

## Характеристики сплавов Fe–Ni–Sm в литом состоянии

© Ю.Н. Коваль,<sup>1</sup> С.А. Пономарева,<sup>1</sup> В.В. Односум,<sup>1</sup> А.П. Пономарев,<sup>2</sup> Т.В. Ефимова,<sup>1</sup> Ю.М. Шимко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины,  
03680 Киев, Украина

<sup>2</sup> IntroPro,

03040 Киев, Украина

e-mail: Sv-Ponomaryova@yandex.com

(Поступило в Редакцию 20 апреля 2014 г.)

При исследовании влияния самария на микроструктуру и параметры мартенситного, а также магнитного превращений в сплавах Fe–Ni было установлено, что сплавы, легированные Sm от 0.5 до 2 ат.%, демонстрируют мартенситное превращение в литом состоянии. Температуры начала прямого и обратного мартенситного превращений смещаются в сторону повышения при увеличении содержания самария по сравнению с бинарными сплавами. Кроме того, самарий приводит к существенному возрастанию температуры Кюри и измельчению зерна полученного материала.

### Введение

Сплавы железо–никель являются предметом серьезного изучения в последние несколько десятилетий из-за способности этих материалов обеспечивать желательные технологические свойства [1,2] при относительно не высокой стоимости исходных материалов. Они давно известны в качестве классических материалов, претерпевающих ГЦК ↔ ОЦК мартенситное превращение (МП) [3].

Также значительное внимание в литературе уделяется изучению магнитного фазового перехода в сплавах Fe–Ni, который имеет место во всем концентрационном диапазоне, и инвариантным свойствам этих материалов [4]. Современное состояние вопроса о магнитных свойствах сплавов Fe–Ni заключается в том, что на основе экспериментальных данных и расчетов из первых принципов была получена магнитная фазовая диаграмма — зависимость температуры от содержания никеля [5] с указанием температурно-концентрационных границ существования различных магнитных и структурных фаз.

Широко распространенным способом варьирования свойств материалов, с целью формирования требуемых, является легирование. Изменение количественного соотношения компонентов в бинарном Fe–Ni в сторону увеличения содержания никеля понижает температуру начала прямого мартенситного превращения ( $M_s$ ) [6]. Частичное замещение никеля кобальтом также приводит к снижению  $M_s$  тройной системы [5] и изменению морфологического типа мартенсита с линзообразного на пластинчатый.

Анализ влияния других легирующих элементов сплавов показал, что Mn, Mo и Cr в качестве третьего компонента изменяют кристаллографию и морфологию мартенситной фазы. Так, различное содержание молибдена приводит к изменению кристаллографического типа мартенсита: ОЦК с внутренними двойниковыми кристаллами (до 2.6 ат. % Mo) изменяется на ГПУ мартенсит [7–9]. Рост содержания молибдена также приводит

к стабилизации аустенита. Микролегирование титаном приводит к существенному повышению температуры начала обратного МП (до 500–520 °С). Полностью завершается обратное мартенситное превращение в этом случае при температуре свыше 800 °С. Но, несмотря на достаточно высокие температуры, обратное мартенситное превращение реализуется по бездиффузионному механизму.

Похожая ситуация наблюдается и для сложно легированных систем на основе Fe–Ni–Ti с добавлением алюминия или молибдена [10].

Легирование сплавов Fe–Ni титаном приводит к повышению степени восстановления формы (от 30 для Fe–Ni до 50% для Fe–Ni 30 wt.%–Ti 3 wt.%). В сплавах Fe–Ni с большим температурным интервалом превращения путем добавки 3% Ti, последующего старения и увеличения количества циклов охлаждения–нагрев коэффициент восстановления формы можно увеличить до 90–100% [11,12].

