

Влияние упорядочения на величину объемного изменения и эффект памяти формы при мартенситном превращении в сплаве Fe₃Pt

© Ю.Н. Коваль, С.А. Пономарева

Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины,
03680, МСП, Киев-142, Украина
e-mail: www.koval.imp.kiev.ua;
www.Sv-Ponomaryova@yandex.com

(Поступило в Редакцию 13 октября 2010 г.)

Исследовано влияние термообработки на значение объемного эффекта ($\Delta V/V$) и степень восстановления формы при мартенситном превращении для сплава Fe-24 at.% Pt. Установлено, что увеличение времени отжига от 0 до 300 min при 650°C приводит к плавному снижению $\Delta V/V$ от 1.26% для закаленного состояния до 0.987% для $\tau = 300$ min. Характеристические температуры мартенситного превращения понижаются, а гистерезис проходит через минимум. Эффект памяти формы в термообработанных образцах после $\tau = 40$ min достигает 100%.

Введение

Система Fe–Pt является классическим объектом исследования мартенситного превращения (МП), которому посвящено значительное количество работ [1–8]. Реализация перехода порядок–беспорядок, магнитного и мартенситного превращения открывает ряд особенностей, изучение которых далеко от завершения. Открытым остается вопрос о взаимном влиянии этих превращений, частично он решен на примерах исследования отдельных характеристик в работах [9–19].

Особенностью мартенситного перехода в сплаве Fe–Pt является наличие возможности изменения способа его реализации. Закаленный сплав состава Fe₃Pt находится в разупорядоченном состоянии и показывает взрывную кинетику МП. При определенном режиме термообработки он переходит в упорядоченное состояние и МП становится термоупругим [13], которое характеризуется малой величиной химической движущей силы; незначительной сдвиговой компонентой деформации формы; малым объемным эффектом МП и высоким пределом упругости матрицы [14].

Объемный эффект при мартенситном превращении в системе Fe–Pt исследован в работе [15]. Было установлено, что при разных степенях упорядочения эта величина имеет разный знак: в разупорядоченном состоянии она равна +1.4%, а при значении параметра дальнего порядка $0.8\Delta V/V = -0.5\%$.

Настоящая работа посвящена исследованию эволюции объемного эффекта при мартенситном превращении в сплаве Fe–Pt вследствие упорядочения, а также эффекта памяти формы в зависимости от режима термообработки.

Экспериментальные методы

Сплав Fe–Pt с содержанием Pt 24 at.% был выплавлен в индукционной печи в атмосфере аргона. В качестве

шихтовых материалов использовано карбонильное железо чистотой 99.98 и платина чистотой 99.99. Полученный сплав гомогенизирован в вакууме при температуре 1100°C на протяжении 10 h.

Для определения величины объемного эффекта и характеристических температур МП использовался dilatометр, построенный на базе прибора „Микрон-02“ (образцы цилиндрической формы длиной 6 mm и диаметром 2 mm). Значение восстанавливаемой деформации (эффект памяти формы) измерялось методом трехточечного изгиба (пластинки размером $0.45 \times 2 \times 15$ mm) [16]. Режимы термической обработки исследованных образцов приведены в табл. 1.

Результаты и обсуждение

На рис. 1–3 представлены dilatометрические и деформационные кривые для сплава Fe–24Pt при различных предварительных термических обработках.

Закаленное состояние Fe–24Pt характеризуется значительным температурным гистерезисом превращения (ΔT): 240°C и объемным эффектом: +1.26% (рис. 1, a). В результате отжига наблюдается изменение формы dilatометрической кривой и постепенное сужение ΔT (табл. 2).

