

І.В. Кузьо, А.К. Борисюк, С.Г. Швачко
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра теоретичної механіки,
кафедра інженерного матеріалознавства та прикладної фізики

ФАЗОВИЙ МАГНІТНИЙ АНАЛІЗ СПЛАВІВ З ЕФЕКТОМ ЗАПАМ'ЯТОВУВАННЯ ФОРМИ

© Кузьо І.В., Борисюк А.К., Швачко С.Г., 2007

Методом магнітного фазового аналізу в інтервалі температур від 77 К до 1070 К здійснено дослідження фазових перетворень у сплавах з ЕЗФ на основі Fe–Ni, Cu–Mn–Al та кобальті. Визначені температури прямого та зворотного мартенситного перетворення досліджуваних сплавів. Методику можна використати для визначення основних технологічних параметрів термічної обробки нових сплавів з ЕЗФ та для проведення корекції застосовуваних режимів з метою їх оптимізації.

By method of the magnetic phase analysis in temperature range from 77 To up to 1070 to is held research of phase transformations in alloys with a memory effect on the basis Fe–Ni, Cu–Mn–Al and cobalt. Are determined the temperatures of direct and inverse martensitic transformation of studied alloys. The technique can be applied for definition of the basic technological parameters of heat treatment of new alloys with a memory effect and for correction of used modes with the purpose of their optimization.

Вступ. Явище термопружної рівноваги під час фазових перетворень вперше у 1981 році виявили Г.В. Курдюмов і Л.Г. Хандрос, досліджуючи мартенситне перетворення в сплавах системи Cu–Al–Ni. Вони встановили, що в температурному інтервалі мартенситного перетворення границі утворених кристалів мартенситу переміщуються в напрямку мартенситної або вихідної фази залежно від знака зміни температури [1]. Вказане переміщення супроводжується зміною форми областей, що перетворюються. Причому фіксація температури в будь-якій точці інтервалу перетворення гальмує рух міжфазових границь й встановлюється термопружна рівновага між кристалами мартенситу і вихідною фазою.

Відкриття дало змогу розкрити новий клас сплавів з термопружним мартенситом, які мають унікальні фізичні властивості – пам'ять форми, надпружність, високу демпфуючу здатність. Зокрема ефект запам'ятовування форми (ЕЗФ), який ще називають механічною або мартенситною пам'яттю, виявили у багатьох сплавах різноманітних систем, а саме: Ti–Ni, Fe–Ni, Cu–Al, Cu–Mn, Cu–Mn–Al, Au–Cd, Cu–Al–Ni, Co, Co–Ni, Ni–Al, Cu–Zn–Al тощо [2]. Промислові сплави з ЕЗФ застосовують у техніці для прямого перетворення теплової енергії в механічну (терморегулювальна апаратура, механічні з'єднання, стоматологічні, ортопедичні і хірургічні пристосування тощо) [3].

Матеріал, який має ЕЗФ, пластично деформують при температурі T_d , що є вищою, ніж температура прямого мартенситного перетворення M_p , з метою надання йому певної форми, потім охолоджують до температур, що забезпечують повний або частковий перебіг мартенситного перетворення і деформують у цій температурній області, ліквідовуючи форму, надану при T_d . Під час нагрівання вище від температури зворотного мартенситного перетворення A_k зразок відтворює форму, що була надана йому при температурі $T_d > M_p$. Можливий інший випадок проявлення ефекту пам'яті форми. Виробу надають необхідну форму в мартенситній області, потім нагрівають його до аустенітного стану і деформують до отримання початкової форми. Під час наступного охолодження до мартенситного стану виріб набуває форми, наданої йому при $T_d > M_p$.

Тому встановлення основних технологічних параметрів термічної обробки сплавів з ЕЗФ потребує інформації про значення температур фазових переходів, що супроводжують явище запам'ятовування форми. Зокрема для визначення критичних температур ЕЗФ у сплавах системи Cu–Al–Mn застосовували методи диференціального термічного аналізу [4], або вимірювання температурної залежності електроопору [5].

Останнім часом значна увага приділяється розробці і вивченню магнітних матеріалів з ЕЗФ. Ця увага, переважно, обумовлена можливістю магнітного контролю ЕЗФ, що було наочно показано на сплаві системи Ni–Mn–Ga поблизу складу Гейслера Ni_2MnGa [6].

Мета роботи полягала в експериментальному дослідженні впливу мартенситного перетворення в магнітних сплавах з ЕЗФ на їхні магнітні властивості з метою визначення критичних температур методом магнітного фазового аналізу та дослідження кінетики фазових переходів у сплавах.

