

PACS numbers: 61.05.cp, 61.46.Hk, 75.50.Bb, 75.60.Ej, 81.07.Bc, 81.30.Kf, 81.40.Ef

## Характеристики мартенситних перетворень у стопі N31, швидкозагартваному із розтопу

В. Й. Бондар, В. Ю. Данільченко, Р. М. Делідон, В. К. Носенко

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,  
бульв. Акад. Вернадського, 36,  
03680, МСП, Київ-142, Україна*

Рентгенографічною, металографічною і магнетометричною методами досліджено структурно-фазовий стан і характеристики мартенситних перетворень у стрічці залізонікелевого стопу N31, швидкозагартваного із розтопу. Дифрактометричні дослідження показали значну текстуру стрічки на вільній поверхні. Виявлено особливості характеристик прямого  $\gamma$ - $\alpha$  і оберненого  $\alpha$ - $\gamma$ -мартенситних перетворень, пов'язані із наявністю мікрокристалічної та нанокристалічної складової вихідного аустеніту.

Structure–phase state and characteristics of martensitic transformations in N31 Fe–Ni-alloy ribbon rapidly quenched from melt are investigated by x-ray diffraction, metallographic and magnetometric methods. X-ray diffraction investigations show the considerable texture of austenite on the free surface of the ribbon. The peculiarities of characteristics of the direct  $\gamma$ - $\alpha$  and reverse  $\alpha$ - $\gamma$  martensitic transformations associated with occurrence of microcrystalline and nanocrystalline components of initial austenite are revealed.

Рентгенографическим, металлографическим и магнитометрическим методами исследованы структурно-фазовое состояние и характеристики мартенситных превращений в ленте железоникелевого сплава N31, быстрозакаленного из расплава. Дифрактометрические исследования показали значительную текстуру аустенита на свободной поверхности ленты. Найдены особенности характеристик прямого  $\gamma$ - $\alpha$ - и обратного  $\gamma$ - $\alpha$ -мартенситных превращений, связанные с наличием микрокристаллической и нанокристаллической составляющей исходного аустенита.

**Ключові слова:** аустеніт, мартенсит, дифракція, швидкозагартований стоп, текстура.

*(Отримано 15 листопада 2007 р.)*

## 1. ВСТУП

Гартування стопів із розтопу дозволяє одержувати нові матеріали із комплексом суттєво поліпшених фізико-механічних властивостей, які визначаються структурно-фазовим складом, що формується в нерівноважних умовах твердіння і кристалізації. Додаткові можливості керування структурою і властивостями стопів, швидкозагартованих із розтопу, можуть виникнути при перебігу в них фазових перетворень. Це пов'язано з тим, що характеристики фазових перетворень виявляються чутливими до швидкості охолодження і нагрівання стопів, розміру зерна вихідної фази, зміни їх хемічного складу та структурно-напруженого стану. У випадку мартенситних перетворень на закономірності і характер атомової перебудови та характеристики кристалічної структури мартенситу здатні впливати умови зародження кристалів  $\alpha$ -фази, що визначаються розмірним ефектом, перерозподілом легувальних елементів та можливими внутрішніми напруженнями у вихідному аустеніті. Мартенситні перетворення проявляють особливості в порошках стопів на основі заліза, нанокристалічних частинках  $\gamma$ -заліза в мідній матриці, в ультрадисперсних зернах, сформованих інтенсивною пластичною деформацією [1–3] та гартуванням із розтопу [4–8].

У цій роботі досліджували характеристики прямого  $\gamma$ - $\alpha$ - та оберненого  $\alpha$ - $\gamma$ -мартенситних перетворень у стопі Н31, загартованому із розтопу. Значна різниця у швидкостях охолодження приповерхневих шарів на контактній і вільній поверхнях, а також по довжині стрічки визначила необхідність дослідження локального розподілу характеристик мартенситного перетворення в матеріалі стрічки.

