

05

Аномалии физических свойств метастабильных сплавов на Fe–Ni-основе, выявляемые в процессе нагрева при $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращении

© Н.Д. Земцова

Институт физики металлов УрО РАН,
620990 Екатеринбург, Россия
e-mail: zemtsova@imp.uran.ru

(Поступило в Редакцию 26 июля 2013 г.)

Проанализированы результаты исследований очередности формирования различных морфологических форм ревертированного аустенита в температурном интервале обратного $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения в метастабильных сплавах на Fe–Ni-основе. Особое внимание уделено механизму образования протяженных кристаллов новой фазы, формирующихся в средней части температурного интервала обратного $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения. Установлена связь между формированием крупных протяженных пластин и аномалиями в изменении физических свойств метастабильных сплавов на Fe–Ni-основе.

Введение

Система Fe–Ni является ключевой подсистемой многих сплавов, имеющих широкое применение в промышленности. Изучение закономерностей образования аустенита при нагреве метастабильных сплавов (испытывающих $\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \gamma$ -превращение) этой системы составляет необходимый и важный раздел в теории термической обработки стали. От структуры аустенита, упрочненного фазовым наклепом, во многом зависят конечные свойства изделий.

Известно, что в процессе обратного $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения в сплавах на Fe–Ni-основе формируется ревертированный аустенит различной морфологии [1–6]: дисперсный аустенит, названный в [4] „ γ -мартенситом“, крупные протяженные пластины и глобулярный аустенит. Однако в литературе нет единого мнения о последовательности формирования различных форм ревертированного аустенита.

На примере метастабильных сплавов Fe–Ni–Ti [5–7] показано, что в температурном интервале обратного $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения физические характеристики сплавов меняются немонотонно. Весьма любопытным оказались результаты исследования, проведенного дилатометрическим и калориметрическим методами: поведение этих характеристик не соответствует изменению намагниченности образца. В [6] аномальное изменение свойств связали с формированием крупных протяженных пластин. В [7, 8] высказано предположение, что крупные протяженные пластины представляют собой новую промежуточную фазу с решеткой $9R$. Именно формированием фазы с иной кристаллической решеткой можно объяснить наблюдаемое изменение всех физических характеристик в температурном интервале обратного $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения.

Наряду с $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращением в сплавах на Fe–Ni–Ti-основе при нагреве развиваются процессы старения

α - и γ -фаз с выделением фазы Ni_3Ti и ее растворением [9], которые вносят свой вклад в дилатометрические и калориметрические эффекты. Поэтому в настоящей работе с целью исключить влияние сопутствующих фазовых превращений сопоставлено поведение различных физических свойств для бинарного метастабильного сплава Fe–Ni. Известна немонотонность калориметрической [10] и дилатометрической [4] кривых для сплавов Fe–Ni, по составу близких к Fe–32%Ni, и при условии их медленного нагрева. Причина перегиба на дилатометрической кривой в [4] не обсуждается, а выделение тепла, зарегистрированное калориметрически в средней части температурного интервала обратного $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения, объяснено в [10] перераспределением никеля между γ - и α -фазами. В обеих работах не обсуждается связь между аномальным изменением свойств и структурой формирующегося ревертированного аустенита. Установление этой связи является задачей настоящего исследования.

Методика эксперимента

Сплав Fe–32%Ni, содержащий не более 0.01%С, послековки на прутки сечением 15×15 мм был гомогенизирован при 1100°C в течение 48 h и резко закален в воде. Сплав имел исключительно однофазную аустенитную структуру с равноосным зерном, размером в среднем $600 \mu\text{m}$. Охлаждение в жидком азоте и медленный отогрев на воздухе до комнатной температуры привели к формированию $\sim 80\%$ α -фазы атермической морфологии. Для определения положения температурного интервала обратного $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения и скорости его протекания использовали магнитометрический метод исследования в фиксированном поле 3 kOe со скоростью нагрева 0.3 K/min , начиная от 200°C . Образцы для измерения намагниченности при нагреве в вакууме имели вид крупинки диаметром 0.5 mm и массу $\sim 0.6 \text{ mg}$.