Матеріал і методика досліджень. Об'єктами дослідження були сплави з ЕЗФ на основі систем Fe–Ni і Cu–Mn–Al, а також кобальт марки К1.

Основна методика – магнітний фазовий аналіз у сильних магнітних полях в стані технічного насичення сплавів. Істотною перевагою магнітного фазового аналізу, порівняно з іншими фізичними методами дослідження, є його експресність. Застосування магнітометра з вібруючим зразком [7] дозволило моделювати режими термічної обробки зазначених сплавів і слідкувати за характером фазових перетворень в інтервалі температур від 77 до 1070 К.

Зміни намагніченості насичення I_s і точки Кюрі Θ_C окремих фаз не пов'язані зі зміною їх розмірів, а обумовлені лише хімічним складом фаз і їх кристалографічною будовою [8]. Своєрідність цих величин значно полегшує дослідження систем, в яких напруженість фаз, їх дисперсність і форма змінюються в широких межах залежно від умов термічної обробки. Саме ті фактори, які істотно впливають на результати кількісного рентгенівського аналізу, в магнітному фазовому аналізі практично не впливають на результати дослідження. Ґрунтуючись на цих даних, вивчали кінетику утворення фаз на початкових стадіях процесів розпаду (при розмірі частинок до 10^{-6} см) у загартованих сплавах системи Cu–Mn–Al. Для забезпечення кількісного магнітного фазового аналізу величина напруженості магнітного поля становила понад $800 \text{ кА}\cdot\text{м}^{-1}$.

Результати досліджень. У роботі здійснювали магнітометричні дослідження сплавів системи Fe–Ni з вмістом близько 30 % Ni легованих С та С й Ті [9] після гартування від 1370 К у воді двох складів: Fe–Ni–С – 30,1 % Ni–1,18 % С решта Fe; Fe–Ni–С–Ті – 30 % Ni–1,2 % С–0,5 % Ті решта Fe. Питома намагніченість насичення після гартування сплавів Fe–Ni–С та Fe–Ni–С–Ті за кімнатної температури становила $\sigma_s = 98 \text{ А}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кг}^{-1}$ та $\sigma_s = 117 \text{ А}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кг}^{-1}$ відповідно.

У сплавах системи Fe–Ni, що містили близько 29 % Ni, спостерігали [10] відновлення форми за зворотного мартенситного перетворення. Було встановлено, що після деформації згином з невеликим навантаженням загартованих зразків відновлення форми відбувалося в два етапи. Часткове відновлення форми (зворотність деформації становила близько 30 %) існувало під час нагрівання зразків від 77 К до кімнатної температури. Подальше відновлення форми відбувалося за температур в околі від 670 до 770 К.

Оскільки, $\alpha \rightarrow \gamma$ перетворення в сплавах з ЕЗФ системи Fe–Ni відбувається за температур, вищих за точку Кюрі, зміни питомої намагніченості насичення реєстрували під час охолодження попередньо нагрітих зразків. Перше нагрівання було до температури 520 К (область магнітного перетворення), потім температуру нагрівання ступінчасто підвищували до 970 К. Під час циклів швидкість нагрівання–охолодження становила $0,4 \text{ К}\cdot\text{с}^{-1}$.

Температурні залежності питомої намагніченості насичення сплаву Fe–Ni–С (рис. 1), виміряні під час охолодження від температур 520, 620, 720, 820, 920, 970 К, показали, що зростання температури нагрівання спричиняє зменшення значень питомої намагніченості насичення за кімнатної температури. Питома намагніченість насичення сплаву охолодженого від температури

520 К становить $\sigma_s = 92,6 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ проти $\sigma_s = 57,4 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ – від 970 К. Причому інтенсивність зменшення питомої намагніченості насичення зростає з підвищенням температури нагрівання (рис. 2). Крім того, виявили зниження температури Кюрі сплаву від $\Theta_C = 480 \text{ K}$ під час охолодження від температури 520 К до $\Theta_C = 460 \text{ K}$ – від температури 970 К. Подібний характер зміни температурних залежностей питомої намагніченості насичення спостерігали й для сплаву Fe–Ni–Ti–C, в якому існувало зниження температури Кюрі від $\Theta_C = 490 \text{ K}$ під час охолодження від температури 520 К до $\Theta_C = 475 \text{ K}$ – від 970 К.

