кутовий інтервал між компонентами дублету  $IIO_\alpha$  можна, визначивши положення компонента дублету  $(2II)_\alpha$ , лінія  $(II2)_\alpha$  в даному разі також не спостерігається з-за значного розширення та меншої інтенсивності. На мал. 2 представлені встановлені експериментально значення  $\sin \theta_{211}$  і  $\sin \theta_{110}$  та відповідні до них величини с/а. Як видно, точки з декотрим розкидом розташовані близько до прямих. Залежність  $\sin \theta_{211}$  від с/а може бути використана для визначення ступеню тетрагональності по положенню однієї лінії  $2II$ , що присутня на дифрактограмах. Були установлені кути відбиття лінії  $2II$  для трьох сплавів з вузьким гістерезисом  $\gamma \rightarrow \alpha$  перетворення, значення  $\sin \theta$  відкладені по осі ординат, та визначені відповідні величини с/а (показано пунктиром). Встановлено, що с/а для цих сплавів має



Мал. 1. Розподіл інтенсивності розсіяння в сплавах з різним гістерезисом перетворення:  
 а - Ni2K45I8 (старіння - 923К, 2 хв; доля мартенсита  $\alpha=70\%$ ,  $\Gamma=225\text{К}$ ,  $c/a=1,074$ );  
 б - Ni8K36I8 (923К, 1 хв;  $\alpha=74\%$ ,  $\Gamma=120\text{К}$ ,  $c/a=1,115$ );  
 в - Ni20K31I8 (923К 10 хв;  $\alpha=82\%$ ,  $\Gamma=65\text{К}$ ,  $c/a=1,15$ ).

значення 1,16; 1,175; 1,19; а гістерезис перетворення в них відповідно складає ~ 40, 25 + 30, 20К. На мал. 2 також представлена залежність гістерезиса від  $c/a$ . Видно, що в межах  $1,05 < c/a < 1,15$  гістерезис мартенситного перетворення лінійно зменшується із зростанням тетрагональності решітки мартенсита. Рекордно високим значенням  $c/a$  мартенсита ( $> 1,15$ ) відповідає гістерезис перетворення  $\Gamma < 50$  К.

Когерентні напруження, пов'язані з окремим кристалом мартенси-



Мал. 2. Залежність кутового положення рефлексів  $110_{\alpha}$ ,  $211_{\alpha}$  та гістерезиса перетворення  $\Gamma$  від ступеню тетрагональності мартенсита:

- 1 - H28K23T7 (923 K, 30 хв;  $c/a = 1,16 \pm 0,01$ );
- 2 - H30K19T6 (973 K, 30 хв;  $c/a = 1,175 \pm 0,01$ );
- 3 - H19K35T9 (923 K, 7 хв;  $c/a = 1,19 \pm 0,01$ ).

та, зменшуються з-за неминучих процесів релаксації. Тому зменшення розмірів мартенситних кристалів починається не відразу на початку нагрівання, а по досягненні більш високої температури. Умови термопружної рівноваги фаз для нагріву та охолодження будуть дещо відрізнятися

$$\Delta F(t_1) - E_m - E_1(t_1) = 0, \quad (1)$$

$$\Delta F(t_2) - \alpha E_m - E_1(t_2) = 0, \quad (2)$$

де рівняння (1) виконується для росту мартенситних кристалів, а (2), відповідно, для їх зменшення;  $\alpha$  - коефіцієнт, що визначає ступінь релаксації когерентних напружень, і який залежить від характеристик міцності матеріала ( $\alpha < 1$ );  $t = T/T_0$ ,  $T_0$  - температура рівноваги  $\gamma$  і