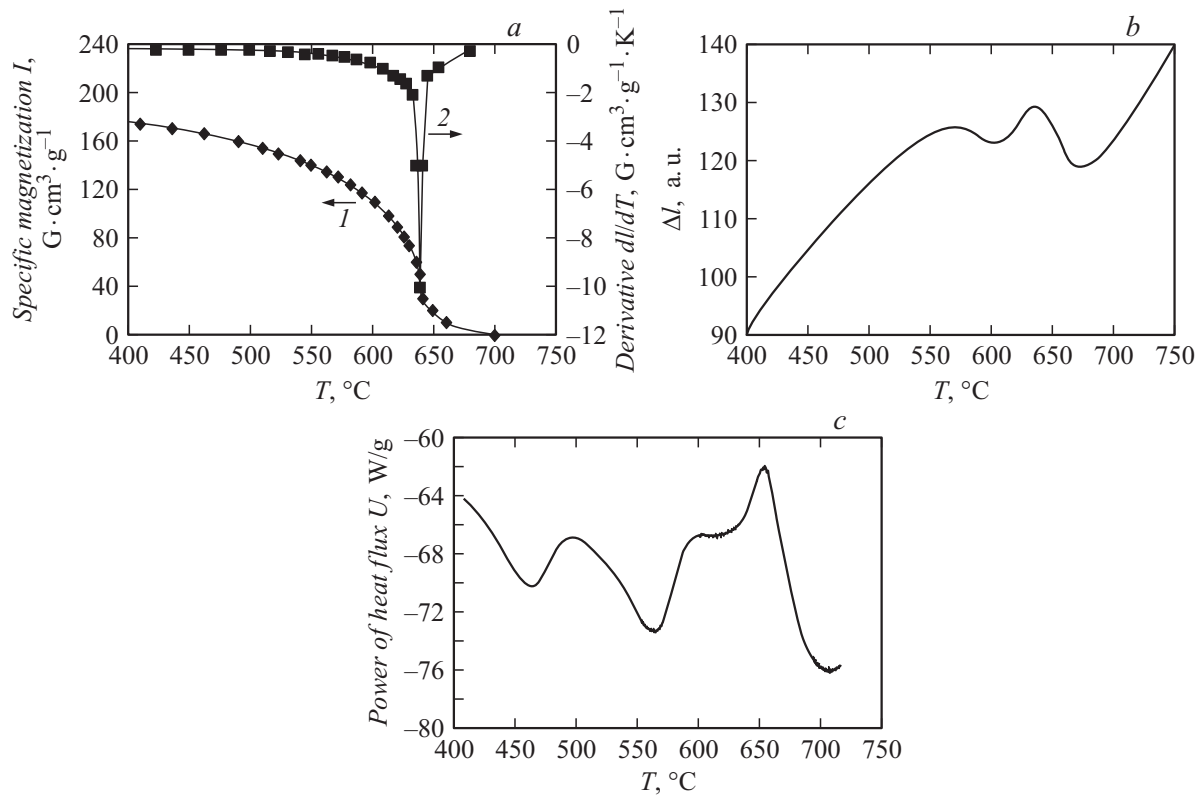


Рис. 1. Изменение физических характеристик сплава N25XT2 в процессе нагрева до 750°C со скоростью 10 K/min; *a* — магнитные свойства: намагниченность (*I*), производная по температуре (*2*), *b* — удлинение образца, *c* — калориметрическая кривая.

Намагниченность вдоль направления магнитного поля измеряли на „магнитных весах Фарадея“: по силе втягивания образца в неоднородное магнитное поле. Градиент поля составлял менее 2% величины поля на миллиметр. Погрешность измерения внешнего магнитного поля — 0.5%, погрешность измерения намагниченности — 1.5%, погрешность измерения температуры $\sim 2^\circ C$.

Для исследования структуры сплава обратное $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение осуществляли при медленном нагреве со скоростью 0.3 K/min от комнатной температуры до 400°C и до 500°C. Охлаждение образцов до комнатной температуры осуществляли на воздухе. Исходный размер образцов $15 \times 15 \times 10$ mm. Исследование структуры сплава осуществлено на сканирующем электронном микроскопе и на электронном микроскопе JEM 200CX в центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН.

Результаты исследования и их обсуждение

В первую очередь проведем анализ литературных данных о месте формирования различных морфологических форм ревертированного аустенита в температурном интервале обратного $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения.

В [11] электронно-микроскопическим методом реплик следили за изменением структуры образцов после нагрева в температурный интервал обратного $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения сплава Fe–32%Ni. Сделан вывод о развитии конкурирующих (следовательно, одновременно протекающих) процессов формирования дисперсных кристаллов и крупных протяженных пластин. Однако в [12] уже определенно обозначена следующая последовательность в изменении морфологии новой формирующейся фазы: дисперсные кристаллы \rightarrow крупные протяженные пластины \rightarrow глобулярный аустенит.

В [4,13] говорится об образовании крупных протяженных пластин в самом начале температурного интервала обратного $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения в сплаве Fe–31.5%Ni.

Авторы [10] вообще не обнаружили крупные протяженные пластины новой фазы в сплаве Fe–32.5%Ni.

Что касается формирования глобулярного ревертированного аустенита, то о месте его формирования в температурном интервале обратного $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения противоречий нет: глобулярный аустенит формируется на завершающей стадии обратного превращения.

В процессе исследования механизма и кинетики обратного $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения в метастабильных Fe–Ni–Ti сплавах [5–7] обнаружена та же последовательность формирования различных морфологических форм ревертированного аустенита, что и в работе [12]:

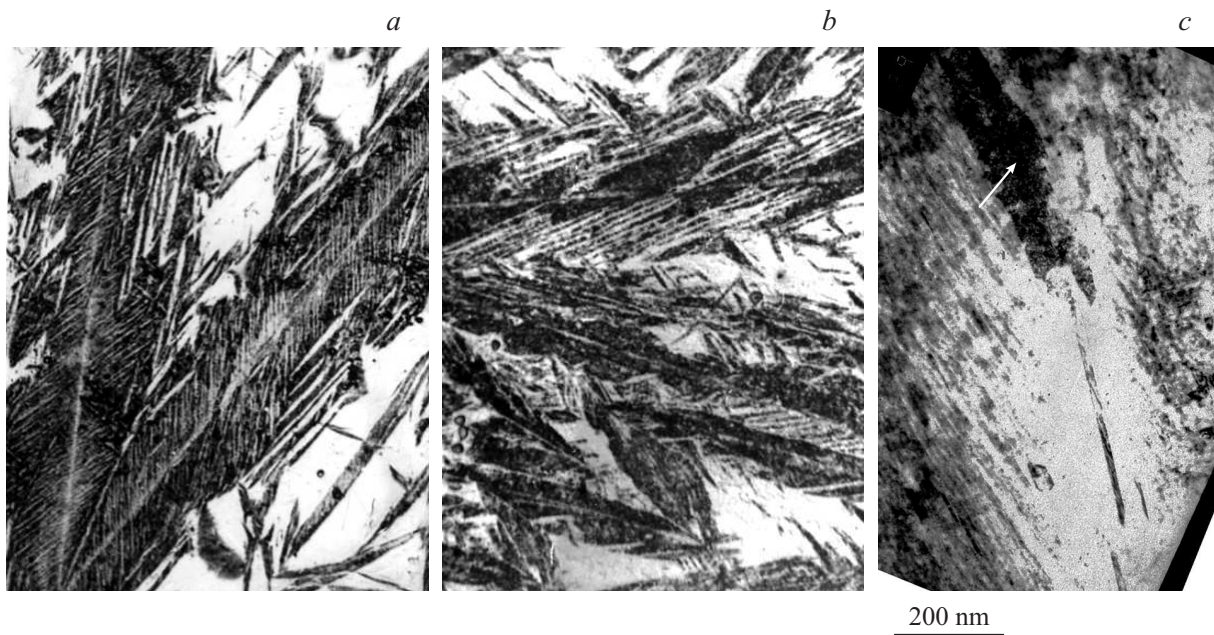


Рис. 2. Структура ревертированного аустенита метастабильных сплавов Fe–Ni–Ti: *a, b* — в оптическом микроскопе, $\times 600$, *c* — в электронном микроскопе. Формирование крупных протяженных пластин сопровождается растворением ранее выделившейся фазы Ni₃Ti в α -фазе. На торце пластины виден глобуль ревертированного аустенита — указан стрелкой.

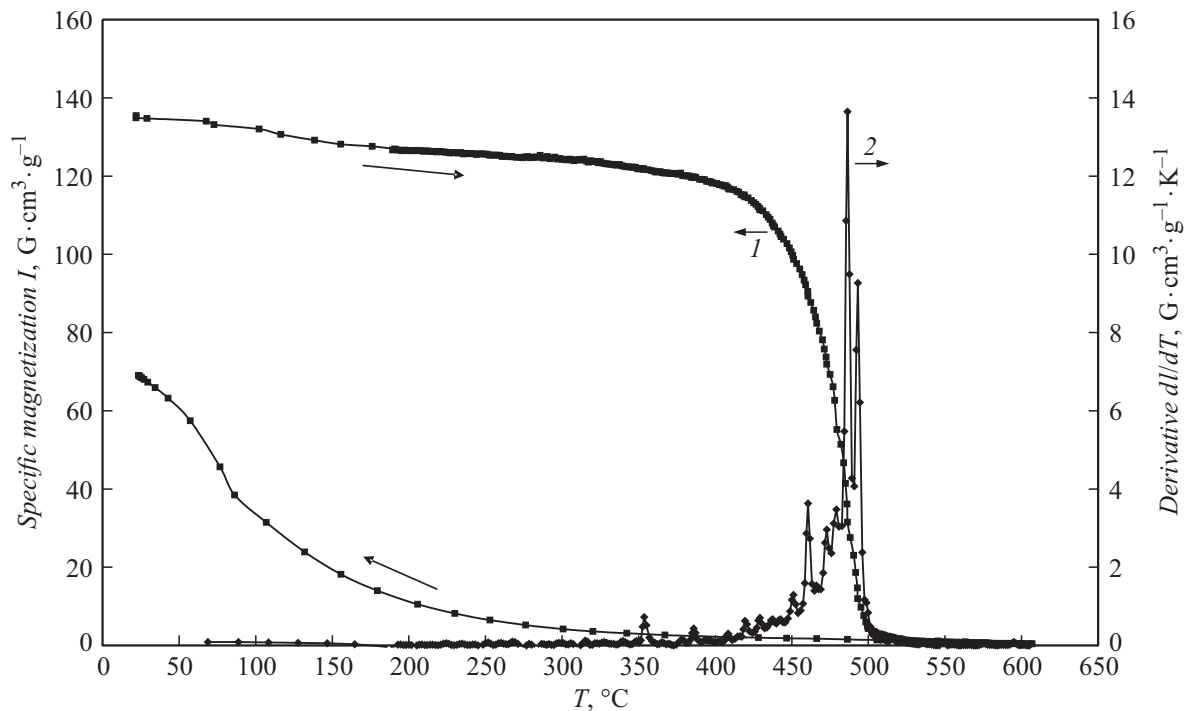


Рис. 3. Магнитометрические характеристики сплава Fe–32%Ni, регистрируемые в процессе нагрева со скоростью 0.3 K/min в магнитном поле 3 кОе: намагниченность (*1*) и относительная производная намагниченности по температуре (*2*).