Таблица 1. Режимы термообработки сплава Fe–Pt

№	Режимы термообработки
1	Закалка от 1000°C/вода
2	Отжиг при 650°C, 20 min
3	То же, 30 min
4	» », 40 min
5	» », 60 min
6	» », 180 min
7	» », 300 min
8	» », 2400 min

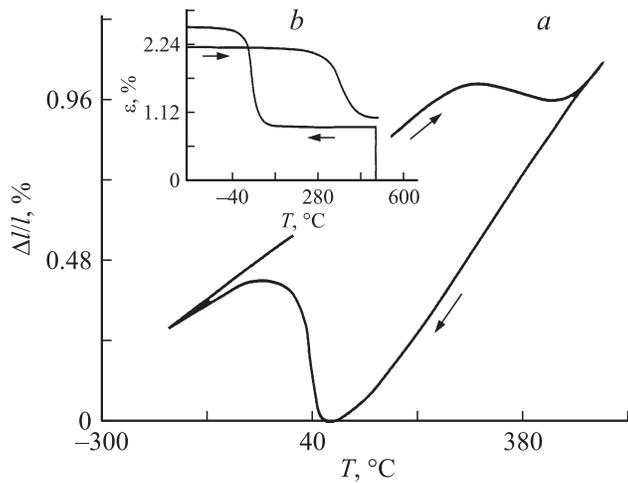


Рис. 1.

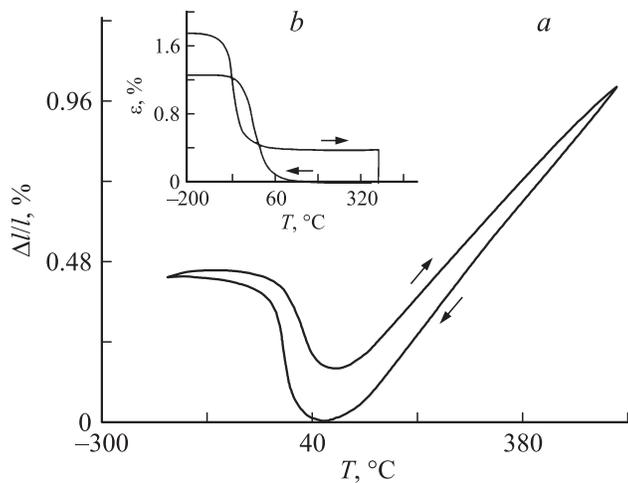


Рис. 2.

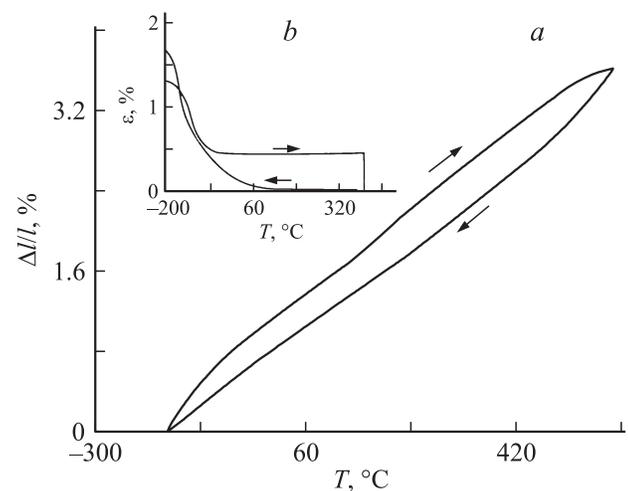


Рис. 3.

Таблица 2. Характеристические значения температуры, объемный эффект и степень восстановления формы при мартенситном превращении в сплаве Fe–Pt

№	$M_s, ^\circ\text{C}$	$M_f, ^\circ\text{C}$	$A_s, ^\circ\text{C}$	$A_f, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$\Delta V/V, \%$	$K_{\text{shme}}, \%$
1	60	-55	300	430	240	1.26	60
2	70	-70	190	430	120	1.26	75
3	25	-80	90	255	65	1.25	85
4	25	-75	-35	50	60	1.215	100
5	30	-90	-65	65	95	1.2	100
6	30	-105	-85	60	115	1.02	100
7	30	-105	-85	70	115	0.987	100
8	—	—	—	—	—	—	100

После отжига сплава на протяжении 40 min гистерезис превращения сужается до 60°C . Объемный эффект при этом также снижается до $+1.215\%$ (рис. 2, *a*). При увеличении времени упорядочения объемный эффект продолжает уменьшаться до 0.987% ($\tau = 300$ min). В результате отжига на протяжении 2400 min при 650°C получена зависимость, характерная для нормального теплового расширения материала (рис. 3, *a*). Таким образом, согласно дилатометрическим измерениям, при этой термообработке фазовый переход отсутствует. Но исходя из данных по эффекту памяти формы он имеет место (рис. 3, *b*).