$\alpha$  фаз, за якої  $\Delta F = 0$  ( $T_0 > M_H$ );  $t_2 - t_1 = \Gamma/T_0$  - гістерезис перетворення;  $\epsilon_m$  - пружна енергія мартенситного кристала. У разі вузького гістерезиса,  $\Gamma/T_0 \ll 1$ , можна знехтувати різницею в пружних енергіях  $\epsilon_1(t_1)$  і  $\epsilon_1(t_2)$ , обумовлених взаємодією між кристалами мартенсита. Враховуючи це, знайдемо з рівнянь (1) і (2) гістерезис перетворення. Для малого  $\Gamma$  можна використати розкладення  $\Delta F(t_2)$  в ряд по ступеням  $(t_2 - t_1)$  та обмежитись лінійним по  $\Gamma$  складовим. Тоді одержимо

$$\Gamma/T_0 = \epsilon_m(I - \alpha)/A, \quad (3)$$

де  $A = - \left( \frac{\partial \Delta F}{\partial t} \right)_{t=t_1}$ . Як видно з (3), гістерезис буде зменшуватись у випадку, коли ріст кристала мартенсита відбувається при меншому рівні пружної енергії та при меншому ступені релаксації когерентних напружень. Як вже зазначалося, збільшення с/а мартенсита в сплавах заліза приводить до зменшення деформації форми перетвореної області, що знижує пружну енергію когерентного мартенситного кристала та, відповідно до виразу (3), гістерезис мартенситного перетворення.

Таким чином, були зафіксовані аномально високі величини с/а мартенсита (до 1,19) та відповідний цим значенням рекордно малий для сплавів Fe гістерезис  $\gamma \rightleftharpoons \alpha$  переходу ( $\sim 20$  K). Величина гістерезиса  $\gamma \rightleftharpoons \alpha$  перетворення для розглянутих сплавів, де воно реалізується оборотним переміщенням границь мартенситних кристалів, в кінцевому підсумку визначається ступенем релаксації когерентних напружень на міжфазних границях.

У п'ятій главі описане вивчення змін об'єма при мартенситному перетворенні в сплавах на основі заліза, впливу високого тиску на перетворення при різних об'ємних ефектах останнього. Досліджено явище надпружності в сплавах Fe-Ni-Co-Ti.

Одним із суттєвих параметрів, що впливають на характеристики мартенситних перетворень в сплавах, є різниця об'ємів високо- та низькотемпературної фаз. Зокрема, в сплавах з термопружним мартенситним перетворенням відносна зміна  $\Delta V/V$  значно менше у порівнянні зі сплавами, де перетворення не є оборотним, наприклад, в подвійних сплавах Fe-Ni. Одязк слід зазначити, що малість  $\Delta V/V$  не обов'язково приводить до того, що мартенситний перехід стає термопружним. Так, в сплавах Fe-Ni-Co, незважаючи на невелике значення  $\Delta V/V$ ,  $\gamma - \alpha$  перетворення проходить так, як і в Fe-Ni. Для того, щоб в сплавах на залізонікелевій основі воно стало термопружним, треба створити додаткові умови - перед усім, високу тетрагональність кристалічної решітки мартенсита с/а  $> 1,05$ . Крім того, потрібна висока межа плин-

ності  $\gamma$ - і  $\alpha$ -фаз, щоб зберегти когерентність міжфазної границі при зародженні та зростанні мартенситних кристалів. В сплавах Fe-Ni-Co-Ti це досягається при старінні аустеніта. Можна припустити, що зменшення  $\Delta V/V$  у разі термопружного мартенситного перетворення в сплавах Fe-Ni-Co-Ti приведе до поліпшення корисних властивостей сплавів з пам'яттю форми на основі Fe. Тому представляло інтерес дослідити вплив складу сплавів на основі заліза на об'ємний ефект  $\gamma - \alpha$  переходу.

Рентгеновським методом визначалися параметри решіток аустеніта і мартенсита та об'єми їх елементарних ячеюк. За різницею питомих об'ємів аустеніта і мартенсита розраховували величину об'ємного ефекту  $\gamma - \alpha$  перетворення ( $\Delta V/V$ ). За допомогою температурних залежностей магнітної проникності  $\mu(T)$  та відносного видовження  $\Delta l(T)/l$  визначали температури початку мартенситного перетворення і точки Кюрі аустеніта, з дилатограм одержували також коефіцієнти теплового розширення (КТР) пара- і феромагнітного аустеніта. Магнітний стан сплавів з титаном змінювався шляхом їх старіння. Внаслідок чого за різних режимів старіння в них відрізнялися структурні та магнітні характеристики. Результати вимірів представлені в табл. I.