дисперсные кристаллы → крупные протяженные пластины → глобулярный аустенит. Изменение физических характеристик: намагниченности, удлинения и тепловых эффектов показано на рис. 1. Температурный интервал обратного превращения для сплава H25XT2: 550–700°C.

Наибольшая скорость образования парамагнитной фазы регистрируется в интервале температур 610–640°C (*2*), и ее количество (как предполагалось, ревертированного аустенита) увеличивается на 40% (рис. 1, *a*). Однако в этот же период (в средней части температурного

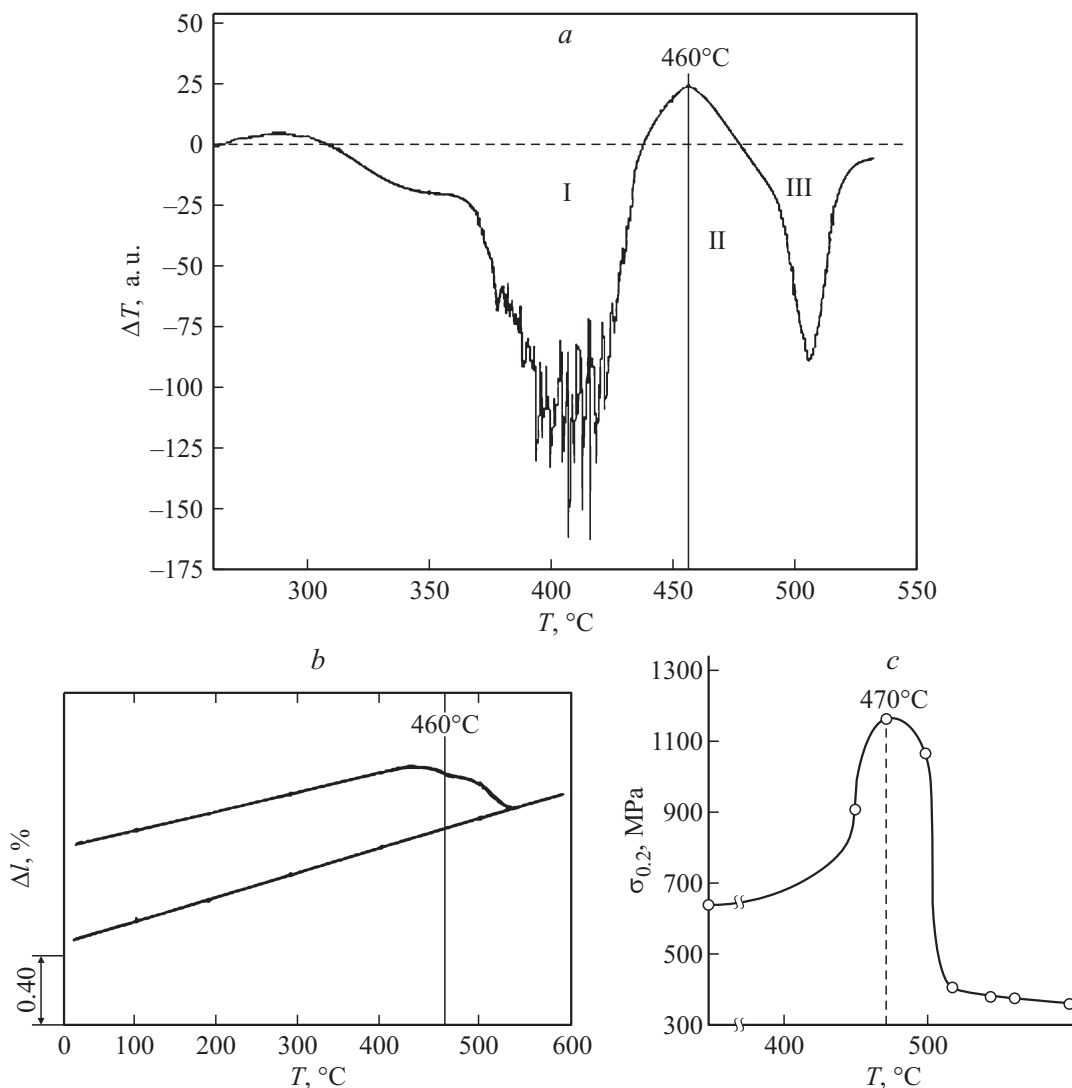


Рис. 4. Изменение физических характеристик бинарных сплавов Fe–Ni в процессе медленного нагрева со скоростью 0.3 K/min: *a* — калориметрические эффекты в сплаве N32.5 [5], на оси ординат отложена разность температур между образцом и эталоном в условных единицах, 25 условных единиц = 0.125°C, *b* — удлинение образца сплава N31.5 [4], *c* — предел текучести сплава N30 после отжига в течение 1 h при температурах интервала обратного превращения из [14].

