

PACS numbers: 61.72.Ff, 61.72.Nn, 62.20.fq, 81.30.Kf, 81.40.Ef, 81.40.Lm, 81.40.Vw

Пластичность при мартенситном превращении в сплавах Co–Ni

В. А. Лободюк

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

На сплавах Co–(0–37)% мас. Ni изучена зависимость микротвёрдости от концентрации никеля и деформации сжатием на 10–60%. Методами электронной микроскопии исследованы структурные и фазовые состояния, возникающие в этих сплавах при закалке, охлаждении и деформации. Сделан вывод о том, что повышенная пластичность в интервале мартенситного превращения обусловлена направленным образованием пластин ϵ' -фазы и дефектов упаковки.

На сплавах Co–(0–37)% мас. Ni вивчено залежність мікротвердості від концентрації нікелю та деформації стиском на 10–60%. Методами електронної мікроскопії вивчено структурні та фазові стани, що виникають у цих сплавах при гартуванні, охолодженні та деформації. Зроблено висновок, що підвищена пластичність в інтервалі мартенситного перетворення обумовлена направленим утворенням пластин ϵ' -фази та дефектів пакування.

Dependence of the microhardness of the Co–(0–37) wt. % Ni alloys on Ni concentration and 10–60% deformation by pressing is studied. The structural and phase states that appear during quenching, cooling and deformation are investigated using the electron microscopy methods. Conclusion is made that increase of plasticity in the martensitic transformation interval is caused by the directed growth of the martensitic plates of the ϵ' -phase and stacking faults.

Ключевые слова: сплавы, деформация, пластичность, микротвёрдость, микроструктура, мартенситное превращение, дефекты упаковки.

(Получено 2 февраля 2012 г.; окончат. вариант — 15 апреля 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Мартенситное превращение в сплавах Co–Ni при охлаждении или приложении внешних напряжений протекает в области concentra-

ции (0–34)% мас. Ni [1]. Существует некоторая температура T_0 (температура равновесия двух фаз, исходной и мартенситной), выше которой никакими деформациями или другими воздействиями невозможно вызвать мартенситное превращение (МП). Количество возникающей при нагружении мартенситной ϵ' -фазы (ГПУ-решетка) зависит от температуры деформации. Если после прямого превращения прикладывать нагрузку выше T_0 , это приведет к обратному переходу — образованию исходной α -фазы (ГЦК-решетка).

Деформация в кобальте и сплавах кобальт–никель под влиянием внешней нагрузки (напряжений) может протекать по двум механизмам: путем возникновения и перемещения дислокаций и дефектов упаковки или за счет направленного образования мартенситных кристаллов. Реализация того или иного механизма зависит от температуры приложения нагрузки (выше или ниже T_0) и от концентрации никеля в сплаве.

В ряде работ на сплавах кобальта исследовали такие свойства, обусловленные МП, как эффект памяти формы и сверхупругость [2–5]. Степень восстановления исходной формы в сплавах Co–Ni не превышает 35% [2], а величина сверхупругости в сплавах Co–Ni–Al достигает 4–6% и зависит от вида деформации (сжатие или растяжение) [4]. Такое сопровождающее МП явление, как повышенная пластичность в интервале перехода (сверхпластичность, пластичность превращения) не исследовалась и не рассматривалась. Пластичность превращения можно изучать по графикам растяжения σ – ϵ или по изменению механических свойств (например, микротвердости) в интервале мартенситного превращения.

