

05:12

Эффекты пластичности превращения и памяти формы в никелиде титана после низкотемпературной термообработки

© Н.Н. Реснина, С.П. Беляев, А.В. Сибирев

Санкт-Петербургский государственный университет,
198504 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: alekspb@list.ru

(Поступило в Редакцию 17 сентября 2010 г.)

Исследовано влияние низкотемпературного отжига на структуру, кинетику мартенситных превращений и функциональные свойства эквиаомного сплава никелида титана (TiNi) с эффектом формы. Показано, что низкотемпературный отжиг сплава TiNi приводит к уменьшению температуры окончания прямого превращения M_f и начала обратного перехода A_s , что способствует увеличению температурного интервала превращений. При этом эффект памяти формы становится более совершенным за счет уменьшения недовозврата деформации. Выдвинуто предположение, что наблюдаемые явления могут быть обусловлены упрочением сплава TiNi, вызванным низкотемпературным отжигом.

Введение

Никелид титана (TiNi) известен как сплав, проявляющий большой по величине эффект памяти формы и одновременно обладающий хорошей прочностью, пластичностью и коррозионной стойкостью [1,2]. Выдающиеся функциональные свойства никелида титана связаны с термоупругими мартенситными превращениями. Сплав может претерпевать переходы из высокотемпературной кубической (типа $B2$) в ромбоэдрическую (R) и далее в низкотемпературную моноклинную ($B19'$) кристаллические структуры при охлаждении и в обратном порядке — в процессе нагревания.

Изменяя последовательность и температурную кинетику мартенситных переходов, можно изменять функционально-механические свойства сплава. Чаще всего для этого никелид титана подвергают отжигу при температуре 350–800°C. В результате выдержки при указанной температуре (с последующей закалкой или без нее) в сплаве могут происходить полигонизация или рекристаллизация, выделение вторичных фаз или их растворение и другие процессы, оказывающие влияние на фазовые переходы. В то же время, как показано в ряде работ, характер превращения может существенно меняться и при более низких температурах термообработки, меньших 300°C [3]. В сплавах с повышенным содержанием никеля (более 50.5 at. %Ni) это связывают с процессом старения и выделением частиц фазы Ti_3Ni_4 [3]. Однако изменение характера мартенситных превращений имеет место и в нестаревшем эквиаомном никелиде титана, как установлено в работах [4].

Все известные результаты по влиянию низкотемпературной термообработки на сплав TiNi посвящены изучению кинетики и последовательности мартенситных превращений. В то же время представляется очевидным, что низкотемпературная термообработка должна изменять и функционально-механические свойства сплава, тесно связанные с превращениями. Поскольку такие закономерности до сих пор не изучены, в настоящей

работе поставлена цель исследовать влияние низкотемпературной термообработки как на мартенситные превращения, так и на эффекты пластичности превращения и памяти формы в эквиаомном сплаве TiNi.

