

ESTR-EI 73-

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Fizika *Metallou*
ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ
И
МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ
Metallvedenie

JUN 13 1974

ТОМ 35

6

ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК

1973

УДК 536.42+620.181.5+669.017.3

Kinetika Polimorfizma i Prevrashcheniya
КИНЕТИКА ПОЛИМОРФНОГО $\gamma \rightarrow \alpha$ ПРЕВРАЩЕНИЯ
В СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗО—НИКЕЛЬ V Splavakh
 E. I. Estrin, V. I. Soschikov) Zhelezo-Nikelb
 Э. И. Эстрин, В. И. Сошников

Магнитометрическим методом изучена кинетика $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения в сплавах Fe—Ni, содержащих от 5 до 20% Ni, при непрерывном охлаждении и в изотермических условиях при гидростатических давлениях до 20 кбар. Температуры $\gamma \rightarrow \alpha$ и $\alpha \rightarrow \gamma$ превращений под давлением снижаются (на 9,6 и 2,9 град/кбар соответственно). Установлено, что $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение в сплавах Fe—Ni может происходить термически активируемым и «атермическим» (мартенситным) путем. Термически активируемое превращение обладает особенностями, отличающими его от «нормальных» полиморфных превращений и характерными для бейнитных и изотермических мартенситных превращений. Высказано предположение о происхождении этих особенностей. Установлено, что в зависимости от легирования или давления взаимное расположение температурных интервалов термически активируемого и атермического $\gamma \rightarrow \alpha$ превращений может меняться.

Исследования, проведенные на сплавах Fe—Cr с добавками [1, 2], показали, что полиморфное $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение может осуществляться двумя механизмами: «нормальным» — при высоких температурах и мартенситным — при более низких. Температурные интервалы нормального и мартенситного превращений в этих сплавах четко разделены. Давление приводит к закономерному снижению мартенситной точки, уменьшению скорости и сужению температурного интервала нормального превращения [3].

На кривых охлаждения сплавов Fe—Ni также имеются две температурные остановки [4—6]. Температура первой остановки снижается при увеличении скорости охлаждения, что свидетельствует о термически активируемом характере превращения. При достижении определенной для каждого сплава скорости охлаждения первая остановка на кривых охлаждения исчезает вовсе. Температура второй остановки не зависит от скорости охлаждения (вплоть до 60 000 град/сек), что указывает на «атермический», мартенситный характер второго превращения. Эти данные показывают, что и в сплавах Fe—Ni полиморфное $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение также может реализоваться двумя механизмами.

Кинетика мартенситного превращения и структура продуктов $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения в сплавах Fe—Ni различного состава были предметом многочисленных и обстоятельных исследований. Давление приводит к снижению мартенситной точки в этих сплавах (см. обзор [7]). В то же время имеются лишь отдельные данные [8] о кинетике термически активируемого превращения. Влияние состава сплава и давления на кинетику этого превращения не рассматривалось.

Изучению кинетики полиморфного $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения в сплавах Fe—Ni с содержанием никеля от 5 до 20% при гидростатическом давлении до 20 кбар и посвящена настоящая работа.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

Для выбора сплавов дилатометрическим методом (при атмосферном давлении) определялись температуры $\alpha \rightarrow \gamma$ и $\gamma \rightarrow \alpha$ превращений в сплавах Fe—Ni с содержанием от 1 до 25% Ni в условиях непрерывного нагрева и охлаждения со скоростями 50—100 град/мин (см. ниже, рис. 1). На основании этих данных для изучения кинетики

$\gamma \rightarrow \alpha$ превращения под давлением были выбраны сплавы с содержанием никеля 5,0; 8,1; 10,1; 12,1; 14,2 и 20,0% (количество углерода в сплавах 0,015—0,02%).