В работе на кобальте и сплавах Co–Ni изучено изменение величины микротвердости в зависимости от концентрации никеля и степени деформации; методом электронной микроскопии исследованы микроструктурные особенности мартенситной фазы, образующейся в этих сплавах при охлаждении или при приложении внешней нагрузки. Сплавы Co–Ni выбраны в связи с тем, что как при мартенситном превращении, так и при пластической деформации используется одна и та же система сдвига $\{111\}_\alpha <101>_\alpha$. Изменяя состав и температуру нагружения можно перейти от одного механизма деформации (пластического) к другому (мартенситному), при котором исходная плотноупакованная структура (ГЦК α -фаза) перестраивается в другую плотноупакованную структуру (гексагональная ϵ' -фаза), что приводит к изменению макропараметров.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

2.1. Сплавы и использованные методики

Исследования проведены на сплавах Co–Ni с концентрацией 19,6,

25,9, 29,4, 34,2, 37,0% мас. Ni. Выплавку производили в атмосфере аргона при небольшом избыточном давлении с последующим выливом в изложницу. Полученные сплавы гомогенизировали при 1000°C в течение 10 часов. Измерения микротвердости проводили на приборе ПМТ-3 при нагрузке 100 г при комнатной температуре на плоских образцах после закалки или деформации сжатием на 10–60%. Во всех сплавах, кроме Co–37,0% мас. Ni, при охлаждении происходит обратимое $\alpha \leftrightarrow \epsilon'$ -превращение, что подтверждается рентгенографическими данными. Микроструктурные и микродифракционные исследования проведены на электронном микроскопе ЭМ-200 при ускоряющем напряжении 100 кВ.

2.2. Влияние концентрации никеля и деформации на микротвердость

Использованные сплавы отличаются характеристическими температурами мартенситного перехода, что обуславливает различный фазовый состав при температуре исследования (20°C) и разное количество образующейся при этой температуре ϵ' -фазы. Были получены зависимости микротвердости H_μ от концентрации Ni и от степени деформации для сплавов с различным содержанием Ni.

На рисунке 1 приведены такие зависимости H_μ от концентрации Ni для закаленных (кривая 1) и деформированных на 10–60% (кривые 2–6) образцов. Самую низкую микротвердость после закалки имеет сплав с 37% мас. Ni. При уменьшении содержания Ni до

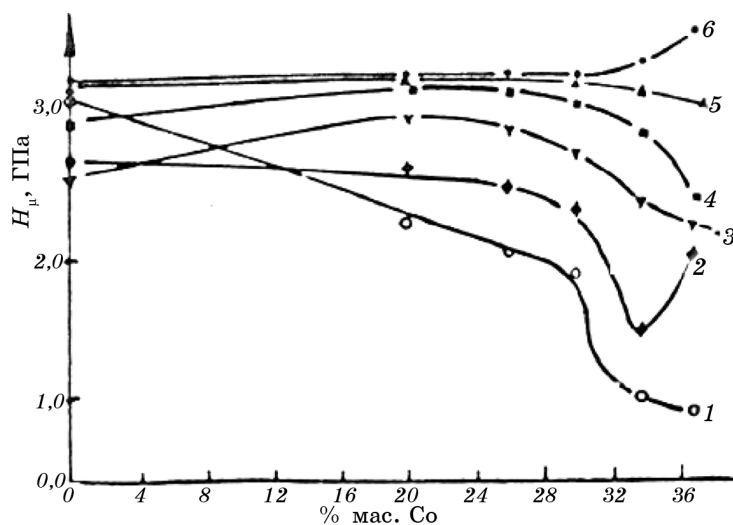


Рис. 1. Зависимость микротвердости H_μ от концентрации никеля в закаленных и деформированных сплавах Co–Ni (1 — закалка, $T = 20^\circ\text{C}$; деформация: 2 — 10%, 3 — 20%, 4 — 30%, 5 — 40%, 6 — 60%).

34% мас. микротвердость немного растёт. Резкое увеличение H_{μ} происходит в сплаве с 29,4% мас. Ni и при дальнейшем понижении содержания Ni микротвердость продолжает расти. Такая зависимость микротвердости от концентрации никеля имеет достаточно простое объяснение. Как показали рентгенографические исследования, фазовый состав использованных для измерений микротвердости сплавов при комнатной температуре значительно различается. В сплавах с концентрацией 37,0 и 34,2% мас. Ni при 20°C наблюдается только α -фаза. При уменьшении содержания Ni до 30% мас. уже при комнатной температуре начинает возникать мартенситная ϵ' -фаза; её количество при температуре измерения тем больше, чем меньше концентрация никеля в сплаве. Мартенситная фаза всегда имеет более высокую твердость, чем исходная, что обусловлено образованием в процессе превращения различных дефектов. Это и объясняет наблюдающуюся зависимость микротвердости от содержания Ni в сплаве, то есть от его фазового состава.