интервала обратного $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения) не наблюдается поглощения тепла и уменьшения длины образца, которые с необходимостью должны сопровождать $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение (рис. 1, *b, c*). Именно в этом периоде протяженностью в $\sim 30^\circ\text{C}$ наблюдается формирование крупных протяженных пластин новой фазы на фоне исходного α -мартенсита, слабо травящихся при металлографическом исследовании и часто располагающихся параллельно друг к другу или в виде ферм, что характерно для атермической кинетики образования (рис. 2, *a, b*).

Анализ наших и литературных данных также позволяет увидеть, что и в бинарных метастабильных сплавах Fe–Ni в процессе медленного нагрева наблюдается несоответствие в поведении физических характеристик. На рис. 3 приведены результаты магнитометрического

исследования сплава Fe–32%Ni в процессе нагрева со скоростью 0.3 K/min.

Видно, что заметное увеличение скорости развития $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения начинается с 460°C и продолжается вплоть до 500°C. Температура начала обратного $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения — 310°C, температура конца превращения — 515°C.

На рис. 4, *a* воспроизведены наблюдаемые калориметрические эффекты в сплаве N32.5 при нагреве 0.3 K/min [10], на рис. 4, *b* — удлинение образца сплава N31.5 при нагреве с той же скоростью [4].

Обратим внимание, что при расхождении состава исследованных сплавов в 1% (N32.5 в [10] и N31.5 в [4]) температурные интервалы аномального изменения свойств практически совпадают. В районе 460°C формируется максимум выделения тепла на калоримет-

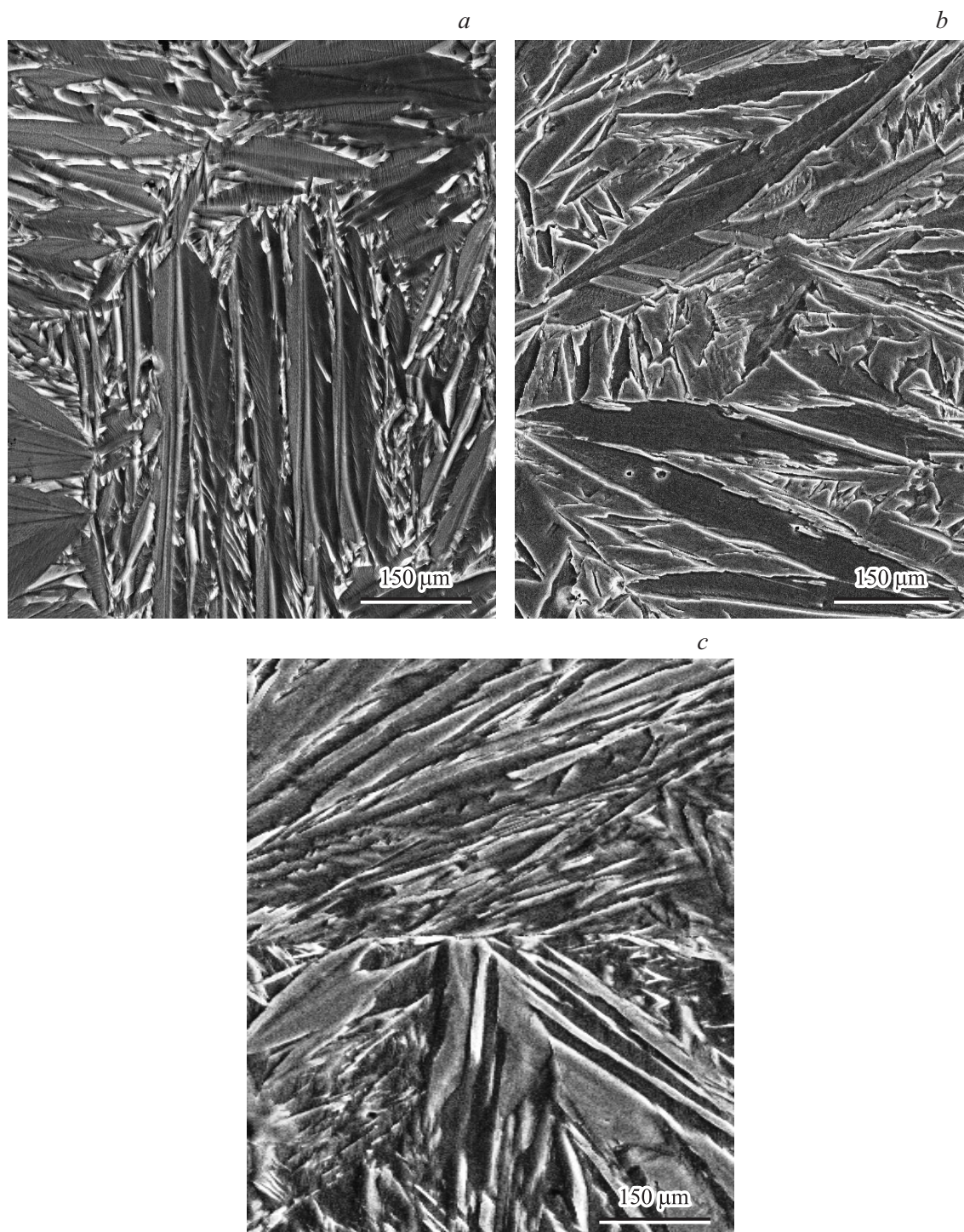


Рис. 5. Структура сплава Fe–32%Ni: *a* — исходный мартенсит, полученный охлаждением в жидком азоте; его структура после медленного нагрева до 400°C (*b*); 500°C (*c*). Изображения структуры получены с помощью сканирующего электронного микроскопа.