Исследование¹ проводилось магнитометрическим методом в аппарате высокого давления типа цилиндр—поршень с внутренним нагревом. В качестве передающей давление среды использовалась кремнийорганическая жидкость. Температура образца измерялась хромель—алюмелевой термопарой, рабочий спай которой вводился в отверстие, просверленное вдоль оси цилиндрического образца (диаметр образца 3 мм, длина 20 мм) до его середины. Давление измерялось манганиновым манометром сопротивления. В процессе опыта сигналы измерительного трансформатора, термопары и манометра

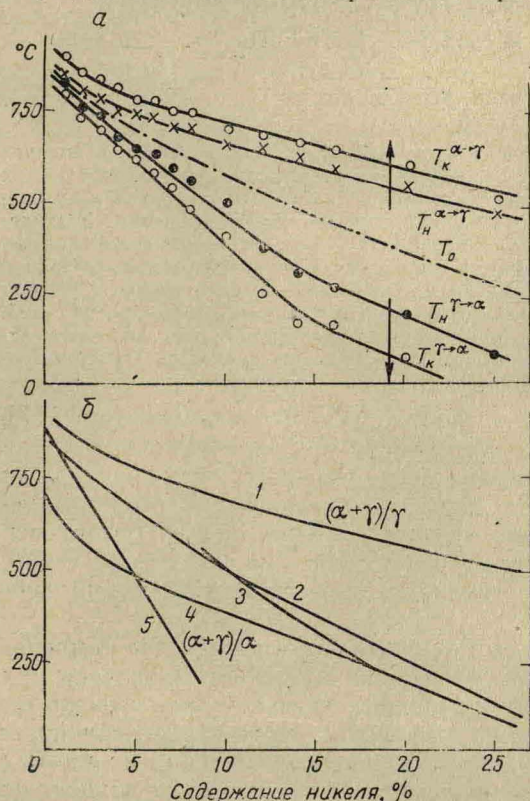


Рис. 1. $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ превращение в сплавах Fe—Ni при непрерывном охлаждении и нагреве по данным наст. работы (а) и других авторов (б):

● — начало $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения ($T_{\gamma \rightarrow \alpha}^H$); ○ — конец $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения; × — начало $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения ($T_{\alpha \rightarrow \gamma}^H$); × — конец $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения; 1, 5 — границы двухфазной ($\alpha + \gamma$)-области равновесной диаграммы состояния системы Fe—Ni [11]; 2, 3 — начало $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения при непрерывном охлаждении по данным [9] и [10] соответственно; 4 — начало мартенситного превращения при быстром охлаждении [4—6].

непрерывно регистрировались на трех самопишущих электронных потенциометрах КСП-4. Градуировка показаний измерительного трансформатора проводилась при снятии каждой изотермы: фиксировались показания трансформатора, соответствующие 0 и 100% α -фазы.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Результаты определения температур $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ превращения в сплавах Fe—Ni при непрерывном охлаждении и нагреве приведены на рис. 1. Данные о температурах $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения согласуются с результатами работ [9, 10]. Следует отметить, что температуры $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения при непрерывном нагреве практически совпадают с верхней границей двухфазной ($\alpha + \gamma$)-области равновесной диаграммы состояния системы Fe—Ni [11]. Температуры начала $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения согласуются с данными Кауфмана и Козна [10] и расположены несколько ниже температур, полученных в работе [9]. При малых содержаниях никеля температуры начала мартенситного $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения (при очень быстром охлаждении [4—6]) расположены значительно ниже температур начала

¹ В работе принимала участие Н. А. Кулакова.

$\gamma \rightarrow \alpha$ превращения, полученных при умеренных скоростях охлаждения в настоящей работе и в [10]. При концентрации никеля, превышающей 15%, температуры начала $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения при умеренных скоростях охлаждения (наст. работа и [10]) совпадают с температурами, установленными при очень высоких скоростях охлаждения [6]. Это указывает на то, что в сплавах с содержанием никеля выше 15% при всех исследо-