## 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Швидкозагартований стоп Н31 (30,6 ваг.% Ni, 0,03 мас.% C) одержували в середовищі вуглекислого газу за швидкості охолодження  $10^5$ – $10^6$  град/с у вигляді стрічки товщиною 40–50 мкм і шириною 8 мм. Безперервну стрічку одержували при спінінгуванні 100 г стопу. При кімнатній температурі стоп перебував в аустенітному стані. Пряме  $\gamma$ - $\alpha$ -перетворення в стопі реалізувалося при охолодженні в рідкому азоті, а обернене  $\alpha$ - $\gamma$ -перетворення — при нагріванні в соляній ванні з температурою 450–500°C. Характеристики мартенситних перетворень вимірювали за допомогою балістичного магнетометра.

Структурно-фазовий склад стрічок досліджували Рентгеновою методою на дифрактометрі ДРОН-3. Кількість мартенситної фази визначали шляхом порівняння інтенсивності дифракційних рефлексів  $(111)_\gamma$  і  $(110)_\alpha$ . Мікроструктурні дослідження проводили на оптичному та трансмісійному електронному мікроскопі. Мікротвердість стрічок вимірювали приладом ПМТ-3 із навантаженням на

індентор 10 г. Залишкові напруження в стрічці вимірювали методом  $\sin^2\psi$  з використанням гострофокусного Рентгенового жмуту діаметром 30 мкм (Рентгенів апарат УРС-002).

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

Вимірювання механічним індикатором (точність — один мкм) показало, що стрічка є неоднорідною за товщиною. Різниця товщини на краях і посередині стрічки досягала 10 мкм (крайовий ефект) (рис. 1). Таку закономірність спостерігали по всій довжині стрічки. При цьому товщина на кінці стрічки виявилася більшою на 2–3 мкм порівняно із початком стрічки (крайовий ефект). В центрі стрічка мала приблизно постійну товщину (39–40 мкм) на всій довжині. Крайовий ефект, очевидно, був наслідком розплескування струменя на поверхні диску аналогічно до викиду рідини від центру краплі, що впала на тверду поверхню. Цей чинник проявлявся більше у кінці періоду формування стрічки, коли диск-охолоджувач помітно нагрівався.

Значну різницю для різних ділянок стрічки спостерігали також і при мірянні мікротвердості. Мікротвердість на контактному боці початку стрічки склала  $126 \text{ кг/мм}^2$ , а на вільному —  $98 \text{ кг/мм}^2$ . Після охолодження в рідкому азоті в стрічці відбулося мартенситне перетворення, і мікротвердість збільшилась відповідно до 172 і  $177 \text{ кг/мм}^2$ . На кінці стрічки у вихідному стані мікротвердість на контактному і вільному боці була рівною 112 і  $94 \text{ кг/мм}^2$ , а після мартенситного перетворення — відповідно 182 і  $187 \text{ кг/мм}^2$ .