Добавление Ti, Al, В и Cr приводит к образованию частиц  $Ni_3Ti$ ,  $(Fe,Ni)_3P$ ,  $Fe_3P$  и  $Ni_3P$   $Ni_3Al$ . При небольших размерах частиц (они когерентны с матрицей) температура начала мартенситного превращения ниже, нежели в случае больших размеров частиц. В последнем случае когерентность с матрицей нарушена, а, следовательно, облегчены условия протекания МП.

Кроме того, добавление титана способствует увеличению тетрагональности мартенсита по сравнению с бинарными сплавами Fe–Ni [13,14] вследствие формирования упорядоченных кластеров  $Ni_3Ti$ .

Co, C или Cr в качестве легирующих элементов также влияют на параметры МП, механические и инвариантные свойства полученных материалов. В частности, наблюдается взаимосвязь между температурой начала прямого мартенситного перехода и упругими постоянными материала [13]. Установлено, что модуль Юнга и сдвиговые модули больше в материалах с более низкой температурой  $M_s$ .

Ниобий вызывает значительное сужение температурного гистерезиса мартенситного перехода (более чем на 200°C) [15]. Упрочнение матрицы сплавов Fe–Ni ниобием, а также выделение частиц Ni<sub>3</sub>Nb позволяет существенно повысить степень восстановления формы материала (от 15% для бинарного Fe–Ni до 75% — Fe–Ni–Nb).

С точки зрения кинетики мартенситного превращения в сплавах на основе железа может иметь место как не зависящее от времени МП (атермическое), так и временно-зависимое (изотермическое). Для большинства сплавов на основе железа свойственно именно атермическое мартенситное превращение, хотя тройные сплавы Fe–Ni–Cr и Fe–Ni–Mn являются типичными представителями как изотермической, так и атермической кинетики [16].

Проведенный анализ данных литературы относительно влияния легирования на структуру и параметры фазовых превращений сплавов Fe–Ni показал, что влияние РЗМ практически не изучено. Данные по влиянию легирования самарием на параметры фазовых превращений в сплавах Fe–Ni отсутствуют.

Таким образом, целью настоящей работы является исследование влияния самария на микроструктуру и параметры мартенситного и магнитного превращения сплавов Fe–Ni в литом состоянии.

## Методика эксперимента

Сплавы на основе железа были получены в дуговой печи в атмосфере аргона. В качестве шихтовых материалов использовались карбонильное железо, электролитический никель и чистый самарий (99.9). С целью получения однородных сплавов был применен шестикратный переплав. Материалы исследовались в литом состоянии.

Интегральный химический анализ полученных материалов проводился с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра VRA 20 (табл. 1).

Для определения характеристических температур мартенситного превращения был применен метод трехточечного изгиба [17]. В качестве универсальной методики был использован резистометрический метод, позволяющий получить температурные параметры как мартенситного, так и магнитного фазовых переходов. В рассмотренных методах использовались образцы пластинчатой формы длиной 22 мм и поперечным сечением (0.4 × 2) мм<sup>2</sup>.

Степень восстановления формы при мартенситном превращении была определена с помощью соотношения:

$$K_{\text{sme}} = \frac{\sigma_{\text{restore}}}{\sigma_{\text{full}}} 100\%,$$

где  $\sigma_{\text{full}}$  — полная деформация,  $\sigma_{\text{restore}}$  — восстановленная часть деформации вследствие нагревания до температуры начала обратного мартенситного превращения.

Таблица 1. Химический состав сплавов Fe–Ni, Fe–Ni–Sm

Химический состав сплавов		
Fe, wt.%	Ni, wt.%	Sm, u.%
69.71	30.29	
69.22	30.78	
68.68	31.32	
68.19	31.81	
68.70	30.89	0.41
68.68	30.47	0.85
68.76	29.95	1.29
68.43	29.99	1.59

Температуры магнитного превращения также были получены путем исследования температурной зависимости магнитной восприимчивости баллистическим методом в постоянном магнитном поле величиной 79.6 kA/m. Микроструктурные исследования были проведены с помощью оптического микроскопа для работы в отраженном свете AXIOVERT 40 MAT. Для определения размера зерна поликристаллических материалов механически подготовленные поверхности исследуемых образцов были протравлены травителем — 1 HNO<sub>3</sub>–1 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (в частях объема).