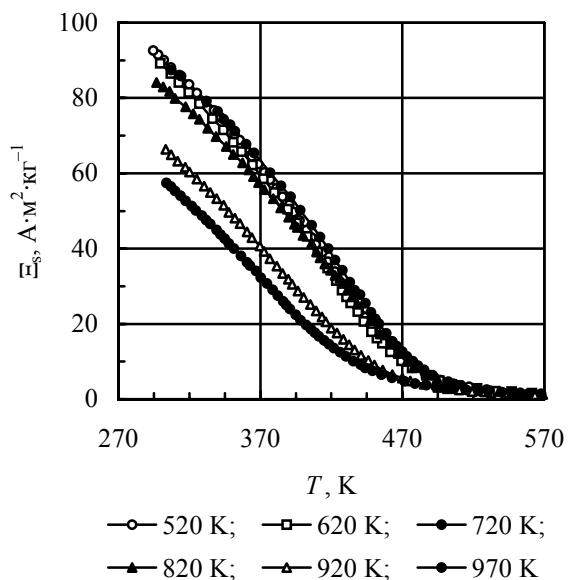


Рис. 1. Температурні залежності питомої намагніченості насичення загартованого сплаву Fe–Ni–C під час охолодження від різних температур

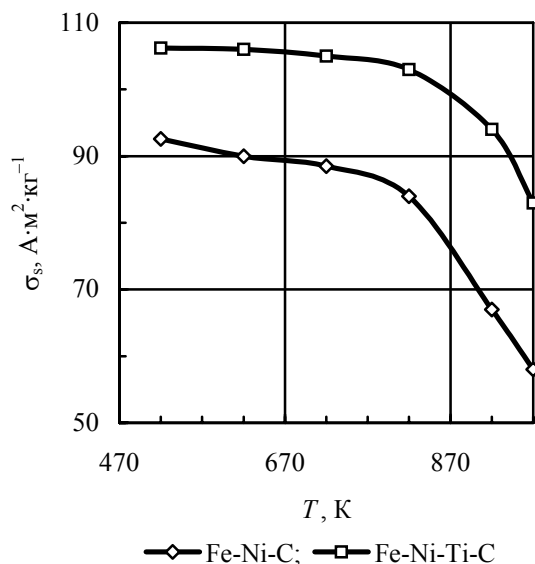


Рис. 2. Залежність питомої намагніченості насичення сплавів системи Fe–Ni від температури нагрівання після гартування

Отримані залежності впливу температури нагрівання після гартування сплавів системи Fe–Ni на питому намагніченість насичення (рис. 2) дали змогу визначити температуру початку зворотного мартенситного перетворення досліджуваних сплавів: для сплаву Fe–Ni–C – $A_{\text{П}} = 790 \text{ K}$, для сплаву Fe–Ni–Ti–C – $A_{\text{П}} = 810 \text{ K}$.

З метою встановлення температур початку прямого мартенситного перетворення проводили вимірювання температурних залежностей питомої намагніченості насичення зразків з різним структурно-фазовим складом під час охолодження до температури рідкого азоту та подальшого нагрівання до кімнатних температур (рис. 3). Початок прямого мартенситного перетворення сплавів Fe–Ni–C та Fe–Ni–Ti–C становить 120 К та 110 К відповідно.

Сплави системи Cu–Mn–Al є одними з найбільше вивчених сплавів з мартенситним перетворенням і ЕЗФ. Вони стійкі до розпаду і знаходять застосування в промисловості. Однак те, що вже в загартованому стані ці сплави є неоднорідними (ізоструктурний розпад метастабільного β -твердого розчину з формуванням фаз типу Cu_2MnAl та Cu_3Al починається вже під час гартування), ускладнює їх застосування.

Досліджували сплав з ЕЗФ на основі Cu–Al–Mn, легований кобальтом. У роботі [5] була показана доцільність введення кобальту в леговані марганцем заевтектійні сплави Cu–Al, що призводить до помітного зростання пластичності під час мартенситного перетворення. Показано також, що в загартованих та наступно зістарених сплавах Cu–Al–Mn–Co зворотна пластична

деформація (у разі охолодження сплавів під навантаженням нижче від мартенситної точки) вдвічі менша, ніж в потрійних. Дослідження були проведені на полікристалічних зразках сплаву Cu–16,4 %Al–4,67 % Mn–7,7 % Co, отриманого сплавленням технічно чистих металів у високо-частотній індукційній печі. Виплавлений сплав піддавали гомогенізувальному відпалу за 973 К протягом 5 год. і охолоджували зі швидкістю $0,001 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$ [5]. Зразки гартували від 1123 К у воді і зістарювали при 473 К.