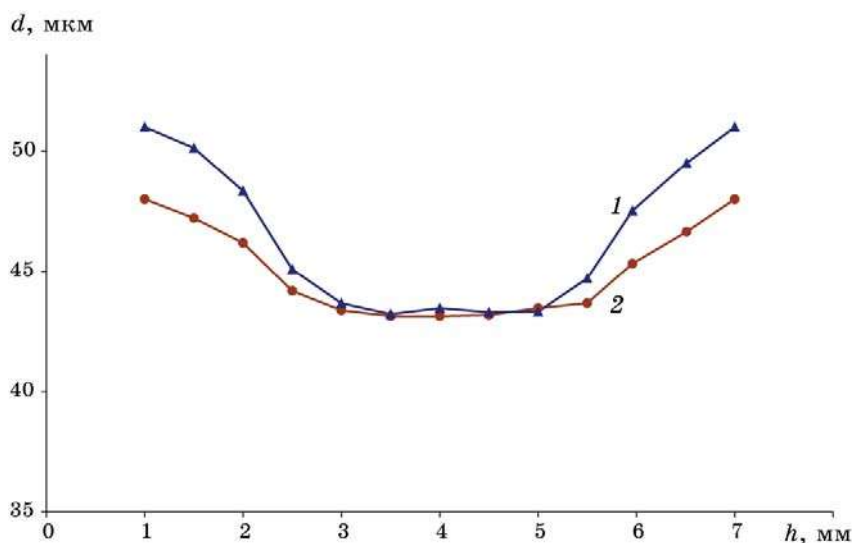


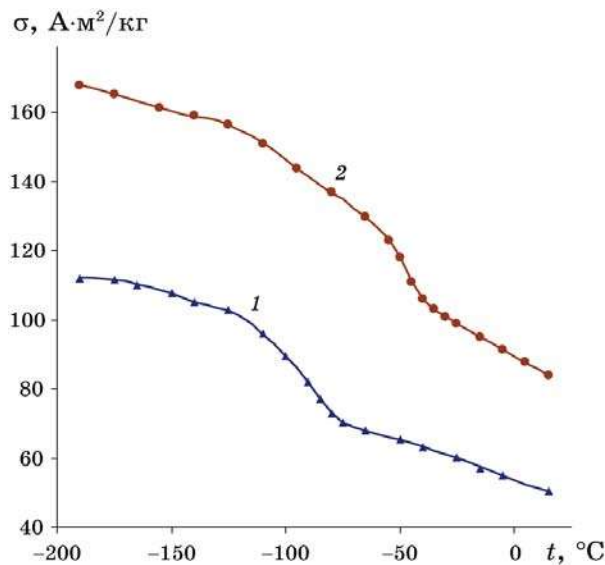
Рис. 1. Зміна товщини по ширині на початку (1) і на кінці (2) стрічки.

На деяких ділянках стрічки при мірянні мікротвердості спостерігали крайовий ефект — на периферії стрічки мікротвердість виявилася більшою порівняно з її центральною частиною на 50–60 кг/мм<sup>2</sup> для контактної поверхні і на 20–25 кг/мм<sup>2</sup> для вільної поверхні. Така різниця була значно меншою для обох боків в кінці стрічки (до 10 кг/мм<sup>2</sup>) внаслідок вирівнювання умов твердіння для різних боків.

Металографічні дослідження показали, що структура стрічки є чітко неоднорідною та суттєво різною на контактній та вільній поверхнях. Розмір зерна  $\gamma$ -фази виявився різним по довжині стрічки. На початку стрічки (холодний диск) зерна мали середній розмір 1–2 мкм з розвинутою комірчастою (дендритною) структурою. Розмір комірок у найбільших зернах лежав у межах 0,08–0,5 мкм. Певна об'ємна частка вихідного аустеніту мала наномасштабний розмір зерна (0,08–0,15 мкм). На кінці стрічки виявили збільшення розмірів зерна до 2,5–3 мкм внаслідок перебігу рекристалізаційних процесів при нагріванні диску. Розмір зерен на контактній поверхні був меншим, ніж на вільній.

Міряння Рентгеновою методою  $\sin^2\psi$  показало відсутність залишкових напружень з обох боків стрічки по всій її довжині.

Структурний стан стрічки виявився аналогічним стану залізоніклевих стопів, що містили 29–32% Ni, швидкоохолоджених із розтопу в інертній атмосфері [4, 5]. При цьому середній розмір аустенітних зерен стопу Н31 при гартуванні в атмосфері вуглекислого газу



**Рис. 2.** Магнетометричні криві стрічки (1) і масивного стопу Н31 (2) при охолодженні в рідкому азоті.

виявився меншим, ніж в роботі [4]. Більш ефективно подрібнення зерна, очевидно, було пов'язано із більш високою швидкістю охолодження в атмосфері вуглекислого газу із-за збільшення площі фактичного контакту розтопу з гартувальним диском. До цього призвело збільшення поверхневого натягу розтопу, в результаті чого зменшувався захват газу з примежового потоку [9].

