

А. С. Затуловский, А. В. Косинская, В. А. Щерецкий

Литые композиционные материалы триботехнического назначения

Резюме

Приведены результаты исследований в области разработки и усовершенствования технологий изготовления металоматричных композиционных материалов на основе алюминиевых и медных сплавов, процессы консолидации композиционных составляющих и изучения структуры и свойств литых композитов и технологий их получения.

A. S. Zatulovskiy, A. V. Kosinskaya, V. A. Shcheretskiy

Cast composite materials for tribotechnical applications

Summary

The article is dedicated to the development and improvement of manufacturing techniques of metal matrix composite materials based on aluminum and copper alloys. There have been studied consolidation phenomena of components of composites and structures and properties of the cast composites.

УДК 669.017.3:669.017.165:669.018.2

Пам'ять форми у природних композитах системи Zr – Ni – Co

Т. О. Косорукова

Г. С. Фірстов, кандидат фізико-математичних наук

В. Г. Іванченко, доктор технічних наук, професор

Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ

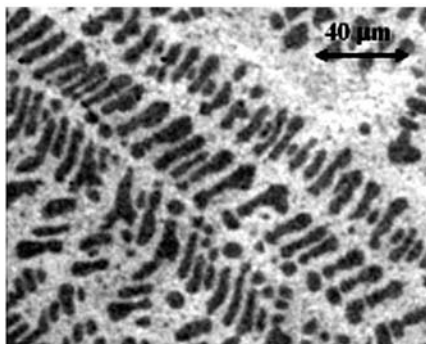
Інтерметалічні сполуки перерізу ZrNi – ZrCo діаграми стану системи Zr – Ni – Co зазнають мартенситного перетворення, яке супроводжується ефектом пам'яті форми з неповним відновлюванням форми. Мартенситне перетворення також має місце у одній із складових природних композитів, що утворюються в області ZrCo – Zr₂Co – Zr₂Ni – ZrNi. Показано суттєве покращання параметрів високотемпературної пам'яті форми у композитному матеріалі системи Zr – Ni – Co порівняно з інтерметалічними сполуками перерізу ZrNi – ZrCo.

В інтерметалічних сполуках системи Zr₅₀Co_{50-x}Ni_x (0 < x < 50), що зазнають мартенситного перетворення (МП), має місце ефект пам'яті форми (ЕПФ), причому ступінь відновлення форми не є 100 % [1]. Значною є пластична деформація при ЕПФ у високотемпературній області та при накопиченні

деформацій, що передує поверненню форми. Відповідно до [2], матеріали, що зазнають мартенситного перетворення, яке супроводжується ефектом пам'яті форми з температурою початку повернення форми (A_p) вище за 390 K, можуть бути віднесені до високотемпературних сплавів з ефектом пам'яті форми (ВСЕПФ). Відповідно до результатів [3], тільки інтерметалічні сполуки $Zr_{50}Co_{50-x}Ni_x$ із вмістом нікелю понад 14 ат. % можна розглядати як перспективні ВСЕПФ, але вони потребують суттєвого поліпшення функціональних властивостей. Так, у хімічно однорідній сполуці $Zr_{49.84}Co_{30.18}Ni_{19.98}$, МП з аустенітної B2 фази у моноклінній (B19') та орторомбічній (B33) мартенсити [3] супроводжується ЕПФ у температурному інтервалі 700 – 1000 K зі ступенем відновленням форми всього 50 – 70 % [1].