## Результаты и обсуждение

Характеристические температуры мартенситного перехода были получены с помощью резистометрического метода, температуры Кюри — путем исследования температурной зависимости магнитной восприимчивости материалов (табл. 2), а также с помощью резистометрического метода.

В случае бинарных сплавов Fe–Ni возрастание содержания никеля приводит к снижению температуры начала прямого МП (Ms): с –25°C для Fe<sub>69.71</sub>Ni<sub>30.29</sub> до –65°C для Fe<sub>68.19</sub>Ni<sub>31.81</sub> (рис. 1, a). Температуры на-

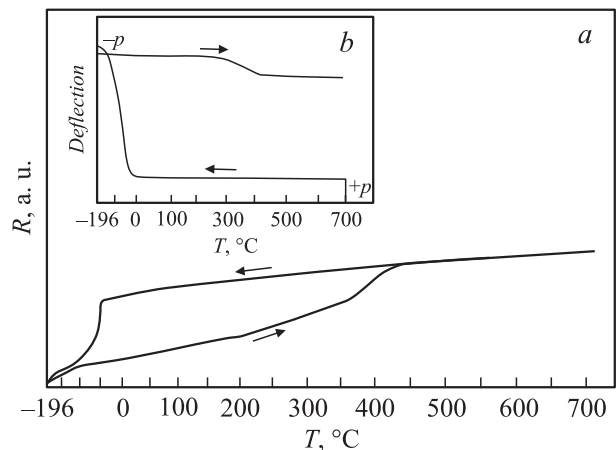


Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления (a) и прогиба (b) сплава Fe<sub>68.19</sub>Ni<sub>31.81</sub>.

Таблица 2. Параметры мартенситного и магнитного переходов

Сплав, u.%	Ms, °C	Mf, °C	As, °C	Af, °C	$\Delta T$ , °C	$K_{sme}$ , %	Tc, °C
Fe <sub>69.71</sub> Ni <sub>30.29</sub>	–25	–135	400	440	425	8	190
Fe <sub>69.22</sub> Ni <sub>30.78</sub>	–45	–115	375	430	420	10	215
Fe <sub>68.68</sub> Ni <sub>31.32</sub>	–50	–120	320	430	370	18	220
Fe <sub>68.19</sub> Ni <sub>31.81</sub>	–65	–125	330	420	395	20	240
Fe <sub>68.70</sub> Ni <sub>30.89</sub> Sm <sub>0.41</sub>	–50	–120	360	440	410	23	275
Fe <sub>68.68</sub> Ni <sub>30.47</sub> Sm <sub>0.85</sub>	–50	–110	360	450	410	25	350
Fe <sub>68.76</sub> Ni <sub>29.95</sub> Sm <sub>1.29</sub>	–10	–100	415	475	425	25	480
Fe <sub>68.43</sub> Ni <sub>29.99</sub> Sm <sub>1.59</sub>	25	–100	415	510	390	30	500

чала обратного мартенситного превращения (As) также понижаются: от 400 до 330°C для тех же составов сплавов. Подобное изменение характеристических температур мартенситного превращения, в свою очередь, приводит к сужению температурного гистерезиса МП для бинарных сплавов Fe–Ni ( $\Delta T = |Ms - As|$ ) от 425 до 370°C (табл. 2).

Частичное замещение никеля самарием (0.85–1.59 u.% Sm) также влияет на характеристические температуры мартенситного перехода: Ms изменяется от –50 до 25°C при одновременном возрастании As от 360 до 415°C. Температурный гистерезис МП составляет 390–425°C при добавлении до 1.59 u.% самария (табл. 2, рис. 2, a).