При исследовании эффекта памяти формы (ЭПФ Shape memory effect) было установлено, что в неупорядоченном состоянии при широком гистерезисе восстановления формы (K_{shme}) составляет 60% (рис. 1, *b*). Отжиг в течение 20 min при 650°C приводит к возрастанию этой величины до 75% (табл. 2). В результате более длительного упорядочения ($\tau = 40$ min) коэффициент восстановления формы при МП достигает 100% на первом цикле (рис. 2, *b*) и сохраняется для всех дальнейших режимов термообработки (табл. 2).

Особенное внимание следует обратить на поведение сплава при отжиге на протяжении 2400 min. Из рис. 3, *b* видно, что температурный интервал МП настолько смещен в сторону низких температур, что полную петлю гистерезиса не удается зафиксировать даже при охлаждении до -196°C , хотя мартенситное превращение имеет место.

На рис. 4 приведены зависимости характеристических температур МП от длительности отжига. Как видно из рисунка, температура начала прямого мартенситного превращения (M_s) вследствие проведенных термообработок понижается в пределах 30 градусов: от 60°C (закаленное состояние) до 30°C (отжиг на протяжении 60 min при 650°C). При дальнейшем увеличении времени упорядочения температура M_s не меняется. Температура начала обратного МП (A_s) в случае закаленного состояния составляет 300°C , а в результате отжига на протяжении 40 min при 650°C она понижается до -35°C (рис. 4). При дальнейшем отжиге (до 180 min)

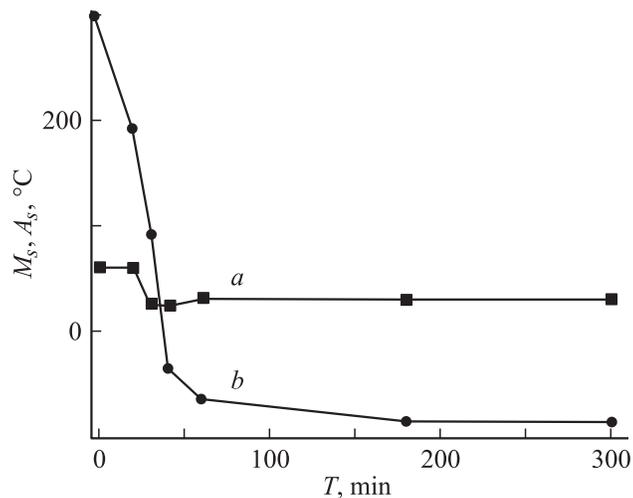


Рис. 4.

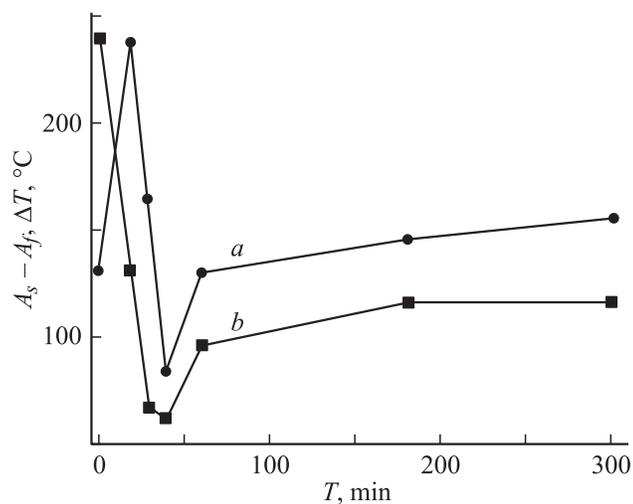


Рис. 5.

