

ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ СО ВЗРЫВНОЙ КИНЕТИКОЙ И ИМПУЛЬСНЫХ ДЕФОРМАЦИЯХ

В.Ф. Мазанко¹⁾, Д.С. Герцрикен¹⁾, Ю.Н. Коваль¹⁾, О.А. Новомлынец²⁾,
Д.В. Миронов³⁾, В.М. Миронов³⁾, В.В. Алексеева³⁾

¹⁾Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины,
бул. Вернадского 36, 01680 Киев, Украина, deciatinka@gmail.com)

²⁾Черниговский национальный технологический университет,
ул. Шевченко 95, 14035 Чернигов, Украина, oon1@ukr.net

³⁾Самарский государственный аграрный университет,
ул. Учебная 2, 446442 п. Усть-Кинельский Самарской обл., Россия, dvonorim@mail.ru

В настоящей работе проведено исследование взаимосвязи подвижности атомов и фазообразования в условиях низкотемпературных $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ превращений в сплавах Fe–Ni и создаваемых ими импульсных деформаций. Определена роль температуры воздействия в возникновении и распределении фаз и проникающих атомов.

Ключевые слова: фазообразование; импульсная деформация; мартенситное превращение.

PECULIARITIES OF PHASE FORMATION IN LOW-TEMPERATURE MARTENSITIC TRANSFORMATIONS WITH A BLAST OF KINETICS AND A PULSED DEFORMATIONS

V.F. Mazanko¹⁾, D.S. Gertsriken¹⁾, Yu.M. Koval¹⁾, O.A. Novomlynets²⁾,
D.V. Mironov³⁾, V.M. Mironov³⁾, V.V. Alekseeva³⁾

¹⁾The Physics of Metal Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine,
36 Vernadsky Ave., 01680 Kiev, Ukraine, deciatinka@gmail.com

²⁾Chernihiv National University of Technology
95 Shevchenko Str., 14027 Chernihiv, Ukraine, oon1@ukr.net

³⁾Samara State Agrarian University,
2 Uchebnaya Str., 446442 Ust-Kinelsky village by the Samara province, Russia, dvonorim@mail.ru

In the present work we report a study of the relationship of mobility of atoms and phase formation in the conditions of the low temperature $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ transformations in alloys of Fe–Ni and that they create the pulse deformations. The role of the influence temperature in the formation and distribution of phases and penetrating atoms is determined. It was found that at cryogenic temperatures, in contrast to the formation of a solid solution, there is a certain temperature threshold for the occurrence of the phases of introduction, below which the formation of chemical compounds is impossible. The results show that the low-temperature effect of martensitic transformations and the plastic deformation caused by them on the studied materials is characterized by the laws inherent in other types of impulse loading carried out at low temperatures. However, these regularities are significantly influenced by the phenomena accompanying martensitic transformations, which leads to the complication of the observed pattern of atomic migration and the formation of phases in metals and alloys at low temperatures.

Keywords: phase formation; impulse deformation; martensitic transformation.

Введение

Известно, что вследствие протекания мартенситных превращений происходит перераспределение атомов, приводящее к изменению фазового состава. Так, в работе [1] отмечалось, при $\gamma \rightarrow \alpha$ превращении в стали 53Х4 (4.3% Cr) миграция атомов углерода препятствует образованию ранее однородного распределения хрома в твердом растворе α -железа. Перераспределение углерода и компонентов Fe–Ni сплавов при $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ - превращениях отмечено в [2, 3]. Целью настоящей работы является изучение взаимосвязи подвижности атомов и фазообразования в условиях низкотемпературных превращений и создаваемых ими импульсных деформаций и определение роли температуры воздействия в возникновении и распределении фаз и проникающих атомов.

Основная часть

Поскольку мартенситное превращение с атермической кинетикой и большим объемным эффектом можно рассматривать как деформационный процесс [3, 4], то правомерно использование превращения в качестве источника деформации, т.е. деформирование металла будет происходить одновременно с превращением. Импульсное деформирование Fe–Ni - сплавов в условиях $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ превращений осуществляли следующим образом. Для каждого эксперимента использовали изготовленную из одного и того же сплава сборку – кубический образец (α -фаза Fe–Ni-сплава), помещенный в П-образную оправку (γ фаза Fe–Ni-сплава). Затем сборку помещали в жидкий азот (сплав Fe – 33% Ni - в жидкий гелий) или печь, нагретую до ~ 900 K (рис. 1 а, б).