Магнетометричні і Рентгенові дослідження показали, що в стрічці при охолодженні в рідкому азоті відбувалось достатньо інтенсивне мартенситне перетворення. Магнетометричні криві давали результати вимірювання параметрів перетворення (характеристичні температури, кількість мартенситної фази), усереднені по масі зразка (0,5 г). Рентгенова фазова аналіза дозволяла оцінити кількість мартенситної фази в локальних областях стрічки (по довжині та на різних поверхнях) незалежно від типу текстури аустеніту. Температура початку перетворення  $M_s$ , виміряна магнетометричною методою, порівняно із масивним стопом виявилася нижчою на 40°C (рис. 2). Повнота мартенситного перетворення була різною для різних боків стрічки. На вільній поверхні утворилося 83% мартенситу, на контактній — 55% (початок стрічки). Це не відповідає результату [4], де показано, що кількість мартенситної фази на контактній і вільній поверхнях стрічки стопу Fe–31,4% Ni–0,02% C, загартованого із розтопу в інертній атмосфері, була рівною 93% і 60% відповідно. Різна повнота перетворення пояснюється в [4] збагаченням ніклем приповерхневого шару товщиною 10 мкм з боку вільної поверхні стрічки. Така якісна різниця з нашим результатом може бути пов'язана із суттєво різним процесом перерозподілу ніклю при спінінгуванні рідкого струменя в атмосфері вуглекислого газу. Вочевидь, що за умов вищої швидкості охолодження в атмосфері вуглекислого газу перерозподіл ніклю відбувався значно менший.

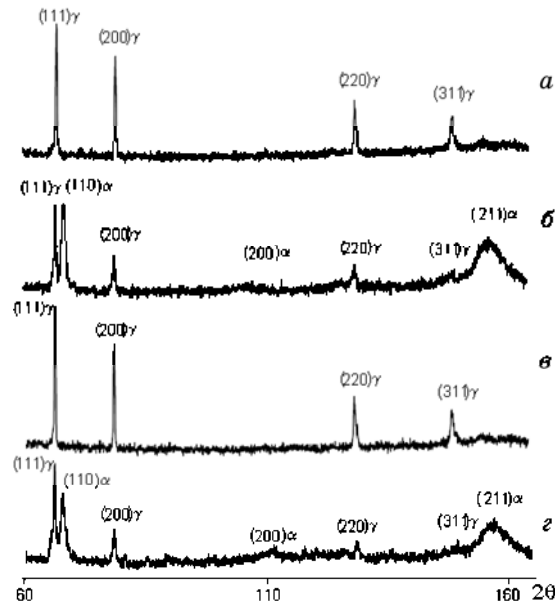
Ріжниця в повноті мартенситного перетворення на різних боках стрічки в основному визначалася об'ємною часткою зерен вихідного аустеніту ультрадисперсного і наномасштабного розміру. На контактній поверхні ця частка була значно більшою. Гальмування мартенситного перетворення в таких зернах призвело до того, що на контактному боці кількість мартенситної фази була меншою на 28%.

На контактній поверхні кількість мартенситу на кінці стрічки зменшилася на 11%. На вільній поверхні кількість мартенситу практично не змінювалася по довжині стрічки. Для пояснення цих закономірностей необхідно провести додаткові дослідження структурного стану стрічки по довжині.

Обернене  $\alpha$ - $\gamma$ -перетворення в стрічці реалізували при повільному нагріванні зі швидкістю 0,08 град/хв в атмосфері аргону до температури 550°C. За цих умов  $\alpha$ - $\gamma$ -перетворення мало дифузійний характер, у відповідності з яким відбувалося розмноження кристалографічних орієнтацій  $\gamma$ -фази згідно орієнтаційних співвідношень між

кристалічними ґратницями аустеніту і мартенситу [10, 11]. В результаті цього процесу спостерігали значне подрібнення ревертованого аустеніту. Він був повністю стабільним по відношенню до наступного прямого мартенситного перетворення при охолодженні в рідкому азоті внаслідок повного гальмування перетворення в ультрарадисперсних і нанокристалічних зернах.