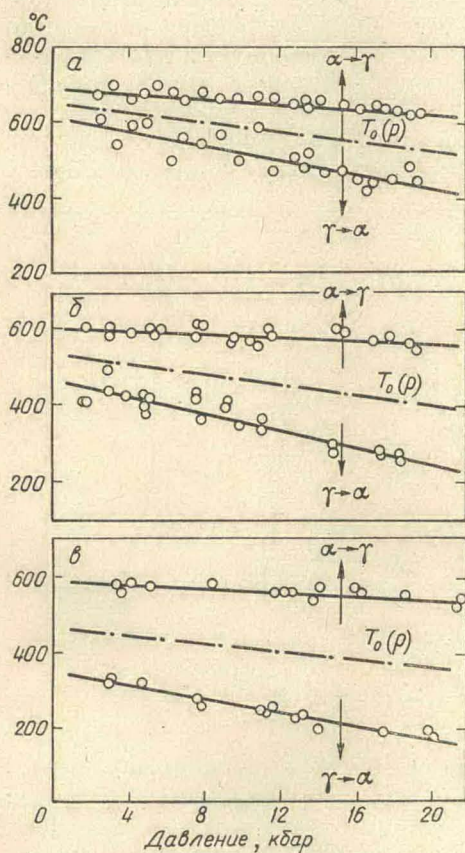


Рис. 2. Зависимость от давления температур начала $\gamma \rightarrow \alpha$ и $\alpha \rightarrow \gamma$ превращений при непрерывном охлаждении и нагреве в сплавах, содержащих 8 (а), 12 (б) и 14% Ni (в).

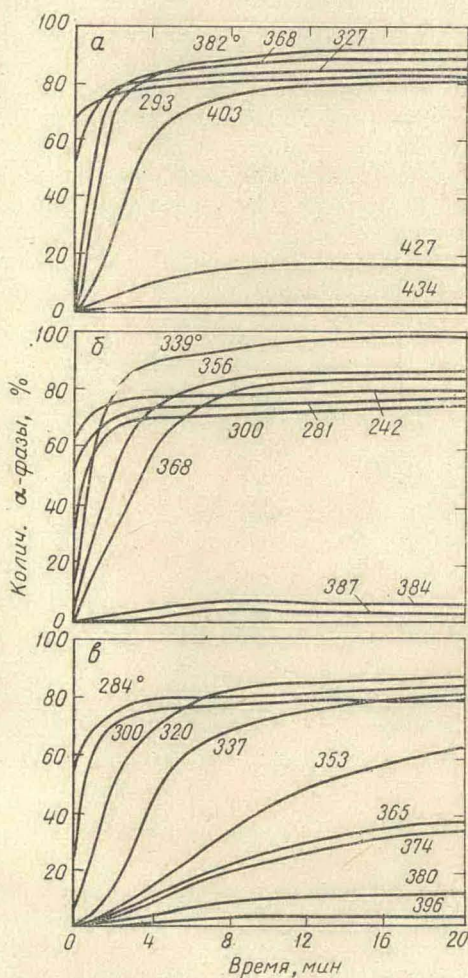


Рис. 3. Изотермическое $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение в сплаве с 10% Ni при давлениях 5 (а), 10 (б) и 15 кбар (в).

ванных скоростях охлаждения фиксируется начало мартенситного $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения.

Температуры конца $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения, полученные в настоящей работе, расположены значительно выше нижней границы двухфазной ($\alpha + \gamma$)-области равновесной диаграммы состояния системы Fe—Ni [11].

Зависимость от давления температур начала $\gamma \rightarrow \alpha$ и $\alpha \rightarrow \gamma$ превращений при непрерывном охлаждении и нагреве со скоростью 160 град/мин для трех сплавов показана на рис. 2. Там же приведены T_0 — p диаграммы $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения сплавов (линии метастабильного равновесия α - и γ -фаз одного и того же состава), построенные как средние между лини-

ями начала $\gamma \rightarrow \alpha$ и $\alpha \rightarrow \gamma$ превращений. Давление обуславливает снижение температур начала $\gamma \rightarrow \alpha$ и $\alpha \rightarrow \gamma$ превращений и точек T_0 . Средний (для трех представленных на рис. 2 сплавов) наклон соответствующих линий составляет, град/кбар: $(dT/dp)_{\gamma \rightarrow \alpha} = 9,6 \pm 1,2$; $(dT/dp)_{\alpha \rightarrow \gamma} = 2,9 \pm 1,0$; $dT_0/dp = 6,3 \pm 1,1$, что согласуется с имеющимися данными (см. [7]).