Сплавы на основе железа также исследовались методом трехточечного изгиба. Полученные температурные параметры мартенситного превращения близки к резистометрическим. Что касается исследования эффекта памяти формы (рис. 1, b, 2, b, табл. 2), то в целом для этих материалов в литом состоянии характерно частичное восстановление формы. В случае бинарных Fe–Ni оно незначительно и изменяется в пределах 8–20% в зависимости от содержания никеля. При добавлении самария коэффициент восстановления формы возрастает до 30%.

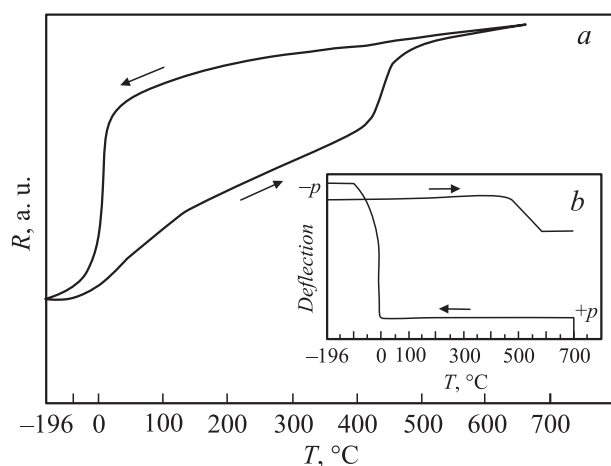


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности (a) и прогиба (b) сплава Fe<sub>68.43</sub>Ni<sub>29.99</sub>Sm<sub>1.59</sub>.

Так как сплавам Fe–Ni во всем концентрационном диапазоне характерен магнитный фазовый переход, поэтому закономерно было бы ожидать его наличия и в тройной системе, полученной вследствие слабого легирования (до 2 u.%) магнитным компонентом (самарием).

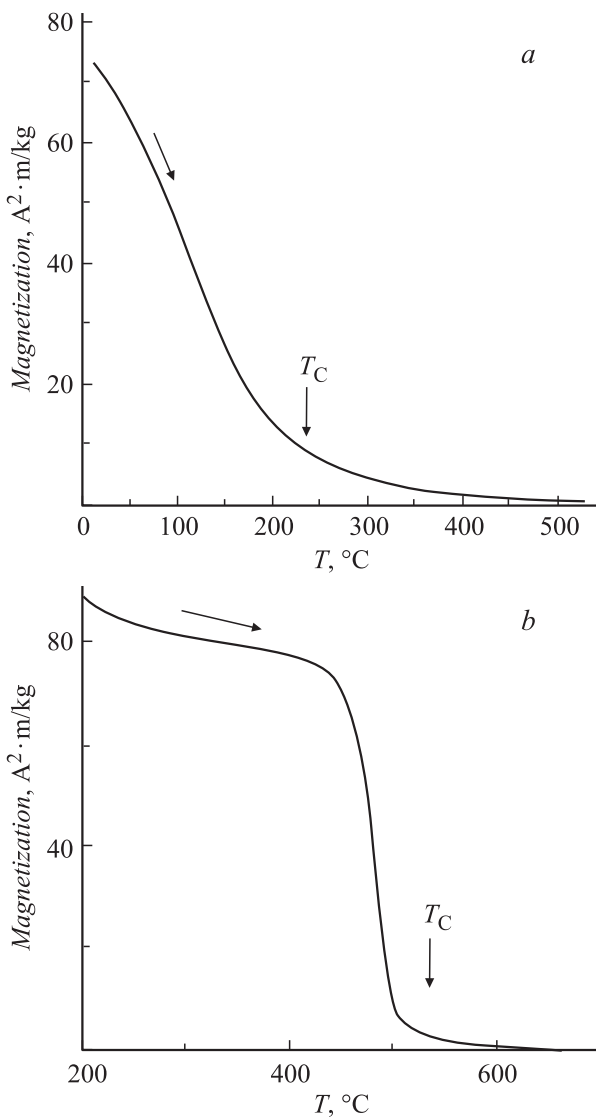
В настоящей работе одним из использованных методов определения температуры Кюри (Tc) был баллистический метод измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости. Согласно методике исследования, регистрация сигнала осуществлялась на участке нагрева образца от 0°C. Температурные зависимости удельной намагниченности сплавов Fe–Ni и Fe–Ni–Sm приведены на рис. 3, a, 3, b. Анализ полученных значений Tc (табл. 2), указывает на слабое повышение температуры Кюри при увеличении содержания никеля в бинарном сплаве Fe–Ni.