Одним зі способів поліпшення параметрів високотемпературного ЕПФ у даних матеріалах є можливість створення на їх базі природних (in situ) композитів. Якщо взяти до уваги потрійну діаграму Zr – Co – Ni [4], то стає зрозумілим, що просування за хімічним складом від перерізу CoZr – NiZr діаграми до перерізу $CoZr_2$ – $NiZr_2$ має призвести до формування природних композитів, що мають складатися з таких компонентів: фази $(CoNi)Zr_2$ + $(CoNi)Zr$, мартенсити (B19' + B33). Підвищення вмісту цирконію має призводити до збільшення об'ємної частки фази $(CoNi)Zr_2$ за рахунок компоненти, що зазнає МП ($(CoNi)Zr \rightarrow$ мартенсити (B19'+B33)). Це, у свою чергу, призведе до зменшення «розміру зерна» компоненти, що зазнає МП, і може позначитися на морфології мартенситних кристалів, об'ємних частках мартенситів тощо. Крім того, у стані композиту буде відбуватися зміцнення, що має зменшити пластичну деформацію при ЕПФ.

Для перевірки можливості отримання такого композиту, методом вакуумного дугового переплаву був виготовлений сплав складу $Zr_{59.43}Co_{25.44}Ni_{15.13}$. Його мікроструктура, досліджена за допомогою методу скануючої електронної мікроскопії (SEM), показана на рис. 1.



Хімічний склад фаз

	Co, ат. %	Ni, ат. %	Zr, ат. %
Темна фаза	31,48	18,4	50,11
Світла фаза	21,2	11,8	67

Результат аналізу зображення

Zr(CoNi) темна фаза	Розмір частинки, мкм ²	Площа, %	MaxFeret, мкм	MinFeret, мкм
	59,647	25,74	11,521	5,703

Рис. 1. Зображення SEM, отримане за допомогою мікроскопу CAM SCAN 4D, спорядженого системою EDAX, у відбитих електронах для композиту $Zr_{59.43}Co_{25.44}Ni_{15.13}$, а також результати рентгенівського мікроаналізу разом з результатами аналізу зображення.

З рис. 1 видно, що, порівняно з хімічно однорідною інтерметалічною сполукою $Zr_{49.84}Co_{30.18}Ni_{19.98}$, в сплаві $Zr_{59.43}Co_{25.44}Ni_{15.13}$ чітко видно двофазну мікроструктуру. Рентгенівський мікроаналіз виявив, що темніша фаза має склад $Zr_{50.11}Co_{31.49}Ni_{18.4}$ на відміну від світлішої, яка цілком відповідає

стехіометрії $Zr_2(CoNi)$. Отже, темніша фаза, що зазнає МП, має майже такий самий хімічний склад, як і сполука $Zr_{49.84}Co_{30.18}Ni_{19.98}$, що зазнає МП та ЕПФ. Аналіз зображення з використанням програми ImageJ 1.46g показав, що темніша фаза займає приблизно 25 % від об'єму, а максимальний (MaxFerret) та мінімальний (MinFerret) діаметри Фере становлять 11,5 та 5,7 мкм відповідно, що свідчить про серйозні зміни у мікроструктурі – знижується не тільки об'ємна частка фази з МП, але і розмір її зерна порівняно з хімічно однорідною інтерметалічною сполукою $Zr_{49.84}Co_{30.18}Ni_{19.98}$, розмір зерна якої в литому стані становив 50 – 500 мкм.

Для підтвердження результатів фазового складу композиту $Zr_{59.43}Co_{25.44}Ni_{15.13}$, отриманих при аналізі даних СЕМ, було проведено дослідження кристалічної структури цього сплаву методом рентгеноструктурного аналізу із застосуванням уточнення за методом Рітвельда з використанням програми Maud. Результати показані на рис. 2 з якого видно, що моделювання рентгенівського спектру, отриманого на композиті $Zr_{59.43}Co_{25.44}Ni_{15.13}$, із залученням тетрагональної фази $Zr_2(Co_{0.6}Ni_{0.4})$ та двох мартенситних фаз (В19' та В33) складу $Zr(Co_{0.6}Ni_{0.4})$ призвело до гарного співпадіння з експериментом. Сумарна об'ємна частка мартенситних фаз (28,1 %) дуже добре відповідає результату аналізу СЕМ зображення на рис. 1 (25,74 %). Якісно результат уточнення рентгенівської дифракції за методом Рітвельда для композиту $Zr_{59.43}Co_{25.44}Ni_{15.13}$ також підтверджує наявність двох складових, що різняться хімічно. При цьому аустенітна фаза $Zr_{50.11}Co_{31.49}Ni_{18.4}$ зазнає мартенситного перетворення у В19' та В33 мартенситні фази, але при цьому співвідношення їх об'ємних часток (2:1) інше, ніж у хімічно гомогенній інтерметалічній сполуці $Zr_{49.84}Co_{30.18}Ni_{19.98}$, де мартенсити утворювалися у рівних кількостях [2].