Відзначається залежність об'ємного ефекту  $\gamma - \alpha$  переходу від температурного інтервала між точкою Кюрі аустеніта  $T_C$  і  $M_H$ . Більшим значенням ( $T_C - M_H$ ) відповідають більші зміни об'єма  $\Delta V_M/V$  за рахунок інварного розширення решітки аустеніта та менші значення об'ємних змін  $\Delta V/V$  при перетворенні. Неможливо, однак, визначити точну кількісну залежність об'ємного ефекта від  $(T_C - M_H)$ , оскільки в сплавах різного складу зміни розмірів при перетворенні будуть залежати також від різниці коефіцієнтів термічного розширення.

В більшості старіючих Fe-Ni-Co-Ti сплавів з термопружним мартенситним перетворенням об'ємний ефект  $\gamma - \alpha$  переходу складає  $\sim 1\%$ , причому при збільшенні часу старіння  $\Delta V/V$  зростає, тому що зменшується різниця  $T_C - M_H$ . Не виявляється кореляція між гістерезисом та об'ємним ефектом перетворення.

Сплав H22K10T10 відрізняється тим, що для нього  $M_H > T_C$  (мартенситне перетворення проходить в парамагнітному аустеніті). В цьому випадку відсутній інварний ефект зменшення коефіцієнта термічного розширення аустеніта. Дана обставина збігається з тим, що H22K10T10 має найбільший з розглянутих сплавів об'ємний ефект  $\gamma - \alpha$  переходу. Однак мартенситне перетворення в ньому є термопружним. Отже, для залізонікелевих сплавів малість величини  $\Delta V/V$  є

сприятливим, але не основним фактором, що визначає термопружний характер  $\gamma$  -  $\alpha$  перетворення.

Таблиця I.

Сплав	$M_H, K$	$T_C, K$	КТР зуст., $\times 10^{-5} K^{-1}$		$T_{изм.}, K$	$-\Delta v/v, \%$ ( $\pm 0,15$ )
			$\alpha_A^{\Phi}(\pm 0,1)$	$\alpha_A^{\Pi}(\pm 0,1)$		
ЧЗ9	245	-	-	-	223	2,10
					293	2,16
Н22К29	239	-	-	-	223	0
					293	0,19
Н29К10	227	-	-	-	223	1,02
					293	1,23
Н22К11110	170	-	-	-	223	2,33
					293	2,40
Н29К19Т6	155	430	6,6	15,6	113	0,81
	220	405	7,5	15,6	193	1,10
	280	390	7,4	15,5	233	1,33
Н26К19Т6	225	385	6,3	14,6	293	1,27
	245	345	8,1	13,5	-<	1,48
	265	325	10,1	13,2	-<	1,50
Н20К31Т8	230	475	4,2	12,4	163	0,73
	250	460	-	-	-<	1,04
	258	448	-	-	-<	1,14
Н18К36Т8	195	510	-	-	293	0,83
	250	480	4,0	11,0	-<	1,13
	280	470	-	-	-<	1,32
	285	465	-	-	-<	1,35
	295	463	-	-	-<	1,30
Н12К45Т8	163	613	-	-	-<	0,36
	213	638	7,3	13,7	-<	0,67
	238	648	-	-	-<	1,13
	263	628	5,2	13,7	-<	1,19
	263	663	-	-	-<	1,27

Відповідно до рівняння Клапейрона-Клаузіуса зміщення температури фазового переходу (в даному разі температури початку мартенситно-

го перетворення,  $M_H$ ) під дією прикладеного гідростатичного тиску ( $p$ ) пропорційно  $\Delta V$ . Найменший нахил прямої  $M_H(p)$  має сплав Ni22K29, згідно рентгенографічним даним при цьому  $\Delta V/V$  також мінімально.

Становив інтерес розгляд можливості виникнення кристалів мартенсита в полі напружень при  $I > M_H$  у сплаві з вузьким гістерезисом. При фіксованих значеннях температури в інтервалі 77+300 К вивчали залежності деформації від напруження методом трьохточкового прогину. За стандартними формулами опору матеріалів розраховувались деформації  $\epsilon$  зовнішнього розтягнутого шару пластини та діючі на цей шар розтягуючі напруження  $\sigma$ .