Для порівняння досліджували закономірності мартенситного перетворення в масивному стопі НЗ1, із зливку якого було вирізано заготовку для спінігування. Виявилося, що після першого циклу



**Рис. 3.** Дифракційна картина контактної поверхні стрічки: *a, в* — початок і кінець стрічки відповідно, аустенітний стан; *б, г* — те ж, двофазний  $\gamma + \alpha$ -стан.

**ТАБЛИЦЯ 1.** Відносна інтенсивність дифракційних рефлексів аустеніту і мартенситу по довжині стрічки.

Поверхня стрічки	Ділянка стрічки	$I_{200\gamma}/I_{111\gamma}$ $\gamma$ -стан	$I_{110\alpha}/I_{111\gamma}$ $\alpha + \gamma$ -стан
контактна	початок	0,8	1,8
	середина	0,72	1,49
	кінець	0,7	1,2
вільна	початок	4,5	5,7
	середина	5,1	6,1
	кінець	5,8	6,6

$\gamma$ - $\alpha$ - $\gamma$ -перетворення охолодження в рідкому азоті призвело до утворення 26% мартенситу, після другого — 8% мартенситу, і лише після третього циклу перетворень ревертований аустеніт був застabilізований повністю. Ці результати показали, що ступінь подрібнення аустеніту оберненим перетворенням в матеріалі стрічки був значно вищим, ніж в масивному стопі того самого хемічного складу.

Аналіза дифракційних картин із різних локальних ділянок стрічки показала високу текстурованість структури аустеніту на вільній поверхні (рис. 3 *a, в* і рис. 4, *a, в*). На контактній поверхні відношення інтенсивності аустенітних рефлексів  $I_{200}/I_{111}$  від початку до кінця стрічки змінювалося від величини 0,8 до 0,7, а для вільної поверхні — від 4,5 до 5,8 (табл. 1). Дифракційна картина відображувала текстуру росту, яка більше виявлялася на вільній поверхні. На вільній поверхні спостерігали певний розподіл кількості мартенситу і текстурного відношення  $I_{200}/I_{111}$  по ширині стрічки (рис. 5, криві 1). При