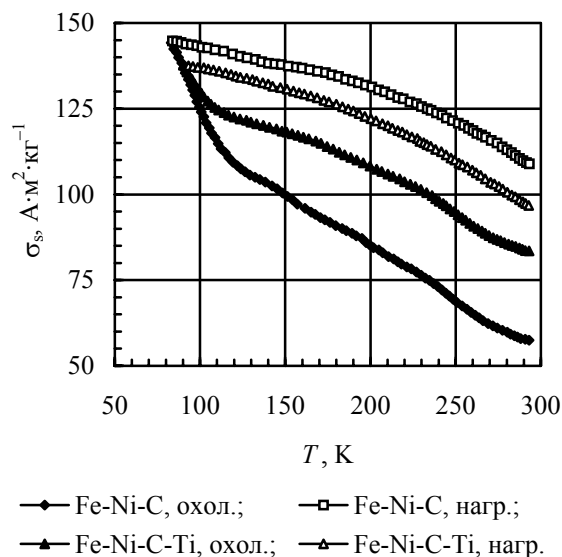


Рис. 3. Температурні залежності питомої намагніченості сплавів системи Fe–Ni, виміряні під час охолодження до температури рідкого азоту та подальшого нагрівання до кімнатної температури після гартування та нагрівання до 970 К

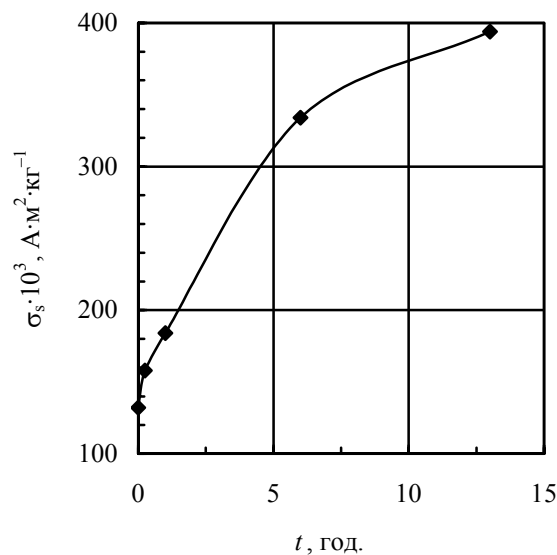


Рис. 4. Залежність питомої намагніченості насичення сплаву Cu–Al–Mn–Co від тривалості старіння при 470 К

Дослідження старіння при температурі 470 К гартованих сплавів Cu–Al–Mn–Co показали, що процеси в основному завершуються протягом 10 год.

На рис. 5 показані температурні залежності питомої намагніченості сплаву Cu–Al–Mn–Co, виміряні при охолодженні до температур рідкого азоту після різних видів термічної обробки. Перегин за температури 130 К свідчить про початок прямого мартенситного перетворення.

Одним з об'єктів, в якому відмічається ЕЗФ, є кобальт. У ньому відбувається зворотне мартенситне ГЦК \leftrightarrow ГЦУ перетворення. Дослідження мартенситної пам'яті в кобальті були проведені в роботі [11], де показано, що кобальт повертає активну деформацію під час подальшого нагрівання і температура максимальної швидкості повертання становить 763 К, а подальше охолодження до кімнатної температури не призводить до додаткової зміни форми зразка.

Для визначення температурних інтервалів прямого та зворотного мартенситного перетворення в кобальті проводили вимірювання температурних залежностей питомої намагніченості насичення кобальту марки К1 в магнітних полях різної напруженості магнітного поля: $9,6 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $19,2 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $32 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $80 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $240 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $400 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $560 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $800 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $1200 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$. Аналіз отриманих залежностей показав, що оптимальна напруженість магнітного поля для виявлення перетворення становить $800 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ або $1200 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ (рис.6). Саме за вказаних напруженостей магнітного поля пряме та зворотне мартенситні перетворення відображаються найнаочніше, що дає можливість з достатньою точністю визначити температурні інтервали перетворень. В умовах нагрівання та охолодження зі швидкістю $0,4 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$ визначені температурні інтервали прямого та зворотного мартенситного перетворення: $M_{\text{п}} = 600 \text{ K}$, $M_{\text{к}} = 550 \text{ K}$, $A_{\text{п}} = 690 \text{ K}$, $A_{\text{к}} = 720 \text{ K}$.