Существенные изменения в зависимостях микротвердости от концентрации никеля происходят в деформированных образцах (рис. 1, кривые 2–6). После деформации на 10% при уменьшении содержания Ni сначала происходит падение H_{μ} , особенно резкое в сплаве с 34,2% мас., и только затем наблюдается рост микротвердости. Такое изменение микротвердости в сплаве с 34,2% мас. может быть обусловлено течением в результате направленного образования пластин ϵ' -фазы в процессе нагружения индентором.

В деформированных на 20, 30 и 40% образцах в интервале концентраций (37–20)% мас. Ni сначала происходит рост микротвердости, а при дальнейшем уменьшении содержания никеля некоторое падение H_{μ} , особенно заметное при концентрации никеля, меньше 19% мас. После деформации на 60% наибольшая микротвердость наблюдается в сплаве Co–37% мас. Ni. Начиная с 29,4% мас. Ni, микротвердость после деформации на 40 и 60% практически не зависит от содержания никеля в сплаве.

Таким образом, только в закаленных образцах наблюдается заметная зависимость микротвердости от содержания никеля в сплаве. В деформированных на 30–60% образцах сплавов Co–Ni при концентрациях меньше 30% мас. Co такая зависимость практически отсутствует, что связано с особенностями их фазового состава после нагружения и последующего измерения H_{μ} .

На рисунке 2 приведены зависимости микротвердости от степени деформации для Co и сплавов Co–Ni с различной концентрацией никеля. Такие зависимости позволяют более ясно представить процессы, происходящие в этих сплавах при предварительной деформации закаленных сплавов и при измерениях микротвердости. Как видно из графиков, только для чистого Co на зависимости H_{μ} от степени деформации наблюдается минимум после предварительной деформации на 20%, обусловленный, как показали проведенные

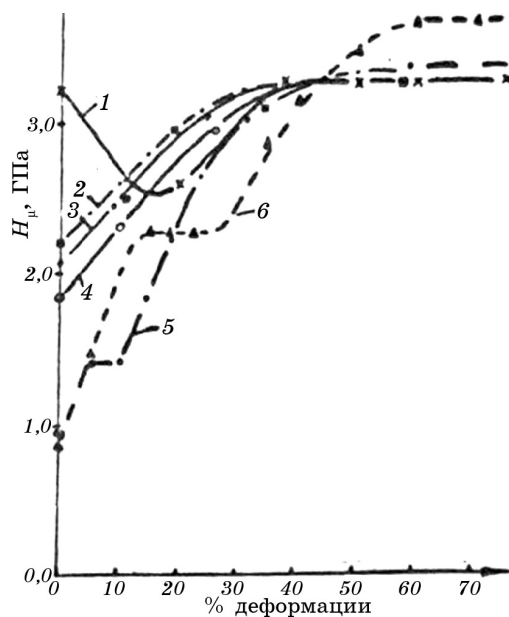


Рис. 2. Зависимость микротвердости H_{μ} от степени деформации: 1 — Co, 2 — Co-19,6% мас. Ni, 3 — Co-25,9% мас. Ni, 4 — Co-29,4% мас. Ni, 5 — Co-34,2% мас. Ni, 6 — Co-37,0% мас. Ni.

электронномикроскопические исследования (о которых будет сказано ниже), образованием в процессе измерения микротвердости дополнительного количества мартенситной ϵ' -фазы и дефектов упаковки. В сплавах Co-Ni при увеличении степени деформации происходит только повышение микротвердости, что обусловлено изменением дефектной структуры в процессе нагружения — ростом плотности дислокаций и некоторым увеличением количества мартенситной фазы. Для сплавов с содержанием 34,2 или 37,0% мас. Ni на зависимостях H_{μ} от степени деформации после начального резкого повышения микротвердости наблюдается небольшое горизонтальное плато, обусловленное образованием некоторого количества дефектов упаковки и пластин мартенситной фазы, за которым опять следует рост H_{μ} .