Частичное замещение никеля самарием сохраняет тенденцию к росту Tc, который в этом случае происходит неравномерно. Малое содержание самария (0.41–0.85 u.% согласно данным интегрального химического анализа) повышает температуру Кюри до 275–350°C. Последующее увеличение содержания самария приводит к резкому возрастанию Tc до 480–500°C.

Полученные вследствие магнитных измерений температуры Кюри были проверены с помощью резистометрических исследований (рис. 4, a, b). Резистометрический метод является структурно-чувствительным и поэтому подходит для изучения как мартенситных, так и магнитных превращений.

Ранее было показано (рис. 1, a, 2, a), что на температурных зависимостях электропроводности четко видны аномальные участки, отвечающие прямому и обратному мартенситному переходам, что подтверждается с помощью исследования методом трехточечного изгиба (рис. 1, b, 2, b).

Как удалось установить, мартенситному и магнитному фазовым переходам соответствует различная величина изменения электропроводности. Детальное исследование температурного участка, на котором предполагалось наличие магнитного перехода (согласно данным измерения удельной магнитной восприимчивости, рис. 3) с помощью резистивного метода действительно пока-



**Рис. 3.** Температурные зависимости удельной намагниченности сплавов Fe-X: *a* — Fe<sub>68.19</sub>Ni<sub>31.81</sub>, *b* — Fe<sub>68.43</sub>Ni<sub>29.99</sub>Sm<sub>1.59</sub>.

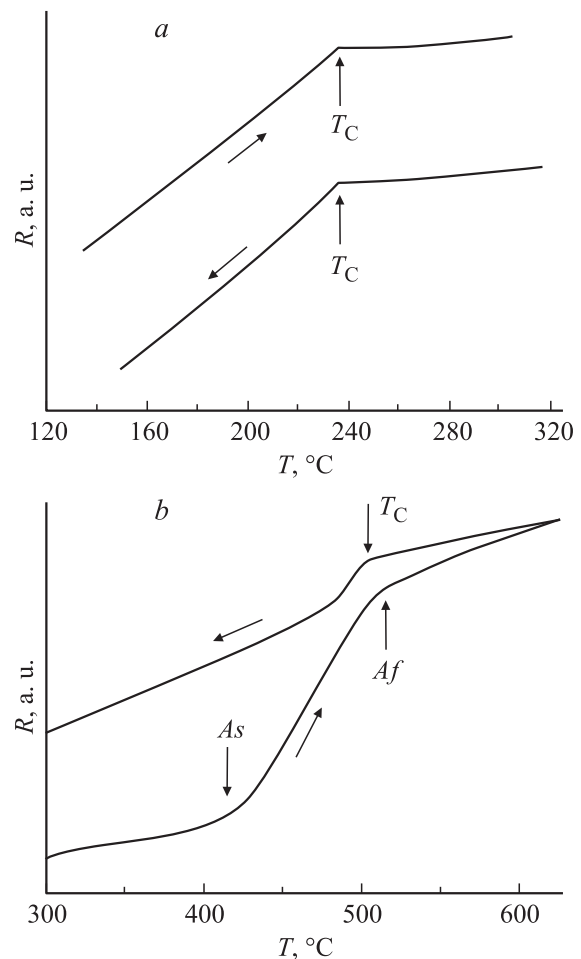
зало наличие магнитного перехода при температуре  $T_c = 240^\circ\text{C}$  (рис. 4, *a*) для бинарного сплава Fe<sub>68.19</sub>Ni<sub>31.81</sub> как на участке нагрева, так и охлаждения.