Изотермическое $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение изучалось в сплавах с 10 и 14% Ni при трех значениях давления (5; 10 и 15 кбар для сплава с 10% Ni и 4; 6,8 и 11,5 кбар — для сплава с 14% Ni) в сплавах с 5; 8; 12 и 14% Ni при одном значении давления (10; 11,5; 8 и 6 кбар соответственно). Перед регистрацией изотерм образцы выдерживались в течение 5 мин в области γ -фазы (при 720°С для всех сплавов, кроме сплава с 5% Ni, и при 800° для этого сплава), после чего путем изменения тока нагревателя быстро (со скоростью 300 град/мин) охлаждались до температуры изотермической выдержки. Изотермы $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения в сплаве с 10% Ni приведены на рис. 3.

Результаты изучения $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения в изотермических условиях показали, что в сплавах Fe—Ni, в полном соответствии с данными, полу-

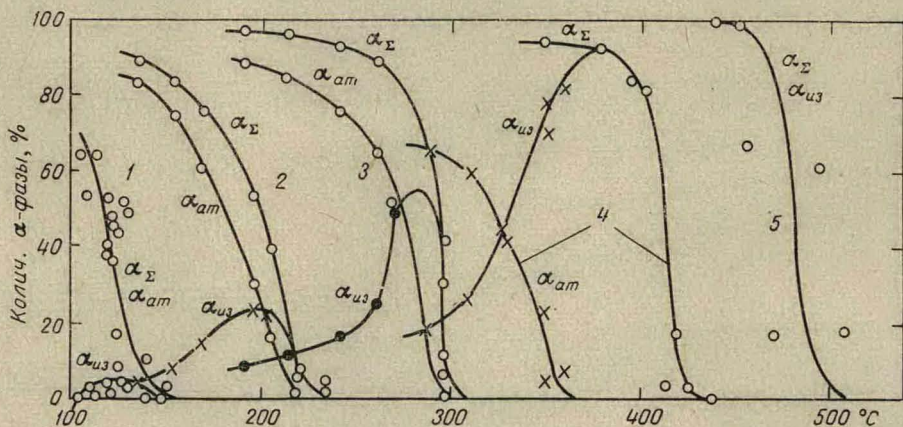


Рис. 4. Зависимость количества α -фазы, возникающей в сплавах Fe—Ni к началу $\alpha_{ат}$ и в ходе $\alpha_{из}$ изотермической выдержки, от температуры:

1 — 20% Ni, $p=5$ кбар; 2 — 14% Ni, $p=11$ кбар; 3 — 14% Ni, $p=4$ кбар; 4 — 10% Ni, $p=5$ кбар; 5 — 8% Ni, $p=4$ кбар.

ченными при непрерывном охлаждении [4—6], $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение происходит термически активируемым путем при высоких температурах и атермическим (мартенситным) путем — при более низких температурах. Вначале, при малых переохлаждениях, превращение носит чисто изотермический характер, к началу изотермы сохраняется 100% γ -фазы. По мере увеличения переохлаждения скорость изотермического превращения возрастает, однако по-прежнему превращение идет от 0% α -фазы. При достижении определенного переохлаждения к моменту начала изотермической выдержки возникает некоторое количество α -фазы. Содержание этой атермической α -фазы закономерно увеличивается по мере увеличения переохлаждения (рис. 4), количество изотермической α -фазы при этом уменьшается. Температурная зависимость количества атермической α -фазы, возникающей до начала изотермического превращения, описывается кривой, характерной для мартенситных превращений (см. рис. 4). Тот факт, что атермическое превращение наблюдается в сплавах как с низким содержанием никеля, в которых скорость изотермического превращения велика, так и с высоким, где изотермическое $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение идет с очень малыми скоростями, показывает, что

атермическое превращение является самостоятельным процессом и не обусловлено быстрым протеканием изотермического $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения.