2.3. Структурные и фазовые состояния, возникающие при закалке и последующей деформации

В кобальте и сплавах Co-(19-37)% мас. Ni при закалке и/или после охлаждения до -196°C возникают различные фазовые и структурные состояния, определяемые концентрацией никеля. Как показали рентгенографические исследования, в зависимости от содержа-

ния никеля и температуры эти сплавы могут находиться в однофазном (ГЦК) или двухфазном (ГЦК + ГПУ) состоянии. При содержании 37,0% мас. Ni исходная фаза практически не переходит в мартенситную фазу ни при охлаждении до -196°C , ни при деформации. В сплаве с 34,2% мас. Ni ГЦК-фаза сохраняется при комнатной температуре, а при дальнейшем понижении температуры образуется некоторое количество мартенситной фазы. В сплавах с концентрацией никеля меньше 30% мас. при 20°C присутствуют обе фазы, исходная α и мартенситная ϵ' . Объемная доля этих фаз зависит от состава. Однако ни при охлаждении, ни при деформации исходная фаза не переходит полностью в мартенситную, всегда сохраняется некоторое количество ГЦК-фазы. При нагреве мартенситная фаза полностью превращается в исходную фазу. Однако ее субструктура изменяется — значительно повышается плотность дислокаций по сравнению с состоянием до МП.

В сплавах Co–Ni при уменьшении концентрации никеля энергия дефекта упаковки (ДУ) исходной фазы понижается и при комнатной температуре наименьшая энергия ДУ наблюдается в сплаве с 30% мас. Ni с температурой начала мартенситного превращения M_n вблизи 20°C [6]. Минимум энергии дефектов упаковки для каждого состава наблюдается при температуре равновесия T_0 . Выше и ниже температуры равновесия энергия ДУ в обеих фазах, исходной и мартенситной, растет при изменении температуры. Такая зависимость от энергии ДУ (ЭДУ) накладывает определенные особенности на структурное состояние и деформационное поведение при нагружении.

Электронномикроскопические исследования структурных состояний проведены на закаленных и деформированных при 20°C сплавах Co–(19,6–37,0)% мас. Ni. В сплавах с 37,0% мас. Ni после охлаждения до 20°C видны вытянутые дислокации, дислокационные диполи и петли. Такая микроструктура свидетельствует о высокой ЭДУ в этом сплаве. В сплавах с концентрацией никеля меньше 34% мас. Ni наблюдаются характерный полосчатый контраст от ДУ и тяжи в направлении $[001]_{\text{ГПУ}}$ на микродифракционных картинах, а также скопления дислокаций, возникших, по-видимому, под влиянием закалочных напряжений. Дефекты упаковки, как показал однопверхностный анализ, расположены в плоскостях типа $\{111\}_{\alpha}$.

При уменьшении содержания никеля количество растянутых тройных узлов растет, плотность ДУ повышается и частичные дислокации, образующие ДУ, расходятся на большие (10^3 – 10^4 нм) расстояния. При 20°C ϵ' -фаза появляется только в сплавах с концентрацией Ni меньше 30% мас., ее количество растет с увеличением содержания Co в сплаве. Однако и в чистом кобальте исходная α -фаза полностью не переходит в ϵ' -фазу.

Как показали электронномикроскопические исследования, в

сплаве Со–37,0% мас. Ni при охлаждении до -196°C дефекты упаковки образуются редко. При содержании 34,2% мас. Ni их количество по сравнению с комнатной температурой незначительно увеличивается, растёт число дислокационных скоплений, обнаруживаются пластинки ϵ' -фазы. В сплаве Со–29,4% мас. Ni при охлаждении ниже комнатной температуры происходит дополнительное $\alpha \rightarrow \epsilon'$ -превращение, увеличивается плотность ДУ и количество мартенситных пластин (рис. 3, а). Дефекты упаковки могут возникать вдоль трех направлений и расположены, как обычно, в плоскостях $\{111\}_{\alpha}$. Образующиеся мартенситные кристаллы имеют ровные межфазные границы, которые не искажаются даже при их взаимодействии друг с другом.