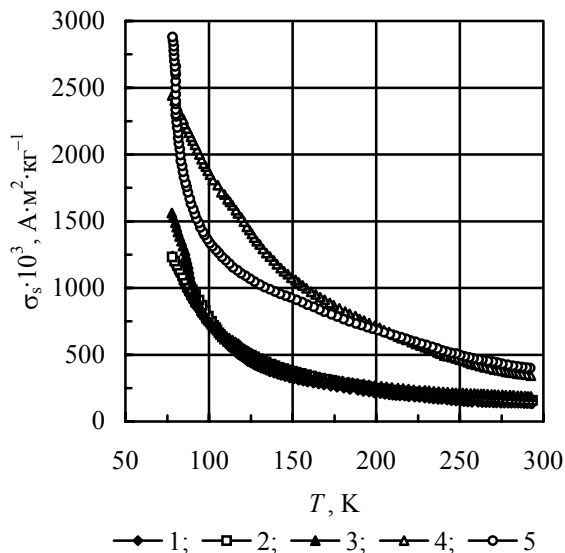


Рис. 5. Температурні залежності питомої намагніченості сплаву Cu–Al–Mn–Co, виміряні під час охолодження після різних видів термічної обробки: 1 – гартування, 2 – гартування, старіння 0,25 год., 3 – гартування, старіння 1 год., 4 – гартування, старіння 6 год., 5 – гартування, старіння 13 год.

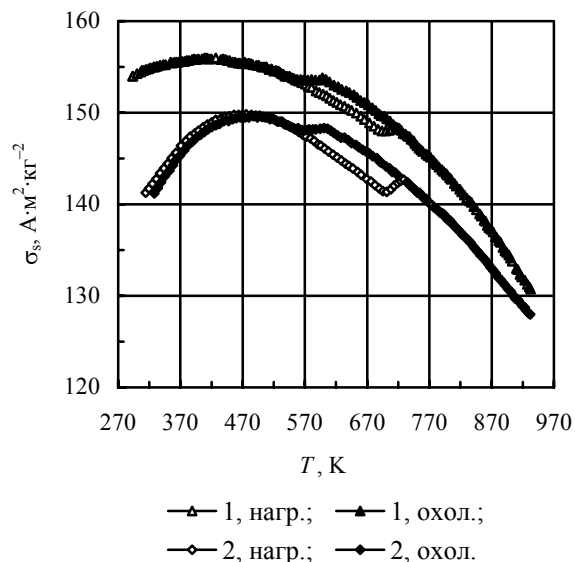


Рис. 6. Температурні залежності питомої намагніченості насичення кобальту, виміряні під час нагрівання та охолодженні в магнітному полі напруженістю $800 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$ (1) та $1200 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$ (2)

Висновки. 1. Встановлені температури прямого та зворотного мартенситного перетворень досліджуваних сплавів на основі Fe–Ni: для сплаву Fe–Ni–C $M_{\Pi} = 120 \text{ К}$, $A_{\Pi} = 790 \text{ К}$, для сплаву Fe–Ni–Ti–C $M_{\Pi} = 110 \text{ К}$, $A_{\Pi} = 810 \text{ К}$.

2. Показано, що зворотне мартенситне перетворення в сплавах на основі Fe–Ni супроводжується зменшенням значень питомої намагніченості насичення при кімнатній температурі та зниженням температури Кюрі: для сплаву Fe–Ni–C від 480 К до 460 К, для Fe–Ni–Ti–C – від 490 до 475 К.

3. Процеси старіння при температурі 470 К в загартованих від 1123 К сплавах Cu–Mn–Al–Co в основному завершуються протягом 10 год. Температура початку прямого мартенситного перетворення сплаву Cu–Mn–Al–Co $M_{\Pi} = 130 \text{ К}$.

4. Для кобальту марки К1 в умовах нагрівання та охолодження зі швидкістю $0,4 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$ визначені температурні інтервали прямого та зворотного мартенситного перетворення: $M_{\Pi} = 600 \text{ К}$, $M_{\text{К}} = 550 \text{ К}$, $A_{\Pi} = 690 \text{ К}$, $A_{\text{К}} = 720 \text{ К}$.

5. Метод магнітного фазового аналізу може знайти застосування для визначення основних технологічних параметрів термічної обробки нових магнітних сплавів з ЕЗФ і проведення корекції застосовуваних режимів з метою їх оптимізації.