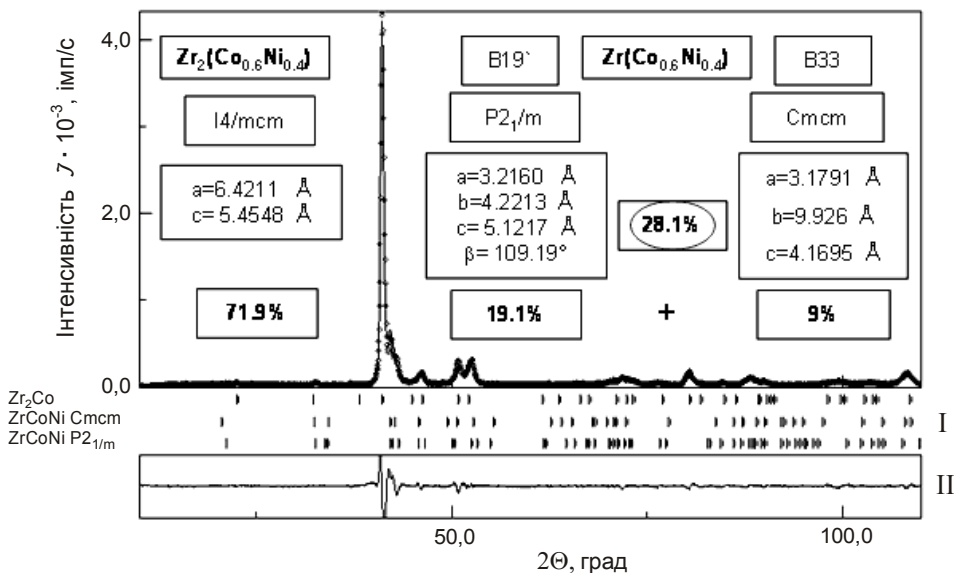


Рис. 2. Результат рентгеноструктурного аналізу за методом Рітвельда для композиту $Zr_{59.43}Co_{25.44}Ni_{15.13}$. Вертикальні риски (I) являють собою позиції брегівських відбитків для знайдених фаз. Точки відповідають експерименту; лінія (—) відповідає розрахунку. Показані параметри кристалічної ґратки та об'ємні частки фаз. II – різниця між експериментом та розрахунком. Фактори надійності: $R_w = 14,7 \%$, $R = 11,2 \%$, $R_{exp} = 9,93 \%$.

Отже, одна із складових композиту $Zr_{59.43}Co_{25.44}Ni_{15.13}$ зазнає МП $B2 \leftrightarrow (B19' + B33)$, яке має супроводжуватися ЕПФ. Схема перевірки ЕПФ може бути пояснена наступним чином. Зразок у вигляді пластини (0,3 x 2 x 25 мм) нагрівали до температур вище за A_p (температури кінця зворотного мартенситного перетворення) і навантажували статично за схемою трьох точкового згину, при цьому з'являлася пружна деформація. Подальше охолодження через інтервал прямого мартенситного перетворення до температури рідкого азоту призводило до появи непружної мартенситної деформації. При температурі рідкого азоту зразок розвантажували і знову нагрівали до температур вище за A_p для вільного від зовнішніх навантажень повернення форми.