Изотермическое $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение во всех изученных сплавах Fe—Ni обладает чертами, отличающими его от нормального превращения, установленного в сплавах Fe—Cr: максимальная скорость изотермического превращения наблюдается на начальных его стадиях (в отличие от классического нормального превращения, где максимальная скорость достигается при образовании $\sim 50\%$ новой фазы); в изотермических условиях $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение в сплавах Fe—Ni быстро затухает и прекращается при наличии γ -фазы²; количество α -фазы, которое может образоваться в изотермических условиях, зависит от переохлаждения и увеличивается при его увеличении (вплоть до начала атермического превращения). Скорость изотермического превращения и количество изотермически возникающей α -фазы велики в сплавах с малым содержанием никеля (высокой T_0) и закономерно уменьшаются по мере роста концентрации никеля в сплаве или повышении давления (снижения T_0), так что в сплаве с 20% Ni скорость и эффект изотермического превращения во всем интервале температур, где оно наблюдается, уже очень малы. Температура начала изотермического превращения снижается по мере снижения T_0 быстрее, чем температура начала мартенситного превращения, и в сплаве с 20% Ni оказывается ниже мартенситной точки (см. рис. 4).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Таким образом, в сплавах Fe—Ni рассмотренного состава полиморфное $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение может происходить двумя путями: термически активируемым и атермическим (мартенситным). Термически активируемое превращение обладает особенностями, отличающими его от нормальных полиморфных превращений и характерными для бейнитных и изотермических мартенситных превращений. Превращение нормального типа в этих сплавах не наблюдается.

Возникает вопрос, с чем связаны особенности термически активируемого $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения в сплавах Fe—Ni и почему в них не наблюдается нормального $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения, обнаруженного в сплавах Fe—Cr. Возможно, что особенности изотермического $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения в сплавах Fe—Ni обусловлены взаимодействием кристаллов возникающей α -фазы с матрицей, характерным для превращений в твердом состоянии [12—14]. Однако тот факт, что эти особенности не проявляются при $\gamma \rightarrow \alpha$ превращении в сплавах Fe—Cr (при сопоставимых температурах превращений), позволяет заключить, что особенности изотермического $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения в сплавах Fe—Ni носят иную природу и, по-видимому, являются проявлением теоретически предсказанной Д. Е. Темжиным [15] специфики полиморфного превращения, происходящего в двухфазной области диаграммы состояния, — быстрого уменьшения скорости превращения в этих условиях во времени. Такой подход позволяет объяснить различие кинетики превращения в сплавах Fe—Cr и их аналогах, где γ -область замкнута и $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение реализуется в однофазной области, и в сплавах Fe—Ni и аналогичных им сплавах (в том числе, в сплавах Fe—C), температура $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения в которых при легировании снижается и полиморфное $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение происходит внутри двухфазной области. Изучение кинетики полиморфного $\gamma \rightarrow \alpha$ превраще-

² Аналогичные особенности $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения в сплаве с 16% Ni описаны М. Д. Перкасом и В. М. Кардонским [8].

ния в сплавах указанных двух типов могло бы показать, в какой мере справедливо это предположение.

Особенности кинетики бейнитного превращения также могут быть следствием того обстоятельства, что полиморфное $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение в сплавах Fe—C происходит в двухфазной области и должно обладать теми же особенностями, что и $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение в сплавах Fe—Ni.

Особенности кинетики изотермического $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения в сплавах Fe—Ni аналогичны особенностям кинетики изотермического мартенситного превращения. В связи с этим представляется вероятным, что изотермическое мартенситное $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение, обнаруженное во многих