В случае Fe<sub>68.43</sub>Ni<sub>29.99</sub>Sm<sub>1.59</sub> при охлаждении также фиксируется магнитный переход:  $T_c = 500^\circ\text{C}$  (рис. 4, *b*). Ему характерен резкий излом температурной зависимости электросопротивления в точке перехода из парамагнитного состояния в ферромагнитное. Так как магнитное превращение относят к фазовым переходам второго рода или близким к таковым в случае поликристаллических материалов, то оно должно было бы наблюдаться и на участке нагрева температурной зависимости электросопротивления (рис. 4, *b*). Полученный в результате резистометрических измерений аномальный участок при нагревании, скорее всего, является результирующим эффектом наложения структурных изменений в материале вследствие магнитного и обратного мартенситного пре-

вращений. Подобное заключение согласуется с данными по характеристическим температурам обратного мартенситного превращения в исследуемом сплаве (табл. 2).

Таким образом, по результатам исследования с помощью двух методик полученные значения температуры Кюри совпадают.

Изучение влияния самария на микроструктуру сплавов Fe-Ni в литом состоянии показало существенное измельчение зерен. Из рис. 5 видно, что для сплавов Fe-Ni и Fe-Ni-Sm характерны удлиненные зерна, поэтому



**Рис. 4.** Температурные зависимости электросопротивления: *a* — Fe<sub>68.19</sub>Ni<sub>31.81</sub>, *b* — Fe<sub>68.43</sub>Ni<sub>29.99</sub>Sm<sub>1.59</sub>.

**Таблица 3.** Зависимость среднего размера зерна от содержания самария

Содержание самария, у.%	Средние размеры зерна, $\mu\text{m}$	
	продольный размер	поперечный размер
0	110.7	53.6
0.41	67.8	29.7
0.85	52.8	19.3
1.29	46.4	19.0
1.59	44.9	16.9

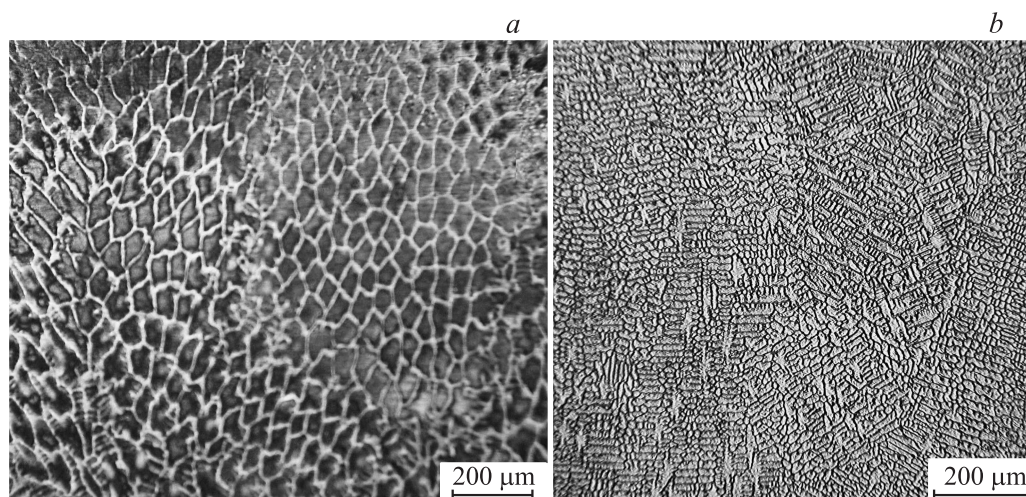


Рис. 5. Микроструктура сплавов Fe–X в литом состоянии: *a* — Fe<sub>68.19</sub>Ni<sub>31.81</sub>, *b* — Fe<sub>68.43</sub>Ni<sub>29.99</sub>Sm<sub>1.59</sub>.