Для композиту складу $Zr_{59.43}Co_{25.44}Ni_{15.13}$ можна бачити (рис. 3), що після пружного навантаження при температурі 770 К і наступного охолодження під навантаженням, що генерує у поверхневих шарах пластини напруження у 195 МПа, мартенситна деформація починає з'являтися при 580 К на першому циклі (рис. 3).

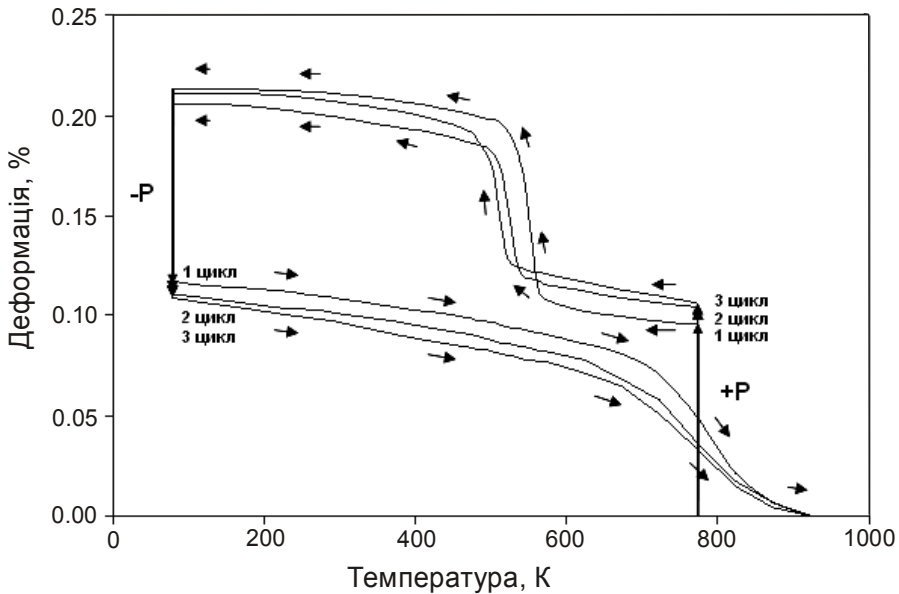


Рис. 3. ЕПФ для композиту $Zr_{59.43}Co_{25.44}Ni_{15.13}$ (P – навантаження, що спричиняє напруження $\sigma = 195$ МПа; перші 3 цикли — повне повернення форми).

Накопичення мартенситної деформації на першому циклі проходить у два етапи (580 – 550 та 550 – 370 К). Повернення форми при наступному нагріві відбувається в широкому температурному інтервалі і теж у два етапи (370 – 700 та 700 – 900 К) при повному відновленні форми. Три термічні цикли дещо знижують температури накопичення деформації та повернення форми але ступінь відновлення форми залишається 100 %. Після 3-го термічного циклу ніяких змін більше не відбувається. Двоетапність ЕПФ можна пояснити утворенням двох мартенситних фаз. Те, що більшою мірою утворюється B19' мартенситна фаза, може виявитися причиною такого суттєвого зростання

відновлення форми, оскільки ця фаза є більш низько симетричною, ніж орторомбічна В33. Кристалографічно при перетворенні В2 у моноклінну В19' фаза існує менше систем ковзання для повних дислокацій, що спричиняють пластичну невідновлювану при ЕПФ деформацію.

Головна відмінність ЕПФ на композиті $Zr_{59.43}Co_{25.44}Ni_{15.13}$ порівняно з хімічно гомогенним інтерметалідом полягає у повному поверненні форми при високотемпературному ЕПФ (рис. 3). Треба зазначити, що величина оберненої деформації, отриманої в експерименті триточкового згину, є такою ($\sim 0,12\%$), що можна порівнювати з хімічно однорідним інтерметалідом. При цьому не треба забувати, що тільки чверть об'єму матеріалу спричиняє подібне формозмінення попри пружний супротив більшості матеріалу композиту. Вірогідно, що не тільки (а може і не стільки) співвідношення мартенситів відіграє тут вирішальну роль, а скоріше зменшення розміру зерна фази, що зазнає мартенситного перетворення. У хімічно гомогенному інтерметаліді майже всі мартенситні кристали є доволі довгими (50 – 150 мкм) і тільки невелика їх частка має розмір близько 10 мкм. У даному композиті мінімальний діаметр Фере є близьким до 5 мкм, що має суттєво впливати не тільки на морфологію, але і на внутрішню структуру мартенситних кристалів та перерозподіл об'ємних часток В19' та В33 мартенситних фаз.