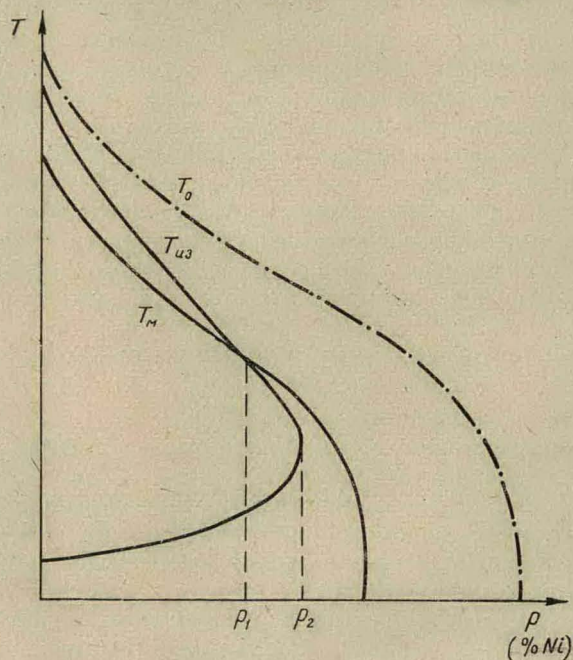


Рис. 5. Зависимость температур начала термически активируемого $T_{из}$ [16] и атермического T_M превращений от давления (схема).

сплавах на основе железа, является низкотемпературным продолжением термически активируемого превращения, аналогичного превращению в сплавах Fe—Ni.

Более быстрое снижение температуры начала термически активируемого превращения по сравнению с мартенситной точкой по мере возрастания содержания никеля и увеличения давления (по мере снижения T_0) является общей закономерностью для термически активируемых процессов [16]. Вследствие этого взаимное расположение температурных интервалов термически активируемого и атермического превращений может меняться: изотермическое превращение может начинаться при температурах как более высоких, чем температура начала атермического превращения T_M (при $p < p_1$, рис. 5), как наблюдается в сплавах Fe—Ni с высокими T_0 , так и более низких, чем T_M (при $p > p_1$ см. рис. 5). При еще более низких значениях T_0 (большем содержании легирующих элементов, большем давлении), например, при $p > p_2$ (см. рис. 5) изотермическое превращение может вовсе отсутствовать.

Наконец, крайне важным является вопрос о влиянии на кинетику термически активируемого $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения малых примесей, и в пер-

вую очередь углерода. Представляет интерес выяснить, в какой мере обнаруженные в исследованных сплавах (содержащих около 0,02% С) особенности $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения связаны с присутствием в сплаве углерода.

ВЫВОДЫ

1. В сплавах Fe—Ni с концентрацией никеля от 5 до 20% $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение может происходить двумя путями: термически активируемым и атермическим (мартенситным).

2. Термически активируемое (изотермическое) $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение обладает чертами, отличающими его от нормальных полиморфных превращений и характерными для бейнитных и изотермических мартенситных превращений (затухает в изотермических условиях при наличии исходной фазы; количество α -фазы, образующейся в изотермических условиях, увеличивается при снижении температуры изотермы и др.).

3. Скорость и эффект изотермического $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения уменьшаются по мере увеличения содержания никеля и повышения давления (то есть по мере снижения T_0).

4. Температура начала изотермического $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения снижается при снижении T_0 быстрее, чем температура начала атермического превращения. В связи с этим в зависимости от легирования или давления взаимное расположение температурных интервалов термически активируемого и атермического $\gamma \rightarrow \alpha$ превращений может меняться, оба типа превращения могут наблюдаться в «чистом» виде или накладываться.

5. Особенности кинетики полиморфного $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения в сплавах Fe—Ni, так же как и особенности бейнитных превращений, связаны, по-видимому, с предсказанной Д. Е. Темкиным спецификой протекания бездиффузионных превращений внутри двухфазной области равновесной диаграммы состояний.