Відхилення залежності  $\sigma(\epsilon)$  від лінійного закону свідчить про утворення мартенсита в полі напружень. При зниженні температури ( $I < M_H$ ) напруження, при якому залежність  $\sigma(\epsilon)$  починає відхилятися від лінійної, зменшується, що означає, що при наближенні до  $M_H$  реалізація  $\gamma \rightarrow \alpha$  переходу потребує все меншого рівня напруження. При розвантаженні зразки практично відновлюють свої розміри, що свідчить про зникнення кристалів мартенсита.

Вигляд залежностей  $\sigma(\epsilon)$  змінюється, як тільки починає виконуватися умова  $I < M_H$ . При 185 К зразок знаходився в середині інтервалу прямого  $\gamma \rightarrow \alpha$  перетворення. Зростання напруження в цьому випадку призводить до двохступеневого накопичення деформації. Можна припустити, що під дією навантаження поряд з утворенням нових мартенситних кристалів у зразку можлива також деформація мартенсита охолодження.

Криві навантаження-розвантаження мають вигляд типовий для полікристалічних сплавів з термопружним мартенситом. Здатність накопичувати значні оборотні деформації за рахунок утворення мартенситних кристалів в полі напружень, як відомо, називається надпружністю. Характерна петля, що описує зміну залежності  $\sigma(\epsilon)$  в процесі навантаження та розвантаження, є свідченням також демпружуючої здатності розглянутого сплаву в інтервалі температур близькому до  $M_H$ . Таким чином, можна зробити висновок, що у дослідному сплаві Fe-Ni-Co-Ti при  $I > M_H$  спостерігаються особливості механічних властивостей, що притаманні сплавам, які володіють надпружністю.

#### В И С Н О В К И

1. Зростання ступеню тетрагональності решітки мартенсита приводить до зменшення гістерезиса перетворення. В сплавах Fe-Ni-Co-Ti зафіксовані аномально високі значення  $s/a$  мартенсита ( $\sim 1,19$ ) та відповідний їм рекордно малий для сплавів на основі заліза гістерезис  $\alpha$  переходу ( $\sim 20$  К).

2. Визначені об'ємні ефекти  $\gamma - \alpha$  перепада в сплавах різного складу, що мають як термопружний, так і необоротний характер перетворення. Різниця об'ємів високо- та низькотемпературної фаз не впливає на гістерезис мартенситного перетворення сплавів на Fe-Ni основі.
3. Найбільш слабка залежність  $M_{\alpha}$  від тиску та мінімальний стрибок ентропії характерні для сплавів з малим об'ємним ефектом перетворення. В інтервалі високого тиску до 1,2 ГПа змінення  $M_{\alpha}(p)$  є лінійним.
4. Продемонстрований вплив складу сплавів Fe-Ni-Co-Ti на гістерезис мартенситного перетворення в них. Як широким, так і вузьким гістерезис можна одержати в сплавах з високим вмістом Ni та низьким Co, і навпаки.
5. Мартенсит в дослідних сплавах є тонкопластинковим з характерними конфігураціями розташування кристалів, що забезпечують зниження пружної енергії, причому товщина пластин зменшується із зрушенням гістерезису  $\gamma \rightarrow \alpha$  перетворення, знижується також і висота мартенситного рельєфу.
6. Сплави Fe-Ni-Co-Ti з вузьким гістерезисом здатні накопичувати значні оборотні деформації за рахунок утворення мартенситних кристалів в полі напружень.
7. Старіння аустеніта в Fe-Ni-Co-Ti сплавах проходить по безперервному та переривчастому механізмом, доля яких залежить від ступеню вихідної хімічної неоднорідності. Дослідження вплив старіння на дифузійні аномалії сплаву Fe-Ni-Co-Ti, та експериментально виявлена можливість одержання нульового к.т.р. зразка в області низьких температур завдяки термопружному мартенситному перетворенню.
8. Литі сплави Fe-Ni-Co-Ti дослідного складу мають сильну ліквідаційну неоднорідність, обумовлену типом діаграми стаю. Ступінь ліквідації визначається умовами виплавки і кристалізації.
9. Сплави Fe-Ni-Co-Ti, одержані методом вирощування монокристалів, внаслідок малої швидкості кристалізації мають максимальний ступінь ліквідаційної неоднорідності та підвищену схильність до рекристалізації при термообробці.
10. Методами порошкової металургії одержані пористі сплави Fe-Ni-Co-Ti, які можуть бути перспективними з точки зору їх практичного використання.