Таким чином, є очевидним, що застосування природних композитів до високотемпературного ЕПФ призводить до суттєвого поліпшення функціональних властивостей.

Література

1. Firstov G.S., Koval Yu.N., Van Humbeeck J. Martensitic transformation and shape memory behaviour in ZrCo intermetallic compound along with Ni and Ti additions. // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2001. – 23. – С. 21 – 25.
2. Firstov G.S., Van Humbeeck J., Koval Yu.N. High temperature Shape Memory Alloys problems and prospects. // *J. Intelligent Material Systems and Structures*. – 2006. – 17, № 12. – Р. 1041 – 1047.
3. Косорукова Т.А., Фирстов Г.С., Коваль Ю.Н. Фазовые превращения в интерметаллических соединениях $Zr_{50}Co_{50-x}Ni_x$ ($0 < x < 50$). // *Доповіді Національної академії наук України*. – 2012. – № 2. – С. 114 – 121.
4. Zhou G., Liu Z., Jin Z. Phase equilibria of the Co – Ni – Zr system at 1198 K. // *Materials Letters*. – 2010. – 64. – № 4. – Р. 549 – 551.

Одержано 17.01.13

Т. А. Косорукова, Г. С. Фирстов, В. Г. Иванченко

Память формы в естественных композитах системы Zr – Ni – Co

Резюме

Интерметаллические соединения разреза ZrNi – ZrCo диаграммы системы Zr – Ni – Co испытывают мартенситное превращение, которое сопровождается эффектом памяти формы с неполным восстановлением формы. Мартенситное превращение также имеет место в одной из компонент естественных композитов, которые образуются в

области $ZrCo - Zr_2Co - Zr_2Ni - ZrNi$. Показано существенное улучшение параметров высокотемпературной памяти формы в композитном материале $Zr - Ni - Co$ по сравнению с интерметаллическими соединениями разреза $ZrNi - ZrCo$.

T. A. Kosorukova, G. S. Firstov, V. G. Ivanchenko

Shape memory in natural composites of $Zr - Ni - Co$ system

Summary

Intermetallic compounds of $ZrNi - ZrCo$ cross-section of $Zr - Ni - Co$ system diagram of undergo martensitic phase transformation, which is accompanied by the imperfect shape memory effect at elevated temperatures. Martensitic transformation also takes place in one of the constituents for the in-situ composites of $ZrCo - Zr_2Co - Zr_2Ni - ZrNi$ region. High temperature shape memory behavior of $Zr - Ni - Co$ composite material shows improvement in shape recovery comparing to quasibinary intermetallic compounds of $ZrNi - ZrCo$ cross-section.

Шановні колеги!

**Триває передплата на науково-технічний журнал
«Металознавство та обробка металів» на 2013 р.**

Для регулярного одержання журналу потрібно перерахувати вартість заказаних номерів на розрахунковий рахунок Фізико-технологічного інституту металів та сплавів НАН України. Вартість одного номера журналу – 30 грн., передплата на рік – 120 грн.

Розрахунковий рахунок для передплатників, спонсорів і рекламодавців:

банк ГУДКСУ в м. Києві, р/р 31252272210215, код банку 820019.

Отримувач – ФТІМС НАН України, ЗКПО 05417153,

з посиланням на журнал "ММ".

Копію документа передплати та відомості про передплатника
просимо надсилати до редакції,
вказавши номер і дату платіжного документа.