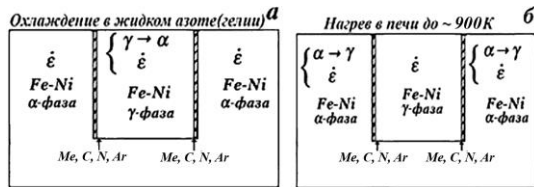


Рис. 1. Схема импульсного нагружения при охлаждении (а) и нагреве (б)

Fig. 1. The scheme of a pulse loading at cooling (a) and heating (b)

Кроме того, рассматривали взаимодействие сплавов системы Fe – 29-33 % Ni при мартенситном превращении без дополнительной деформации. В этом случае образцы в обеих модификациях имели кубическую форму. На них непосредственно наносили слои металла или насыщали поверхности легкими элементами и инертным газом. Поскольку коэффициенты линейного расширения сплава железа с 30% никеля незначительно отличаются, то в некоторых экспериментах при изучении взаимодействия железа и его сплава с медью, азотом и углеродом при однократном $\gamma \rightarrow \alpha$ превращении П-образную оправку делали из железа, а при однократном $\alpha \rightarrow \gamma$ превращении в оправку из сплава помещали кубический образец из железа.

Для изучения взаимодействия металлов с Fe-Ni сплавами, а также с железом между образцом и оправкой помещали фольги из меди, железа, никеля, молибдена и алюминия толщиной 10 – 50 мкм. Неметаллы (азот, углерод и аргон) вводили в две противоположные стороны кубического образца сплава. Азот и аргон имплантировали в плазме тлеющем разряде, горящем в соответствующей среде, а для углерода применяли разряд в среде метана, меченого по углероду.

Взаимодействие между проникающими атомами азота и основным материалом под влиянием мартенситных превращений и создаваемой ими пластической деформации изучали в интервалах температур 243-173 и 553-613 K на сплаве железа с 30% никеля. Оказалось, что атомы азота, предварительно введенные в приповерхностный слой сплава железа с 30% никеля, который находится в аустенитном состоянии, во время $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения проникают как в глубь материала сплава, так и в железную фольгу (или примыкающие к образцу части железной оправки), образуя с материалом последней твердый раствор с концентрацией 0,1%, которая превышает предельную для температуры 233 K. Согласно диаграмме состояния такое количество может раствориться в α -железе при температуре порядка 1173 K. При многократном деформировании за счет 10 циклов превращения в сплаве концентрация азота в железе достигает 1,5% в слое 15 - 20 мкм, а нитриды железа или никеля в сплаве выявлены не были. Следует отметить, что в условиях ударного механического или магнитноимпульсного нагружений при проникновении в α -железо азота также не были обнаружены нитриды, а только пересыщенные твердые растворы. Более высокое содержание азота в железоникелевом сплаве по сравнению с железом, по видимому, связано не с присутствием в сплаве

атомов никеля, как правило, замедляющего проникновение атомов, а с тем, что на образец действует как деформация, так и мартенситное превращение. Действительно, при переходе от железной фольги к оправке, изготовленной из сплава Fe-30%Ni в α -фазе, видим, что концентрация азота, проникшего в ее приповерхностные слои ниже, чем это имеет место для железа. Аналогичный результат имеет место при деформировании оправки, претерпевающей $\gamma \rightarrow \alpha$ - превращение, при использовании в качестве образцов железа или сплава в аустенитном состоянии. При использовании образца из никеля происходит проникновение азота на еще меньшую глубину, концентрация его в приповерхностном слое меньше в 1.5 раза и концентрационный профиль спадает с глубиной более круто. Исследование типа твердого раствора азота в железе и железоникелевом сплаве, образовавшегося в процессе $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения, показало, что значение ρ_A для Fe составляет 2.038, а для Fe-Ni – 2.040.