Перелік робіт, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

І. Кокорин В.В., Самсонов Ю.И., Черненко В.А., Шевченко О.М. Сверхупругость в сплавах Fe-Ni-Co-Ti // ФММ. - 1989. - 87, н 5. - с.

1035-1037.

2. Кокорин В.В., Самсонов Ю.И., Черненко В.А., Шевченко О.М. Дилатометрические аномалии, сопровождающие мартенситное превращение в ферромагнитном стареющем сплаве Fe-Ni-Co-Ti // Металлофизика. - 1988. - II, № 5. - с. 116-118.
3. Кокорин В.В., Черненко В.А., Шевченко О.М. Объёмные изменения при низкотемпературном мартенситном превращении сплавов на основе Fe // Стали и сплавы криогенной техники. Тез. докл. - Батуми, 1990. - с. 57.
4. Козлова Л.Е., Кокорин В.В., Черненко В.А., Шевченко О.М. Кристаллическая структура мартенсита в безуглеродистых сталях, содержащих когерентные включения  $\gamma'$ -фазы // Прикладная рентгенография металлов. Тез. докл. - Ленинград, 1990. - с. 110.
5. Кокорин В.В., Черненко В.А., Самсонов Ю.И., Хлановский Л.Ф., Шевченко О.М. Изменение объёма при  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращении в сплавах на железоникелевой основе // ФММ. - 1991. - № 2. - с. 145-149.
6. Kokorin V.V., Shevchenko O.M. X-ray determination of the martensite structure in Fe-Ni base ageo alloys // Materials Science Forum. - 1991. - v. 77-82. - p. 545-550.
7. Гулько Л.П., Кокорин В.В., Шевченко О.М. Мартенситное  $\gamma \rightleftharpoons \alpha$  превращение в стареющих сплавах на Fe-Co основе // ФММ. - 1991. - № 10. - с. 204-208.
8. Закревский И.Г., Феофилов И.В., Черненко В.А., Шевченко О.М. и др. Фазовые изменения в ленте Fe-Ni-Co-Ti, полученной методом спиннингования из расплава // ФММ. - 1991. - № 11. - с. 108-111.
9. Кокорин В.В., Гулько Л.П., Шевченко О.М. Тетрагональность кристаллической решётки мартенсита и гистерезис  $\gamma \rightleftharpoons \alpha$  превращения в сплавах Fe-Ni-Co-Ti // ФММ. - 1992. - № 11. - с. 119-123.
10. Kokorin V.V., Gunko L.P., Shevchenko O.M. Martensitic  $\gamma \rightleftharpoons \alpha$  transformation in ausaged Fe-Co based alloys // Scr. Metal. - 1993. - v. 28. - p. 35-40.
11. Шевченко О.М., Гаврилюк Г.В. Изменение структуры сплавов Fe-Ni-Co-Ti в процессе их получения и термообработки. // Электронная микроскопия и прочность материалов. - Киев: ИИМ АН Украины, 1993. - с. 159-167.
12. Kokorin V.V., Gunko L.P., Shevchenko O.M., Low temperature X-ray diffractometry of the shape memory Fe-Ni based alloys // Materials Science Forum. - 1993. - v. 133-136. - p. 455-460.

Підп. до друку 21.02.94. Формат 60x84/16. Папір офс.  
Друк. офс. Умов. друк. л. 13. Умов. фарб.-відб. 13  
Обл.-вид. л. 10. Тираж 100 прим. Зам. 146

---

Інститут проблем матеріалознавства  
ім. І.М.Францевича АН України  
252680 Київ 680, дСП, вул.Кржижанівського,3.

Дільниця Оперативної поліграфії  
Інституту проблем матеріалознавства  
ім. І.М.Францевича АН України  
252680 Київ 680, дСП, вул.Кржижанівського,3.

462849

AB 29.960