Выбранные для исследования сплавы имеют различную температуру начала мартенситного превращения и при комнатной температуре находятся в различных фазовых состояниях. Это позволяет при нагружении при 20°C перейти от деформации скольжением (в сплавах с 37,0 и 34,2% мас. Ni) к деформации по мартенситному механизму (в Со и сплавах с 19,6, 25,9, 29,4% мас. Ni). Рассмотрим структурные и фазовые изменения, происходящие в сплавах Со–Ni при нагружении.

Деформация цилиндрических образцов сплавов Со–37,0% мас. Ni на 10 и 20% приводит к образованию скоплений дислокаций и появлению ячеистой дислокационной структуры. Но, все же, иногда можно обнаружить короткие ДУ (рис. 3, б) и мартенситные пластинки.

В сплаве Со–34,2% мас. Ni деформация на 10–20% приводит к повышению плотности дислокаций и росту количества ДУ и пла-

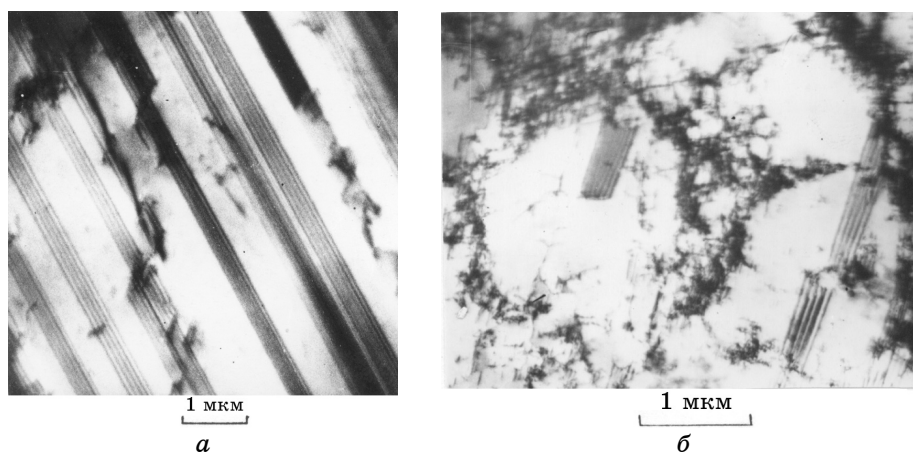


Рис. 3. Характерные микроструктуры в сплавах Со–Ni: 29,4% мас. Ni, охлаждение -196°C (а); 37,0% мас. Ni, деформация 10% (б).

стин мартенситной фазы. Дислокации распределяются более однородно. Возникающие под влиянием нагружения мартенситные пластины содержат высокую плотность дислокаций, а в участках исходной фазы между пластинами количество дислокаций незначительно. Мартенситные пластины часто возникают пакетами и имеют ровные границы. При деформации 10% из четырех возможных плоскостей (типа $\{111\}_\alpha$), по которым могут возникать ДУ и мартенситные пластины, обычно реализуются одна или две.

Повышение степени деформации до 20–30% образцов сплава Co–34,2% мас. Ni приводит к увеличению количества ДУ и мартенситных пластин, а также к значительному росту плотности дислокаций в исходной и мартенситной фазах. Обычно ДУ тормозятся скоплениями дислокаций и границами мартенситных пластин. Размер ϵ' -кристаллов уменьшается, их границы искривлены.