При проникновении атомов углерода в армко железо (фольга между образцом и оправкой) под действием $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения на рентгенограммах, снятых с поверхности образцов, наблюдается расщепление тетрагонального дублета (110) и (011), что свидетельствует о присутствии в α -железе более, чем 0,6% углерода, в то время как в исходном состоянии его содержание не превышает 0,003%. Параметры кристаллической решетки железа после протекания процесса массопереноса углерода составили 0.2853 (а), 0.2957 нм (с) и 0.2848 нм (а), 0.3002 нм (с), что указывает на наличие в твердом растворе соответственно 0,9% ($\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение) и 1.5% углерода ($\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение). Для железа в исходном состоянии $a = 0.28666$ нм. Растворение углерода в железоникелевом сплаве при $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращении ($A_n = 553$ K) также сопутствует миграции атомов углерода. В исходном γ -состоянии параметр a равен 0.35875 нм, а после проникновения атомов углерода – 0.36180 нм. Содержание углерода в приповерхностных слоях Ni и γ -Fe-Ni, подвергнутых действию только деформации составляют соответственно 0.7 и 0.9%. Для железоникелевой оправки (исходная мартенситная фаза), претерпевшей действие только деформации значение S составляет менее 0.5%. Следует отметить, что для деформированных железа, никеля и сплава в обеих фазах и для подвергнутых комбинированному действию деформации и превращения в обоих температурных интервалах после проникновения атомов углерода значение ρ_A превышает 2 (для Fe и α -Fe-Ni) и 4 (для Ni и γ -Fe-Ni). Следовательно, растворение углерода и азота в ОЦК и ГЦК-металлах происходит по типу внедрения.

На поверхности образцов, претерпевших $\gamma \rightarrow \alpha$ - превращение, кроме твердого раствора углерода в сплаве, образуется незначительное количество карбидных фаз, не выявляемых рентгенографически. Однако на автордиограмме-реплике, снятой с поверхности кристалла после $\gamma \rightarrow \alpha$ - превращения, видны карбиды, возникшие на границе мар-

тенсита с остаточным аустенитом (рис. 2 а). Наблюдаются также карбиды и в глубине железо-никелевых образцов, испытавших многократные $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ -превращения и сопровождающую их скоростную деформацию (рис. 2 б, в).

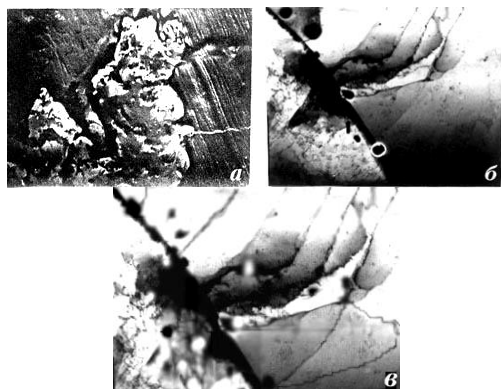


Рис. 2. Образование карбидных фаз на границе между мартенситом и остаточным аустенитом в процессе сопровождающегося импульсной пластической деформацией $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения в сплавах Fe - 30% Ni (а), Fe - 29% Ni (б) и Fe-31% Ni (в), а – автораддиограмма-реплика, х 4800; б, в – ПЭМ, х 32000.

Fig. 2. Formation of carbide phases on border between a martensite and residual austenite in the course of the turning into which is followed by a pulse plastic $\gamma \rightarrow \alpha$ strain Fe alloys - 30% of Ni (a), Fe - 29% of Ni (б) and Fe-31 of % Ni (в), а – the autoradiogram-replica, x 4800; б, в – the TEM, x 32000.

Также присутствуют карбидные фазы, выявляемые только в электронном микроскопе, и на поверхности железа, подвергнутого действию лишь низкотемпературной деформации при $\gamma \rightarrow \alpha$ и $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращениях. То есть образование химического соединения в процессе импульсной обработке возможно даже при температуре ниже комнатной.

С понижением температуры превращения до 185 К уменьшается как подвижность атомов углерода (и атомов металлов тоже), так и количество карбидов в диффузионной зоне (рис. 2 в) и концентрация углерода в твердом растворе. Превращение в сплаве Fe – 33 % Ni и превращение, сопровождающееся деформацией (образец в оправке), при 93 К увеличивают подвижность атомов, при этом растёт концентрация растворенного углерода до 1.5 %, но карбиды не выявляются.

Следовательно, при криогенных температурах, в отличие от образования твердого раствора, для возникновения фаз внедрения существует некий температурный порог, ниже которого невозможно образование химических соединений.