As снижается еще на 50 градусов, последующее увеличение времени отжига не меняет величины As.

Таким образом, для режимов термообработок 1–3, согласно табл. 1, наблюдается ситуация, когда температура начала прямого мартенситного превращения ниже температуры начала обратного мартенситного превращения ($M_s < A_s$). Начиная с длительности отжига 40 min происходит изменение соотношения между температурами начала прямого и обратного МП ($M_s < A_s$ на $M_s > A_s$), что впервые было зафиксировано в работе [13]. Авторы этой работы утверждают, что при переходе от $M_s < A_s$ к $M_s > A_s$ существенно расширяется температурный интервал обратного МП, но они ориентировались на значительные времена отжига: на протяжении 10, 100 и 1050 h. При коротких временах термообработки (режимы приведены в табл. 1) при переходе от $M_s < A_s$ к $M_s > A_s$ (режим термообработки 4) температурный интервал обратного МП сужается, а затем, при

дальнейшем отжиге, происходит некоторое расширение (рис. 5, a).

Исследование гистерезиса МП показало, что значительный для закаленного состояния (240°C), он достигает минимума в результате предварительного отжига на протяжении 40 min и составляет 60°C , после чего опять наблюдается некоторое возрастание температурного гистерезиса при отжигах на протяжении 60 и 180 min, а затем при увеличении τ до 300 min его величина не меняется (рис. 5, b).

На рис. 6, 7 представлены результаты анализа объемного эффекта при МП. Для закаленного состояния сплава Fe_3Pt объемное изменение составляет +1.26%. Отжиг приводит к снижению $\Delta V/V$: для $\tau = 300$ min при 650°C объемный эффект уменьшается до значения 0.987% (рис. 6). При исследовании изменения величины объемного эффекта в зависимости от количества реализованных термоциклов в случае закаленного состояния после 15 термоциклов объемный эффект практически

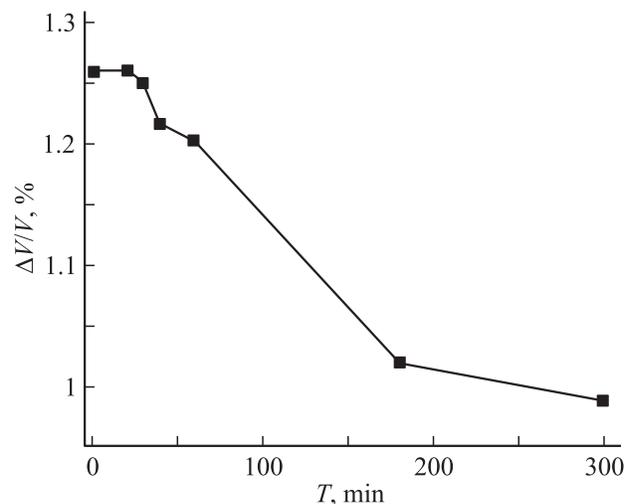


Рис. 6.

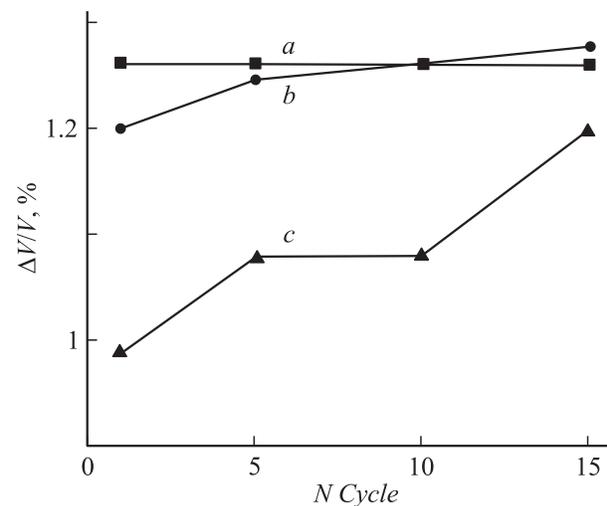


Рис. 7.