В сплавах Co–29,4% мас. Ni деформация на 10% приводит к росту количества ϵ' -фазы по сравнению с состоянием после охлаждения до -196°C . Однако плотность ДУ практически не изменяется. Мартенситные пластины имеют ровные границы и часто образуются пакетами. Плотность дислокаций в кристаллах мартенсита высокая, а в соседних участках α -фазы незначительная. В отличие от сплавов с более высоким содержанием никеля при концентрации 29,4% мас. Ni ячеистая структура не наблюдается, что свидетельствует о низком значении энергии ДУ. Как и при охлаждении, ДУ образуются в плоскостях $\{111\}_\alpha$.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Пластическая деформация и деформация по мартенситному механизму в сплавах Co–Ni имеют некоторые общие черты. Это связано с тем, что в ГЦК-сплавах с низкой энергией дефектов упаковки пластическая деформация происходит путем образования дислокаций и расщепления полных дислокаций на частичные с возникновением ДУ по плоскостям $\{111\}_\alpha$. Мартенситное превращение из ГЦК-структуры в гексагональную плотноупакованную протекает следующим образом: в ГЦК-упаковке типа ABCABC... сдвигается каждый третий слой атомов на $1/6\langle 112 \rangle$ в плоскости $\{111\}$ (то есть образуется дефект упаковки) и трехслойная упаковка переходит в двухслойную ABAB... — возникает гексагональная плотноупакованная структура. Такая перестройка происходит в сплавах Co–(0–34)% мас. Ni при $\alpha \rightarrow \epsilon'$ -превращении, протекающим при охлаждении. ГЦК \rightarrow ГПУ-переход в этих сплавах может происходить и при приложении напряжений ниже температуры равновесия двух фаз T_0 . Напряжение выше T_0 не вызывает МП, однако могут возникать дефекты упаковки, количество которых зависит от энергии ДУ в конкретном сплаве и от температуры.

Таким образом, при приложении напряжений выше T_0 изменение размеров происходит по обычному механизму пластической деформации с образованием дислокаций и дефектов упаковки, а ниже T_0 деформация протекает по мартенситному механизму. Деформируя образцы сплавов Co-Ni при разных температурах, можно постепенно перейти от одного механизма деформации к другому. Это же можно сделать и при нагружении при одной и той же температуре, например, комнатной, образцов сплавов с разной концентрацией никеля, то есть с различной T_0 и различной температурой начала МП.

Наряду с общими характерными чертами двух механизмов деформации (расщепление полных дислокаций на частичные и образование дефектов упаковки) наблюдаются и определенные различия, обусловленные разной энергией ДУ в этих сплавах. Так, в Co-37,0% мас. Ni деформация не приводит к образованию существенного количества ДУ и мартенситная фаза при охлаждении не возникает. Уже при небольших деформациях в этом сплаве видны признаки дислокационной ячеистой структуры. При повышении степени деформации ячеистая структура становится более четкой, уменьшается размер ячеек. В сплаве Co-29,4% мас. Ni деформация приводит к повышению плотности ДУ и росту количества пластин ϵ' -фазы. Однако существует некоторый предел плотности ДУ, обусловленный величиной энергии дефектов упаковки. Особенно это существенно в сплавах с более высокой ЭДУ. Необходимо также отметить, что исходная ГЦК-фаза не переходит полностью в мартенситную ГПУ-фазу ни при охлаждении до -196°C , ни при деформации как в Co, так и в сплавах Co-Ni. В процессе измерения микротвердости могут образовываться дефекты упаковки и протекать дополнительное мартенситное превращение, что обуславливает некоторое течение материала и понижение микротвердости.

Можно сопоставить зависимости микротвердости в сплавах Co-Ni от концентрации и степени деформации с соответствующими структурными и фазовыми изменениями. После закалки по мере уменьшения концентрации никеля наблюдается повышение плотности ДУ и увеличение расстояний, на которые расходятся частичные дислокации, что соответствует понижению энергии ДУ. Начиная с концентрации 30,0% мас. Ni, уже при комнатной температуре появляется мартенситная фаза. Этому соответствует подъем на графике зависимости микротвердости от концентрации Ni (рис. 1). Максимальное количество ϵ' -фазы образуется в чистом Co. Деформация на 10% приводит к появлению дефектов упаковки. Их количество растет при уменьшении концентрации Ni в сплаве. При образовании дефектов упаковки идет скольжение по одной системе плоскостей $\{111\}_\alpha$ и одновременно начинается мартенситное превращение, что приводит к падению микротвердости. Такое падение