Подобная закономерность - образование твердых растворов наблюдается при миграции атомов элементов, образующих в стационарных условиях твердые растворы замещения. Например, параметр кристаллической решетки железа (материал образца) при проникновении в него атомов меди под действием пластической деформации, создаваемой $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращением в железоникелевой оправке, увеличивается до 0.28673 нм, что соответствует содержанию в приповерхностном слое протяженностью около 15 мкм 0.5% меди. Это примерно в три раза превышает предельное значение растворимости меди в железе при темпера-

туре обработки 553 К в равновесных условиях [5]. С глубиной значение a уменьшается - на 0.00005 и 0.0001 нм соответственно для глубин проникновения ~15 и 30 мкм. После снятия слоя толщиной порядка 45 мкм параметр кристаллической решетки уже незначительно отличается от a чистого металла. Помимо образования α -раствора меди в железе в медной пластинке, находящейся в контакте с железным образцом внутри железоникелевой оправки, возникает K' -раствор железа в меди с концентрацией 0,65%Fe ($a = 0.36080$ нм). При $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращении концентрация меди в приповерхностном слое железа составляет меньшую величину – 0.4%, а содержание железа в K' -Си не превышает 0.5%. После снятия слоя толщиной до 25-30 мкм твердые растворы рентгенографически не выявляются. Расчет количества атомов, приходящихся на элементарную ячейку твердых растворов, показал, что значение ρ_d , характеризующую γ -фазу (ГЦК-структура), равно 4, а α -фазу - 2. При взаимном проникновении железа и никеля при $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ -превращениях в зоне контакта возникают α - и γ -твердые растворы, значения ρ_d для которых равны соответственно с точностью до третьего знака за запятой 2 и 4. Также происходит проникновение в железо атомов молибдена и алюминия, деформируемых с ним в контакте при $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращении. И в этом случае в железе образуются твердые растворы замещения алюминия и молибдена. Что же касается молибдена, то, по-видимому, его деформация была столь незначительной, что в нем практически не обнаружен твердый раствор железа. Фиксируются только на глубине до 3 мкм атомы радиоактивного изотопа ^{55}Fe . Для алюминия температура ~ 900 К (необходимый перегрев, который необходим для протекания превращения в интервале 553-613 К) близка к предплавильной, и на массоперенос, стимулированный импульсным воздействием, накладывается термически активируемая диффузия. И оценить вклад каждого из процессов в фазообразование оказалось невозможным. Следует, однако, отметить, что интерметаллические фазы в алюминии обнаружены не были.

Аналогичные результаты имеют место при взаимодействии атомов элементов замещения с железоникелевым сплавом. При комбинированном воздействии на сплав также происходит их растворение. Так, при проникновении атомов меди в сплав Fe-30%Ni в условиях $\gamma \rightarrow \alpha$ и $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращениях в приповерхностном слое α -фазы растворяется около 0,8%, а для γ -раствора эта величина еще больше и почти достигает 1%. Такое большое различие в значениях концентрации вызвано не только влиянием температуры, но и тем, что в плотноупакованной структуре подвижность и растворимость в условиях импульсных воздействий больше, чем в ОЦК-структуре. Несмотря на то, что наличие в сплаве 30% никеля должно препятствовать дальнейшему растворению, содержание атомов меди в этом случае выше, чем в железе. Очевидно, это связано с тем, что параметры деформации, т.е. двойное воздействие по сравнению с одной только деформацией, оказывают на массоперенос более сильное влияние, чем наличие твердого раствора по сравнению с чистым ме-

таллом. Следует отметить, что растворение меди в уже существующем твердом растворе никеля в железе также происходит по типу замещения.

Сравнение концентраций растворенных веществ (атомов элементов замещения) в железе при деформации, создаваемой мартенситными превращениями, с таковыми для импульсного механического нагружения ($1\text{--}100\text{ с}^{-1}$), ультразвуковой ударной обработки ($0,2\text{ с}^{-1}$), магнитноимпульсного воздействия ($10^3\text{--}10^4\text{ с}^{-1}$) показывает, что они при столь низкой скорости нагружения ($\sim 10^2\text{ с}^{-1}$) существенно меньше, чем при высоких скоростях. Этот результат аналогичен тому, что наблюдается для корреляции подвижности атомов и скорости деформации [6]. Что же касается атомов элементов внедрения, то их концентрация слабо зависит от скорости деформации.