рической кривой (рис. 4, *a*), при этой же температуре наблюдается замедление в уменьшении длины образца (рис. 4, *b*), и именно начиная с 460°C происходит резкое уменьшение намагниченности сплава (рис. 3). Таким образом, область температур вокруг 460°C в сплавах с ~ 32% никеля является той гранью, которая

разделяет два различающихся процесса в осуществлении $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения.

Причину такого несоответствия в изменении физических свойств сплава надо искать в изменении структуры сплава, происходящем в этой области температур. На рис. 5, *a* приведена исходная структура сплава

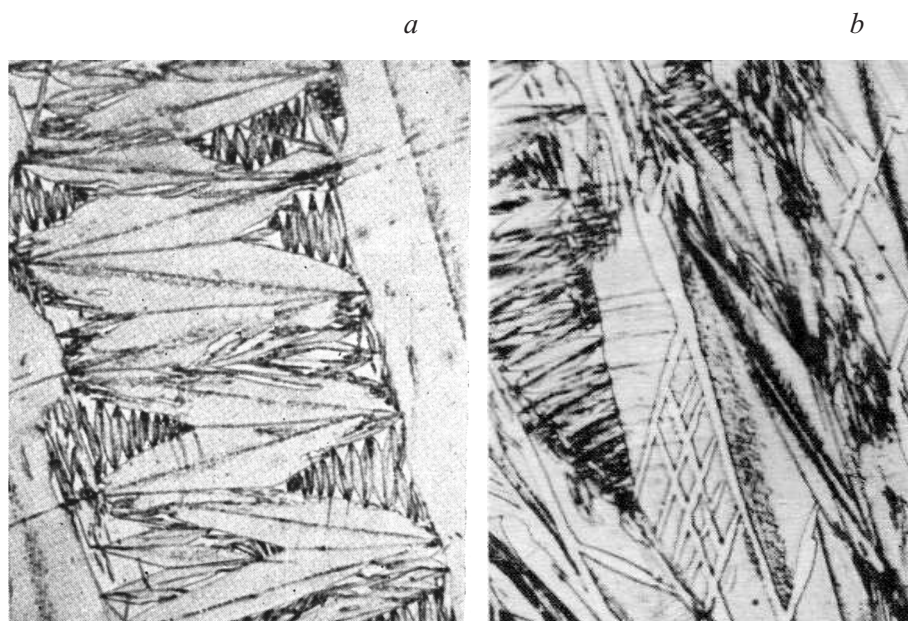


Рис. 6. Структура сплава Fe–31.5%Ni, сформировавшаяся в процессе медленного нагрева со скоростью 0.3 K/min до 380°C (a), 460°C (b) [4]. Темные полосы, рассекающие исходный мартенситный кристалл перпендикулярно его габитусу, являются механическими двойниками, образовавшимися в месте „удара“ пластин второго порядка в пластины первого порядка. Увеличение: a — $\times 600$, b — $\times 800$.

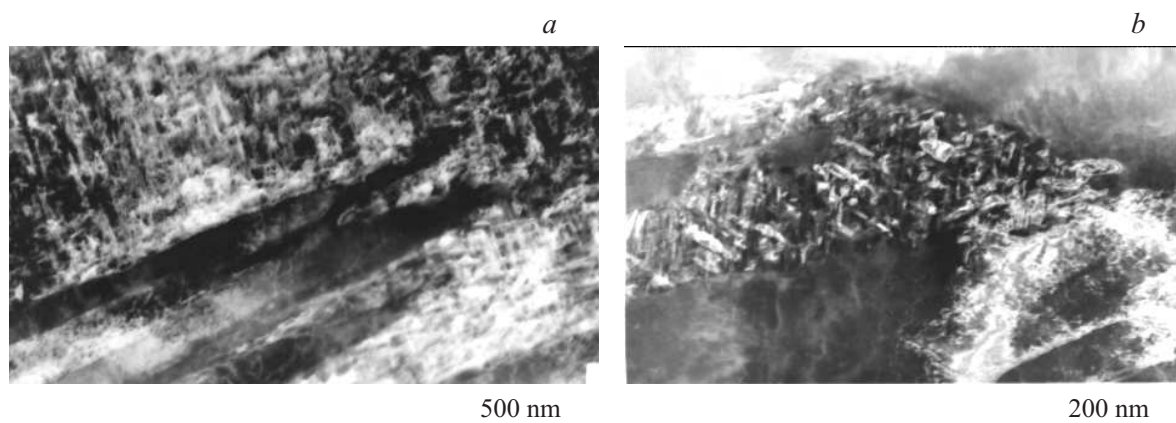


Рис. 7. Структура сплава Fe–32%Ni, сформировавшаяся в процессе медленного нагрева до 500°C.