H_{μ} обусловлено дополнительным направленным образованием мартенситных пластин под влиянием приложенной при измерениях H_{μ} нагрузки (пластичность превращения). Минимум H_{μ} соответствует составу $\text{Co}-33,0\%$ мас. Ni , в котором при измерениях наиболее интенсивно протекает МП. При дальнейшем уменьшении концентрации никеля количество ϵ' -фазы растет и микротвердость, соответственно, повышается. В сплавах с $30,0\%$ мас. Ni и меньше рост H_{μ} замедляется, что связано с незначительным приростом количества мартенситной фазы. При деформации на 10% плотность дислокаций повышается незначительно, количество дислокационных сплетений также невелико. Поля их напряжений еще не препятствуют расщеплению полных дислокаций на частичные и образованию ДУ.

При повышении степени деформации до 20% количество дислокационных сплетений растет, поля напряжений тормозят расщепление дислокаций и их последующее перемещение. Это приводит к тому, что количество ДУ, возникших в сплаве $\text{Co}-37,0\%$ мас. Ni при такой деформации, увеличивается незначительно. Твердость не изменяется при уменьшении содержания никеля до $34,0\%$ мас.

При понижении концентрации никеля деформация на 20% вызывает повышение количества пластин мартенсита и, соответственно, рост микротвердости. Дальнейшее увеличение степени деформации вызывает значительный рост числа дислокационных сплетений, их поля напряжений препятствуют расщеплению полных дислокаций на частичные. Это приводит к повышению микротвердости в сплавах, содержащих более 30% мас. Ni . При меньших концентрациях никеля после таких деформаций микротвердость почти не изменяется, что может быть обусловлено возникновением практически одинакового количества мартенсита и дислокаций в этих сплавах. Деформация на 60% больше упрочняет ГЦК-, чем ГПУ-фазу. Этим объясняется кривая *б* на рис. 2.

Таким образом, можно заключить, что минимум на кривой *1* на рис. 2 после деформации на 20% обусловлен образованием пластин ϵ' -фазы в процессе измерения микротвердости.

4. ВЫВОДЫ

1. Минимумы на графиках зависимости микротвердости от концентрации никеля в Co и сплавах $\text{Co}-\text{Ni}$ и деформации обусловлены повышенной пластичностью, возникающей в результате направленного образования пластин мартенситной ϵ' -фазы под влиянием нагрузки индентора.
2. В исследованных сплавах $\text{Co}-\text{Ni}$ и чистом Co плотность ДУ имеет некоторый предел. Ни деформацией, ни охлаждением до температуры -196°C нельзя получить плотность ДУ выше этого предела.

Объем возникающей при таких обработках ϵ' -фазы также ограничен. Полностью перевести исходную α -фазу в мартенситную ϵ' не удастся. При обратном превращении мартенситная ϵ' -фаза переходит в исходную α -фазу, в которой повышается плотность дислокаций.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. V. Hess and C. S. Barrett, *Trans. AIME*, **194**: 645 (1952).
2. О. П. Грищенко, В. А. Лободюк, *Металлофиз. новейшие технол.*, **22**: № 6: 66 (2000).
3. H. E. Karaca, I. Karaman, Y. I. Chumlyakov, D. C. Lagoudas, and X. Zhang, *Scr. Mater.*, **51**: 261 (2003).
4. R. F. Hamilton, H. Sehitoglu, C. Efstathiou, H. J. Maier, Y. I. Chumlyakov, and X. Y. Zhang, *Acta Mater.*, **54**: 599 (2006).
5. Y. Liu, H. Yang, G. Tan, S. Miyazaki, B. Jiang, and Y. Liu, *J. Alloys Compd.*, **368**: 183 (2004).
6. T. Ericsson, *Acta Met.*, **14**: 865 (1966).