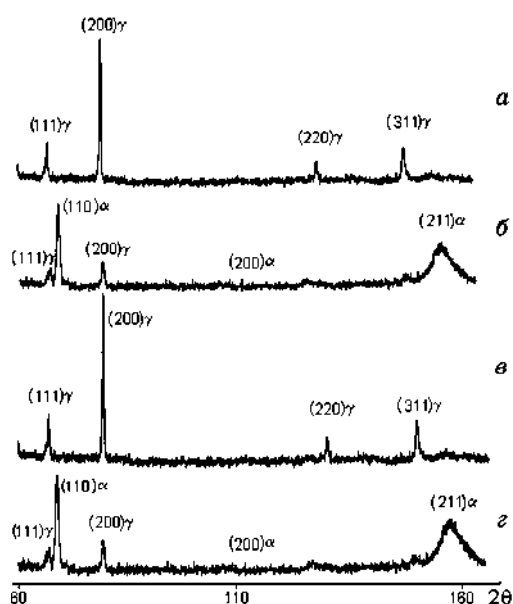


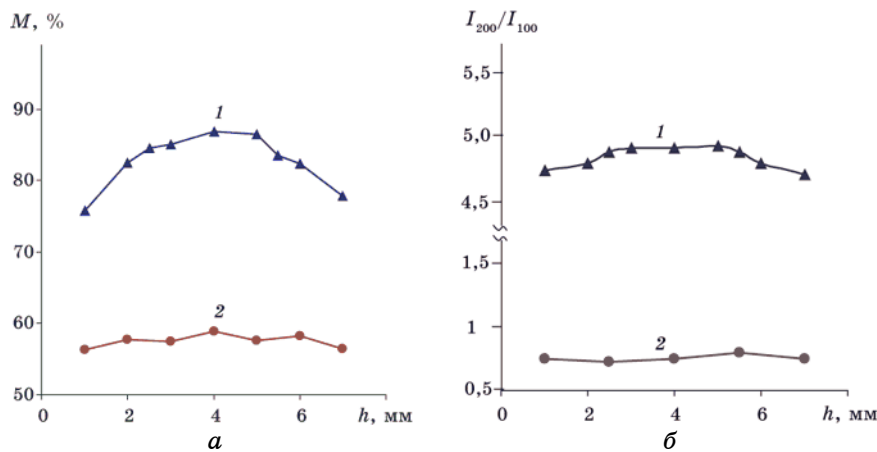
Рис. 4. Те ж, що і на рис. 3, вільна поверхня стрічки.

ТАБЛИЦЯ 2. Товщина шару стопу НЗ1 в мкм, на якій формувалися рефлекси в  $FeK_{\alpha}$ -випроміненні.

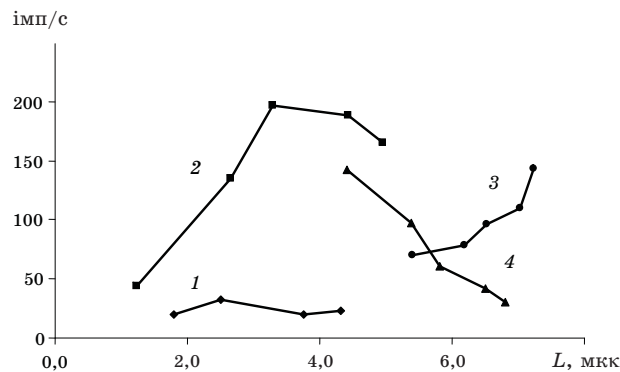
Умови фокусування жмута	Індекси					
	(111) $\gamma$	(200) $\gamma$	(220) $\gamma$	(311) $\gamma$	(110) $\alpha$	(211) $\alpha$
Брегга-Брентано	3,9	4,9	6,8	7,2	4,2	7,6
Нахил 20°	1,6	2,6	5	6	2,2	6,8

цьому на контактній поверхні ці величини практично не змінювалися (рис. 5, криві 2). Різниця в текстурі на різних боках стрічки визначалася різною швидкістю охолодження в процесі формування стрічки.

Зміна характеру текстури по довжині стрічки була пов'язана із розвитком процесів рекристалізації при наближенні до кінця стрічки. При цьому кількість кристалітів, орієнтованих по площині (100), збільшувалася в напрямку кінця стрічки на вільній поверхні, і зменшувалася на контактній. Текстура аустеніту спричинила текстуру наступного мартенситного перетворення — співвідношення інтенсивності мартенситних рефлексів значно відрізнялося на



**Рис. 5.** Зміна кількості мартенситу  $M$  (а) і відношення інтенсивності аустенітних рефлексів  $I_{200}/I_{111}$  (б) по ширині стрічки: 1, 2 — вільний і контактний боки відповідно.



**Рис. 6.** Зміна інтенсивності аустенітних рефлексів з боку вільної поверхні стрічки по глибині: 1 — (111); 2 — (200); 3 — (311); 4 — (220).



локальних ділянках стрічки (рис. 3, б, з і рис. 4, б, з). Зазначена різниця характеристик визначалася вищою швидкістю охолодження на вільній поверхні і на периферії стрічки. Наявність текстури різного ступня на контактній і вільній поверхнях може призводити до поступової зміни її в об'ємі стрічки (внутрішня текстура). Для перевірки цього припущення провели рентгенографування поверхні стрічки при різних нахилах Рентгенового жмута.