не изменяется (рис. 7, кривая *a*). Для отжигов на протяжении 60 и 300 min соответственно наблюдается возрастание величины $\Delta V/V$ в результате циклирования (рис. 7, кривая *b, c*). Таким образом, можно сделать предположение, что уменьшение $\Delta V/V$ при МП связано с залечиванием дефектов в результате отжига закаленного состояния [17]. При термоциклировании отожженного состояния уже 15 термоциклов, очевидно, приводят к появлению дополнительных дефектов и $\Delta V/V$ увеличивается. В закаленном состоянии количество дефектов достаточно велико и относительно небольшое термоциклирование существенно не изменяет дефектного состояния, что, в свою очередь, не сказывается на величине $\Delta V/V$. Однако это утверждение необходимо подтвердить структурными исследованиями.

Выводы

1. Исследование изменения объемного эффекта при мартенситном превращении под влиянием предварительной термической обработки показало, что в зависимости от длительности отжига при $T = 650^\circ\text{C}$ объемный эффект уменьшается от 1.26% для закаленного состояния до 0.987% для отжига $\tau = 300$ min.

2. Характеристические значения температуры МП понижаются с увеличением времени отжига, а гистерезис проходит через минимум ($\Delta T = \min$ при $\tau = 40$ min). При этом происходит изменение соотношения между характеристическими значениями температуры мартенситного превращения с $M_s < A_s$ на $M_s > A_s$.

3. Коэффициент восстановления формы достигает 100% в результате отжига на протяжении 40 min и сохраняет свое значение вплоть до $\tau = 2400$ min. Вследствие отжига на протяжении 40 min МП приобретает термоупругий характер.

Список литературы

- [1] *Kajiwara S., Owen W.S.* // Metall. Trans. 1974. Vol. 5. N 9. P. 2047–2061.
- [2] *Tadaki T., Kijune K., Kubota Y., Yamaoka H.* // Mater. Sci. Eng. A. 2006. Vol. 438–440. P. 407–410.
- [3] *Gruner M.F., Adeagbo W.A., Zayak A.T., Hucht A., Entel P.* // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 81. P. 064 109.
- [4] *Wayman C.M., Shimizu K.* // Metal Sci. J. 1972. Vol. 6. P. 175–183.
- [5] *Umemoto M., Wayman C.M.* // Metallography. 1979. Vol. 12. N 1. P. 23–32.
- [6] *Tong H.C., Wayman C.M.* // Acta Metall. 1975. Vol. 23. N 2. P. 209.
- [7] *Umemoto M.O., Wayman C.M.* // Acta Metall. 1978. Vol. 26. N 10. P. 1529–1549.
- [8] *Podgorny M.* // Phys. Rev. B. 1991. Vol. 43. N 13. P. 11 300–11 318.
- [9] *Sumiyama K., Shiga M., Nakamura Y.* // J. Magn. Magn. Mat. 1983. Vol. 31–34. Part 1. P. 111–112.
- [10] *Oomi G., Araki H.* // J. Magn. Magn. Mat. 1995. Vol. 140–144. P. 83–84.
- [11] *Foos M., Frantz C., Durupt S., Gavoille G.* // Scripta Metall. 1977. Vol. 11. N 8. P. 655–658.
- [12] *Wayman C.M.* // Scripta Metall. 1971. Vol. 5. N 6. P. 489–492.
- [13] *Dunne D.P., Wayman C.M.* // Metall Trans. 1973. Vol. 4. N 1. P. 137–145; P. 147–152.
- [14] *Christian J.W.* The theory of transformation in metals and alloys. Oxford: Pergamon Press, 2002.
- [15] *Tadaki T., Shimizu K.* // Scripta Metall. 1975. Vol. 9. N 7. P. 771–776.
- [16] *Мартынов .В., Хандрос Л.Г.* // ФММ. 1975. Т. 39. № 5. С. 1037–1043.
- [17] *Лариков Л.Н., Юрченко Ю.Ф.* Структура и свойства металлов и сплавов. Тепловые свойства металлов и сплавов. Справочник. К.: Наук. думка, 1985. 437 с.