будем характеризовать их двумя размерами: продольным и поперечным, численные значения которых в зависимости от содержания самария приведены в табл. 3. Полученная форма зерен исследованных материалов, скорее всего, связана с особенностями охлаждения расплава.

## Заключение

1. Показано, что сплавы, легированные самарием до 2 ат. % в литом состоянии, претерпевают мартенситное превращение и демонстрируют частичное восстановление формы. Наблюдается одновременное повышение температур начала прямого и обратного мартенситного превращений по сравнению с бинарными сплавами. Температурный гистерезис МП практически не изменяется, величина восстанавливаемой деформации сравнима с бинарными сплавами.

2. Установлено, что легирование сплавов Fe–Ni самарием не только сказывается на протекании мартенситного превращения, но и сильно влияет на характеристики магнитного перехода. В частности, самарий существенно повышает температуру Кюри (Тс). Так, для бинарного Тс составляет 175 °С, в случае Fe<sub>68.43</sub>Ni<sub>29.99</sub>Sm<sub>1.59</sub> она возрастает до 500 °С.

3. Обнаружено, что при возрастании количественного содержания самария в тройной системе наблюдается измельчение зерна более чем в 2 раза.

## Список литературы

- [1] *Hadeshia H., Dechamps M., Brown L.M.* // Acta Metall. 1981. Vol. 29. N 8. P. 1473–1474.
- [2] *Morito S., Saito H., Ogawa T., Furuhashi T., Maki T.* // ISIJ Int. 2005. Vol. 45. P. 91.
- [3] *Wasserman G.* // Arch. Eisenhut. 1937. Vol. 10. N 5. P. 321.
- [4] *Al-Dabbagh J.B., Al-Faluji I.K., Hashim Y.Bin* // Int. J. Eng. Sci. 2012. Vol. 1. N 1. P. 48–51.
- [5] *Xiong W., Zhang H., Vitos L., Selleby M.* // Acta Mater. 2011. Vol. 59. P. 521–530.
- [6] *Shibata A., Yonezawa H., Yabuuchi K., Morito S., Furuhashi T., Maki T.* // Mater. Sci. Eng. A. 2006. Vol. 438–440. P. 241–245.
- [7] *Kim S.J., Wayman C.M.* // Mater. Sci. Eng. A. 1991. Vol. 136. P. 121–129.
- [8] *Kajiwara S.* // Mater. Trans. JIM. 1992. Vol. 33. P. 1027–1034.
- [9] *Chanda A., Pal H., De M., Kajiwara S., Kikuchi T.* // Mater. Sci. Eng. A. 1999. Vol. 265. N 1–2. P. 110–116.
- [10] *Jelenkowsky J.* // J. Mat. Proc. Tech. 1997. Vol. 64. P. 207–214.
- [11] *Коваль Ю.Н., Мусиенко Р.Я., Хандрос Л.Г.* // Металлофиз. 1980. Т. 2. № 1. С. 103–105.
- [12] *Коваль Ю.Н., Мусиенко Р.Я., Хандрос Л.Г.* // ФММ. 1979. Т. 47. № 6. С. 1288–1293.
- [13] *Nishiyama Z.* Martensitic transformation. NY–London: Academic Press, 1978. 467 p.
- [14] *Jelenkowsky J.* // J. Mater. Process. Tech. 1997. Vol. 64. P. 207–214.
- [15] *Коваль Ю.Н., Козлов А.П., Монастырский Г.Е.* // Металлофиз. 1985. Т. 7. № 4. С. 53–59.
- [16] *Kakeshita T., Katsuyama J., Fukuda T., Saburi T.* // Mater. Sci. Eng. A. 2001. Vol. 312. P. 219–226.
- [17] *Мартынов В.В., Хандрос Л.Г.* // ФММ. 1975. Т. 39. № 5. С. 1037–1043.