Розраховану згідно [12] глибину, на якій формувалися певні рефлекси у випромінненні  $FeK_{\alpha}$ , показано в табл. 2. Немонотонна зміна інтенсивності дифракційних рефлексів (рис. 6) свідчила про зміну ступня текстури по глибині стрічки. Об'ємна частка мартенситної фази і характеристики  $\gamma$ - $\alpha$ - і  $\alpha$ - $\gamma$ -мартенситних перетворень також безперервно змінювалися по перетину стрічки. Така зміна характеристик структурно-фазового складу стрічки визначала її градієнтні властивості, які змінювалися на всій довжині стрічки.

#### 4. ВИСНОВКИ

Структурний стан стрічки швидкозагартованого стопу Н31 є чітко неоднорідним і відрізняється не лише на контактній та вільній поверхнях, але і по ширині та довжині стрічки. Внаслідок значної різниці у швидкості охолодження на вільній поверхні стрічки формувалася виражена текстура росту аустенітної фази, ступінь якої змінювався по ширині та довжині стрічки. При цьому кількість мартенситної фази на вільній поверхні виявилася більшою на 28%. Повнота прямого мартенситного перетворення в матеріалі стрічки визначалася в основному об'ємною часткою вихідного аустеніту з ультрадисперсною або нанокристалічною складовою, в якій  $\gamma$ - $\alpha$ -перетворення було загальмованим.

Обернене  $\alpha$ - $\gamma$ -перетворення дифузійного характеру, реалізоване при повільному нагріванні стрічки, загартованої на мартенсит, призвело до суттєвого подрібнення структури вихідного аустеніту через механізм розмноження кристалографічних орієнтацій  $\gamma$ -фази у відповідності з орієнтаційними співвідношеннями між ґратницями аустеніту і мартенситу. Внаслідок значної об'ємної частки нанокристалічної складової ревертованого аустеніту після одного  $\gamma$ - $\alpha$ - $\gamma$ -циклу він виявився повністю застабілізованим по відношенню до наступного прямого мартенситного перетворення. У масивному стопі того самого хемічного складу ревертований аустеніт стабілізувався лише за кілька  $\gamma$ - $\alpha$ - $\gamma$ -циклів внаслідок послідовного подрібнення  $\gamma$ -фази.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. W. C. Leslie and R. L. Miller, *Trans. ASM*, **57**: 972 (1964).
2. I. Ishida and M. Kiritani, *Acta Metall.*, **36**, No. 8: 2129 (1988).

3. X. Zhao, Y. Liang, Z. Hu, and B. Lio, *Japan J. Appl. Phys.*, **35**: 4468 (1996).
4. Y. Inokuti and B. Cantor, *Acta Metall.*, **30**: 343 (1982).
5. F. H. Samuel, *J. Mater. Sci.*, **22**: 3885 (1987).
6. Е. П. Блинова, А. М. Глезер, М. Н. Панкова, Е. Л. Кроткина, *ФММ*, **87**, № 4: 49 (1999).
7. Е. П. Блинова, А. М. Глезер, Н. Б. Дьяконова, В. А. Жорин, *ФММ*, **65**, № 1444: (2001).
8. А. М. Глезер, Е. П. Блинова, В. А. Поздняков, *ФММ*, **66**, № 9: 1263 (2002).
9. В. К. Носенко, *Формування аморфних та нанокристалічних станів у сплавах на основі Fe і Al* (Автореф. дис. ... д-ра фіз.-мат. наук. 01.04.13) (Київ: ІМФ НАНУ: 2005).
10. К. А. Малышев, В. В. Сагарадзе, И. П. Сорокин и др., *Фазовый наклеп аустенитных сплавов на железоникелевой основе* (Москва: Наука: 1982).
11. V. V. Sagaradze and I. G. Kabanova, *Mat. Sci. Eng. A*, **273–275**: 457 (1999).
12. Л. И. Миркин, *Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов* (Москва: Гос. изд. физ.-мат. лит.: 1961).