1. Курдюмов Г.В., Хандрос Л.Г. Открытие № 239. Явление термоупругого равновесия фаз при фазовых превращениях мартенситного типа (эффект Курдюмова) // *Металлофизика*. – 1981. – Т. 3, № 2. – 124 с. 2. Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю. и др. Сплавы с эффектом памяти формы / Под ред. Х. Фунакубо; Пер. с японск. – М.: *Металлургия*, 1990. – 224 с. 3. Тихонов А.С., Герасимов А.П., Прохорова И.И. Применение эффекта памяти формы в современном машиностроении. – М.: *Машиностроение*, 1981. – 80 с. 4. Kaimura R., Satoh N., Liu X.J., Ohnuma I., Ishida K. Phase equilibria and Heusler phase stability in the Cu-rich portion of the Cu–Al–Mn system // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1998. – P. 191–200. 5. Бублей И.Р., Коваль Ю.Н., Титов П.В. Особенности распада сплавов Cu–Al–Mn при легировании кобальтом // *Физика металлов и металловедение*. –

2005. – Т. 99, № 4. – С. 24–28. 6. Marcos J., Planes A., Manosa L. Martensitic transition and magnetoresistance in a Cu–Al–Mn shape – memory alloy: Influence of ageing // *Physical Review*. – 2002. – В 66, 054428. 7. Кондир А.І., Борисюк А.К., Паздрій І.П., Швачко С.Г. Застосування вібраційного магнітометра для фазового аналізу спеціальних сталей та сплавів // *Вібрації в техніці та технологіях*. – 2004. – № 2, (34). – С. 41–43. 8. Апаев Б.А. Фазовый магнитный анализ. – М.: *Металлургия*, 1976. – 280 с. 9. Надутов В.М., Свистунов Е.А., Косинцев С.Г. и др. Сверхтонкая структура и свойства инварных сплавов Fe–Ni–C // *Изв. РАН. Сер. физическая*. – 2005. – Т. 69, № 10. – С. 1475–1481. 10. Хандрос Л.Г., Арбузова И.А. Мартенситное превращение, эффект памяти формы и сверхупругость. – В кн.: *Металлы, электроны, решетка*. – К.: *Наук. думка*, 1975. – С. 109–142. 11. Кузьмин С.Л., Лихачев В.А., Рыбин В.В. Мартенситная память в кобальте // *Изв. для вузов. Физика*. – 1976. – № 3. – С. 18–23.

УДК 621.791.92

В.Л. Пакош

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра зварювального виробництва,
діагностики та відновлення металоконструкцій

ПІДВИЩЕННЯ ЗНОСОСТІЙКОСТІ НАПЛАВЛЕНОГО МЕТАЛУ З ХРОМИСТОГО ЧАВУНУ ЗА ДОПОМОГОЮ ОПТИМІЗАЦІЇ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ

© Пакош В.Л., 2007

Деталі машин, які працюють в умовах абразивного зношування, відновлюють наплавленням матеріалами з хромистого чавуну, що містить 3–5,5 % С та 15–35 % Cr, інколи з домішками ніобію та бору. Важливою проблемою при цьому залишається оптимізація складу наплавленого металу системи Fe-C-Cr-Nb-B, а також розроблення порошкових дротів для його одержання.

Components of machines subjected to abrasive wear are reconditioned by chromic iron fusing that contains 3–5,5 % C and 15–35 % Cr. In order to increase wear resistance of the layers additional alloying with niobium and boron is done. It is still important to optimize the composition of the fused metal of Fe-C-Cr-Nb-B system and develop tube wire to get the above metal.

Постановка проблеми. Аналіз причини зношення елементів машин та механізмів показує, що приблизно 50 % з них підлягає абразивному зношуванню, 15 % адгезійному, 15 % втомному, 5 % внаслідок корозії, а решта 15 % – це наслідок сумарного впливу вищенаведених процесів зношування [1]. Згідно з іншими даними [2] зношування деталей, внаслідок дії абразиву, може сягати навіть 80 %. Особливо це питання актуальне для України в теперішній час, оскільки через складний економічний стан більшість підприємств не в стані придбати нову техніку в необхідних кількостях, а змушені ремонтувати та використовувати стару. Абразивному зношуванню підлягає велика кількість гірничих, транспортних, дорожньо-будівельних, сільськогосподарських машин та транспортуючих пристроїв, вузлів металургійного обладнання, робочих коліс та напрямляючих апаратів гідравлічних турбін, лопаток газових турбін, бурильного обладнання нафтової та газової промисловості тощо.