Институт металловедения и физики металлов
ЦНИИЧМ им. И. П. Бардина

Поступила в редакцию
24 июля 1972 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коган Л. И., Энтин Р. И. Проблемы металловедения и физики металлов, сб. 2, М., Metallurgizdat, 1951, стр. 204.
2. Энтин Р. И. Превращения аустенита в стали, М., Metallurgizdat, 1960.
3. Омельченко А. В., Эстрин Э. И. ФММ, 1968, 25, 821.
4. Gilbert A., Owen W. S. Acta Met., 1962, 10, 45.
5. Swanson W. D., Parr J. G. J. Iron a. Steel Inst., 1964, 202, 104.
6. Izumiyama M., Tsuchiya M., Imai Y. Sci. Reports Res. Inst. Tohoku Univ., 1970, A22, 93.
7. Эстрин Э. И. Итоги науки и техники, Металловедение и термическая обработка, М., ВИНТИ, 1971, стр. 5.
8. Перкас М. Д., Кардонский В. М. Высокопрочные мартенситностареющие стали, М., изд. «Металлургия», 1970.
9. Jones F. W., Pumphery W. I. J. Iron a. Steel Inst., 1949, 163, 121.
10. Kaufman L., Cohen M. Trans. AIME, 1956, 206, 1393.
11. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов, т. 2, М., Metallurgizdat, 1962, стр. 723.
12. Курдюмов Г. В. Явления закалки и отпуска стали, М., Metallurgizdat, 1960.
13. Эстрин Э. И. ФММ, 1963, 15, 638.
14. Ройтбурд А. Л. Несовершенства кристаллического строения и мартенситные превращения, М., изд. «Наука», 1972, стр. 7.
15. Темкин Д. Е. Кристаллография, 1972, 17, 77.
16. Эстрин Э. И. ФТТ, 1971, 13, 1501.

УДК 669.35'71 : 536.424

ДЕФОРМАЦИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ ФОРМЫ ПРИ МАРТЕНСИТНОМ ПРЕВРАЩЕНИИ В СПЛАВЕ МЕДЬ—ОЛОВО

И. А. Арбузова, Ю. Н. Коваль, В. В. Мартынов, Л. Г. Хандрос

В интервале температур прямого мартенситного превращения наблюдалось повышение пластичности в сплаве медь—олово, вызванное возникновением кристаллов мартенсита с преимущественной ориентировкой. При обратном мартенситном превращении происходит возврат формы, обусловленный восстановлением исходных кристаллов высокотемпературной фазы. Релаксация напряжений при изотермической выдержке ниже A_s смещает температурный интервал обратного мартенситного превращения и связанный с ним возврат формы в сторону более высоких температур.

Изменение формы областей, претерпевающих мартенситное превращение и последующее восстановление формы кристаллов исходной фазы при обратном переходе впервые было обнаружено на сплавах медь—олово [1]. Оно соответствует изменению формы элементарной ячейки с учетом аккомодации при бездиффузионной кооперативной перестройке решетки. Поскольку в поликристаллических образцах все ориентировки равновероятны и при мартенситных превращениях в каждом кристалле исходной фазы образуется определенное число ориентировок, соответствующих кристаллографическим взаимосвязям, размеры образца изменяются только за счет объемных изменений. В тех случаях, когда мартенситное превращение происходит под воздействием внешних напряжений, возникает преимущественная ориентировка кристаллов. Это приводит к макроскопической деформации, состоящей из суммы составляющих деформации превращенных областей.

Пластическая деформация образца, реализовавшаяся в результате мартенситного превращения, может быть снята нагревом при обратном переходе мартенситной фазы в исходную, поскольку каждая превращенная область восстанавливает исходную форму. Такое восстановление при нагреве после деформации в интервале температур мартенситного превращения, получившее название «эффекта памяти», в последнее время наблюдалось на ряде металлов и сплавов [2—5]. Особенно отчетливо, с полным восстановлением исходной формы, этот эффект проявляется в сплавах с упругими кристаллами мартенсита [6, 7]. В сплавах с большим температурным гистерезисом восстановление формы может быть неполным [8].

Наблюдаются случаи, когда деформация образца, находящегося в мартенситном состоянии, приводит к аналогичному эффекту [3, 9]. Хотя механизм этого явления не во всех случаях ясен, на основании имеющихся данных можно считать, что он связан с изменением элементов аккомодации (двойники, дефекты упаковки, переориентация отдельных участков мартенситной фазы) при приложении напряжений и последующем восстановлении исходных кристаллов в процессе обратного превращения.

Так, например, в сплавах Cu—Al—Ni и Cu—Al—Mn под действием напряжений в мартенситной фазе происходит изменение субструктуры —