Проникновение в металл нерастворимых примесей при $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращении, в частности, аргона также приводит к его растворению. Так, параметр решетки α -железа (прилегающая к железоникелевому образцу фольга), содержащего инертный газ, увеличивается до $0,28672\text{ нм}$. Количество инертного газа в приповерхностных слоях железа доходит до $0,085\%$. Содержание аргона в сплаве в результате комбинированного воздействия приближается до десятой доли процента ($C=0,095\%$). К сожалению, сложность учета газа, находящегося в газонаполненных порах, не дает возможности точно определить тип твердого раствора. Приближенная оценка дает значение $p_L < 2$, и можно предположить, что растворение происходит по типу вычитания аналогично тому, что имеет место при других видах низкотемпературного импульсного воздействия. Что же касается $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения, то нагрев, необходимый для его полного протекания - 900 К , приводит к выходу газа. При проникновении таллия в процессе $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения на поверхности железа также образуется слой металла с незначительно увеличившимся параметром решетки a . Что же касается прямого $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения, то при столь низких температурах проникает такое малое количество атомов, что изменение a находится в пределах ошибки эксперимента.

Закключение

Таким образом, можно сказать, что мартенситное превращение с взрывной кинетикой, которое по своей природе является бездиффузионным, стимулирует при низких температурах как миграцию атомов, так и образование фаз. Следовательно, приведенные результаты свидетельствуют о том, что низкотемпературное воздействие мартенситных превращений и вызванной ими пластической

деформации на исследуемые материалы характеризуется закономерностями, присущими другим видам импульсного нагружения, осуществляемым при низких температурах. Однако на эти закономерности оказывают существенное влияние явления, сопровождающие мартенситные превращения, что приводит к усложнению наблюдаемой картины миграции атомов и образования фаз в металлах и сплавах при низких температурах.

Библиографические ссылки

1. Кораблев В.А., Кабес А.И., Накорнеева Т.Д. Распределение атомов хрома в твердом растворе на основе α -железа после $\gamma \rightarrow \alpha$ мартенситного превращения. *Термообработка и физика материалов*. 1987; (12): 36-40.
2. Ушаков А.И., Титов А.Т., Горовой А.М., Королук В.Н. Исследование перераспределения химического состава при фазовых превращениях в железо-никелевых сплавах. *Физика магнитных пленок*. 1975; (8): 131-132.
3. Герцрикен Д.С., Коваль Ю.Н., Тышкевич В.М., Фальченко В.М. Влияние мартенситных превращений на подвижность атомов в железоникелевых сплавах. *ФММ*; 1994; 77(4): 103-109.
4. Delaye I., Vanler Voorde F., Krishnan R.V. Martensite transformation as a deformation process in polycrystalline copper-zinc based alloys. *Shane Met. Eff. Alloys*. New York - London, 1975. 351-353.
5. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Москва: Физматгиз, 1962; 2: 983 с.
6. Герцрикен Д.С., Мазанко В.Ф., Игнатенко А.И. Определение длительности массопереноса и температуры импульсно деформируемого металла. *ФММ*. 2005; 99(2): 1-7.

References

1. Korablev V.A., Kabes A.I., Nakorneeva T.D. Raspredelenie atomov khroma v tverdom rastvore na osnove α -zheleza posle $\gamma \rightarrow \alpha$ martensitnogo prevrashcheniya. *Termoobrabotka. i fizika materialov*. 1987; (12): 36-40. (In Russian).
2. Ushakov A.I., Titov A.T., Gorovoy A.M., Korolyuk V.N. Issledovanie pereraspredeleniya khimicheskogo sostava pri fazovykh prevrashcheniyakh v zhelezo-nikelevykh splavakh. *Fizika magnitnykh plenok*. 1975; (8): 131-132. (In Russian).
3. Gertsriken D.S., Koval' Yu.N., Tyshkevich V.M., Fal'chenko V.M. Vliyanie martensitnykh prevrashcheniy na podvizhnost' atomov v zhelezonikelevykh splavakh. *FMM*; 1994; 77(4): 103-109. (In Russian).
4. Delaye I., Vanler Voorde F., Krishnan R.V. Martensite transformation as a deformation process in polycrystalline copper-zinc based alloys. *Shane Met. Eff. Alloys*. New York - London, 1975. 351-353.
5. Vol A.E. Stroenie i svoystva dvoynykh metallicheskh sistem. Moscow: Fizmatgiz, 1962; 2: 983 s. (In Russian).
6. Gertsriken D.S., Mazanko V.F., Ignatenko A.I. Opredelenie dlitel'nosti massoperenosa i temperatury impul'sno deformiruemogo metalla. *FMM*. 2005; 99(2): 1-7. (In Russian).