Fe–32%Ni, полученная охлаждением сплава в жидком азоте. Тонкие полосы, видимые в структуре мартенситных пластин, выявляют структуру мидриба, а их заметная протяженность свидетельствует о значительной доле атермической составляющей в общей кинетике формирования пластин. Для исследования изменений в структуре сплава при $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращении был осуществлен нагрев образцов со скоростью 0.3 K/min от комнатной температуры до 400°C (рис. 5, b) и до 500°C (рис. 5, c). После медленного нагрева сплава до 400°C, т.е. до температуры ниже критического интервала, в котором заметно изменяется поведение физических характеристик, хорошо заметно явление раздвоения мидриба, которое впервые наблюдали авторы [11].

Возникшая изрезанность межфазных границ γ/α свидетельствует о том, что $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение начинается с миграции этих границ и является прерывистой реакцией, сопровождающейся восстановлением исходной ориентации аустенитного зерна. Однако эта реакция охватывает незначительную долю мартенситных кристаллов, так как наряду с ней на мигрирующих границах активно развивается реакция перераспределения атомов никеля между α - и γ -фазами, ведущая к созданию „буферного слоя“, препятствующего развитию $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения. Пластинки, пересекающие мартенситный кристалл (указаны стрелкой), являются двойниками α -фазы, возникают в местах столкновения мартенситных кристаллов второго порядка с пластинами α -фазы первого порядка. Такие пла-

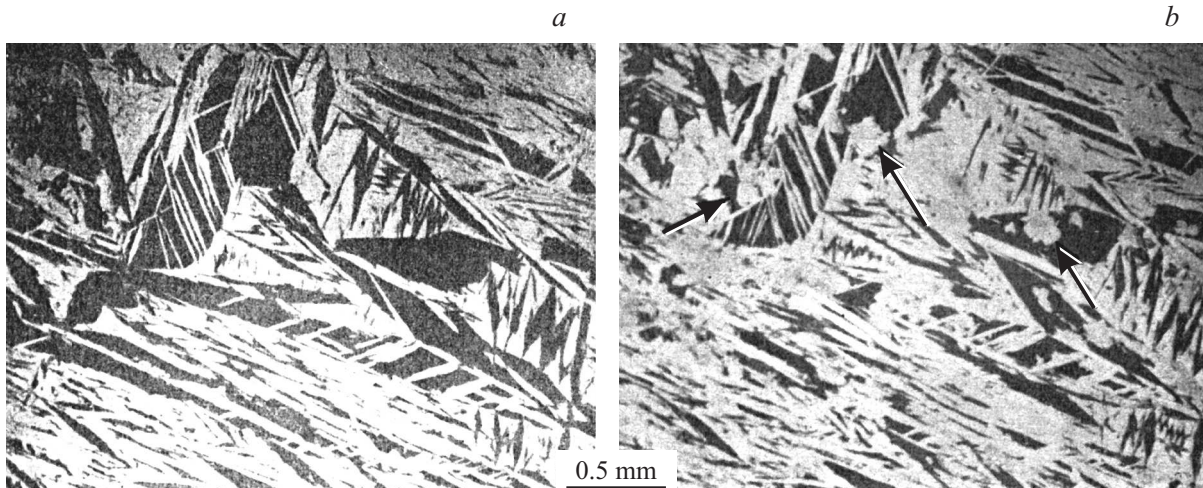


Рис. 8. Структура сплава N32.5 из [10], сформировавшаяся в процессе медленного нагрева до 473°С (а), до 498°С (b). Стрелками указан глобулярный аустенит, сформировавшийся в средней части температурного интервала обратного $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения.

стинки наблюдаются и в исходной структуре сплава. На рис. 5, с приведена структура, сформировавшаяся в процессе нагрева до 500°С. Здесь буквально все пластины исходного мартенсита перерезаны крупными протяженными пластинами новой фазы. Таким образом, видим, что в образцах, претерпевших нагрев до 400°С, крупные протяженные пластины новой фазы отсутствуют, в то время как в образцах, нагретых до 500°С, они есть. На рис. 6 воспроизведены экспериментальные данные, полученные в [4], на другом, близком по составу, сплаве Fe–31.5%Ni. Они демонстрируют тот же результат: при нагреве до 380°С крупные протяженные пластины новой фазы в структуре исходной мартенситной пластины отсутствуют, в то время как после нагрева до 460°С они отчетливо видны. Структура сплава исследована в оптическом микроскопе.

Структура, сформировавшаяся в процессе нагрева до 500°С, исследованная на просвечивающем электронном микроскопе JEM-200СХ, представлена на рис. 7. Хорошо видно, что крупные протяженные пластины неоднородны по структуре и состоят из реек чередующейся ориентации (рис. 7, а), как и в сплаве N25ХТ2 [6]. Пластины расположены в двухфазной матрице: в α -фазе, содержащей дисперсные частицы ревертированного аустенита. Последние имеют пластинчатую форму и расположены в виде видманштетта, что хорошо видно на рис. 7, b.

Сопоставление температуры регистрации крупных протяженных пластин структурными методами с калориметрической кривой показывает, что их образование сопровождается выделением тепла (рис. 4, а). Это наблюдение и резкое уменьшение прочностных характеристик сплава после нагрева выше 470°С (рис. 4, с) свидетельствуют о том, что образование крупных протяженных пластин обусловлено релаксационным процессом снятия упругих напряжений в двухфазной матрице. Этот процесс осуществляется сдвиговым механизмом, что

подтверждается звуковым эффектом [3,15] и отчетливой плоскостной огранкой пластин новой фазы. Это, в свою очередь, свидетельствует о высокой скорости его осуществления, следовательно, без участия диффузионных процессов.

Анализ этих экспериментальных данных позволяет высказать причину, вследствие которой авторы [10] не увидели крупные протяженные пластины новой фазы. Они следили за изменением структуры в процессе нагрева на поверхности шлифа. Но известно, что на поверхности образца уровень упругих напряжений ниже, чем в объеме. На рис. 8, а воспроизведена структура образца, нагретого до 473°С, а на рис. 8, b — до 498°С. Приведенные структуры отличаются появлением аустенитных глобул в форме розеток (указаны стрелками) в образце, нагретом до 498°С. Это наблюдение совпадает с нашим наблюдением конусообразных глобул (указано стрелкой на рис. 2, с) на торце крупных протяженных пластин, образовавшихся в объеме образца в средней части температурного интервала обратного превращения в сплаве Fe–Ni–Ti: поперечное сечение таких глобул, выходящих на поверхность, будет иметь форму розеток, отображая внутреннюю реечную структуру крупных пластин. Существенно меньший размер поперечного сечения этих глобул в сравнении с размером розеток в сплаве Fe–32%Ni обусловлен более высокими прочностными характеристиками легированного сплава, что приводит к увеличению дисперсности как мелких кристаллов новой фазы, так и внутренней структуры крупных протяженных пластин. Благодаря проведенному сравнению понимаем, что появление розеток на поверхности шлифа сплава N32.5 обусловлено формированием крупных протяженных пластин в объеме образца и именно в средней части температурного интервала обратного $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе установлена последовательность формирования различных форм ревертированного аустенита в температурном интервале обратного $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения в бинарном сплаве Fe–32%Ni: дисперсные кристаллы \rightarrow крупные протяженные пластины \rightarrow глобулярный аустенит.

Формирование крупных протяженных пластин сопровождается: 1) дилатометрической аномалией: увеличением длины образца вместо его сокращения, 2) выделением тепла вместо его поглощения.

Это дает основание предполагать, что крупные протяженные пластины являются новой промежуточной парамагнитной фазой экзотермической природы, имеющей иную кристаллическую решетку, отличную от кристаллической решетки ГЦК-аустенита. Движущей силой их образования является энергия упругих напряжений в двухфазной — α + дисперсные кристаллы γ -фазы — матрице. Исключительно только релаксация упругих напряжений, например посредством механического двойникования, не даст подобного выигрыша в энергии.

Автор выражает благодарность В.А. Завалишину за проведение магнитных измерений.

Список литературы

- [1] Kraus G., Cohen M. // Trans. Metallurg. Soc. AIME. 1962. Vol. 224. P. 1212–1221.
- [2] Горбач В.Г., Бутакова Э.Д. // ФММ. 1963. Т. 16. Вып. 2. С. 292–297.
- [3] Kessler H., Pitsch W. // Arch. Eisenhüttenwesen. 1967. Vol. 38. N 4. P. 321–328.
- [4] Сагарадзе В.В., Малышев К.А., Счастливцев В.М. и др. // ФММ. 1975. Т. 39. Вып. 6. С. 1239–1250.
- [5] Земцова Н.Д., Ануфриева Е.И. // ФММ. 2007. Т. 104. № 6. С. 594–604.
- [6] Земцова Н.Д., Кабанова И.Г., Ануфриева Е.И. // ФММ. 2008. Т. 105. № 1. С. 23–40.
- [7] Земцова Н.Д., Еремина М.А., Завалишин В.А. // ФММ. 2012. Т. 113. № 5. С. 1–15.
- [8] Земцова Н.Д. // Сб. матер. XII Междунар. конф. „Дислокационная структура и механические свойства металлов и сплавов“. Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2011. С. 325–332.
- [9] Земцова Н.Д., Василевская М.М., Малышев К.А. // ФММ. 1967. Т. 24. Вып. 2. С. 293–298.
- [10] Kessler H., Pitsch W. // Arch. Eisenhüttenwesen. 1968. Vol. 39. N 3. P. 223–231.
- [11] Горбач В.Г., Измайлов Е.А., Панпанза И.С. // ФММ. 1972. Т. 34. Вып. 6. С. 1238–1241.
- [12] Измайлов Е.А., Горбач В.Г. // Мартенситные превращения. ИСОМАТ-77. Киев: Наукова думка, 1978. С. 264–268.
- [13] Сагарадзе В.В. // Мартенситные превращения. ИСОМАТ-77. Киев: Наукова думка, 1978. С. 257–260.
- [14] Сагарадзе В.В., Теплов В.А., Васева Ю.А., Малышев К.А. // ДАН СССР. 1975. Т. 223. № 4. С. 841–843.
- [15] Миц Р.И., Горбач В.Г., Иевлев Ю.И., Бухаленков В.В., Чепелев Ю.Л. // Мартенситные превращения. ИСОМАТ-77. Киев: Наукова думка, 1978. С. 100–104.