Методика и экспериментальная часть

Объектом исследования служили проволоочные образцы приблизительно эквиаомного сплава TiNi диаметром $d = 0.5$ и 1.1 mm, подвергнутые гомогенизирующей закалке от 700°C в воде. Закаленные образцы исследуемого сплава далее выдерживали при температуре 120 или 150°C в течение различного времени, после чего изучали их кристаллическую структуру, функциональные свойства и кинетику мартенситных превращений. Исследование структуры проводили методом рентгеноструктурного анализа на аппарате ДРОН УМ1 в CuK_{α} -излучении в интервале углов дифракции 2θ от 25 до 85° при температуре 20 и 120°C, когда весь материал находился в мартенситном или аустенитном состоянии соответственно. Исследование кинетики мартенситных превращений осуществляли методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Образцы массой 10 mg охлаждали и нагревали в интервале температур от 120°C до 0 со скоростью 10 K/min в камере калориметра Mettler Toledo 822°. Изучение функциональных свойств производили в испытательной машине Lloyd 30 K Plus в режиме растяжения с использованием термокамеры. Образец устанавливали в захваты при комнатной температуре, нагревали до 150°C и нагружали до напряжения $\sigma = 100$ МПа. Далее образец, не разгружая, охлаждали до комнатной температуры, поддерживая нагрузку постоянной. При комнатной температуре образец разгружали и вновь нагревали до 150°C. В ходе эксперимента регистрировали зависимости деформации от температуры при непрерывном охлаждении и нагревании. Температуру в термокамере измеряли хромель-копелевой термопарой.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показана рентгеновская дифрактограмма закаленного образца. В интервале углов $2\theta = 37^\circ - 47^\circ$ наблюдаются пики, соответствующие отражениям плоскостей фазы B_{19}' . Это свидетельствует о том, что материал при комнатной температуре находится в полностью мартенситном состоянии. При нагревании до 120°C происходит превращение из моноклинной B_{19}' -фазы в кубическую B_2 . При этом на дифрактограмме исчезают пики мартенситной B_{19}' -фазы и появляется пик $(110)_{B_2}$ аустенитной фазы B_2 (рис. 1).

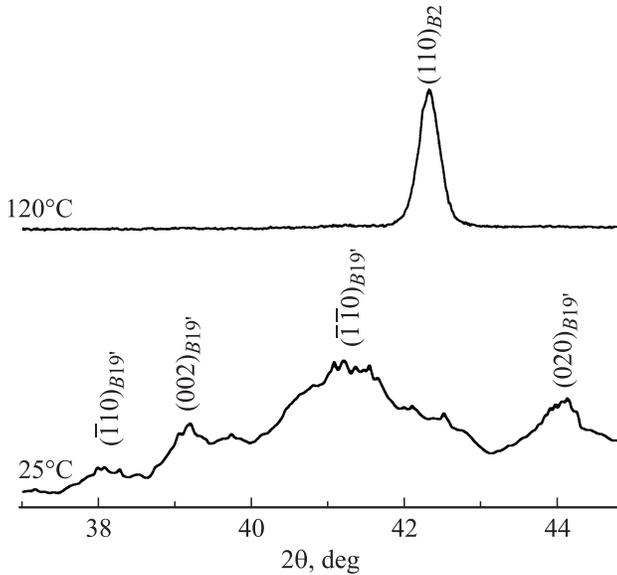


Рис. 1. Дифрактограммы образца сплава Ti-50 at.% Ni закаленного от 700°C в воде, полученные при температуре 120°C и 25°C .

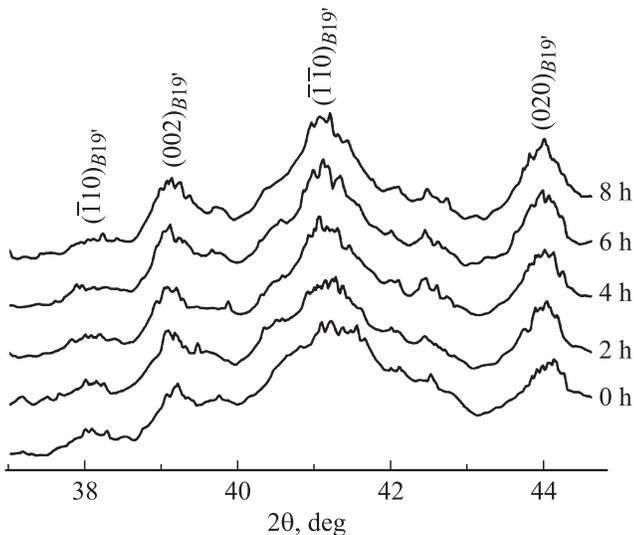


Рис. 2. Дифрактограммы образцов сплава Ti-50 at.% Ni, закаленных от 700°C в воде и подвергнутых низкотемпературному отжигу при 120°C . Цифры справа указывают длительность отжига при температуре 120°C . Температура съемки 25°C .

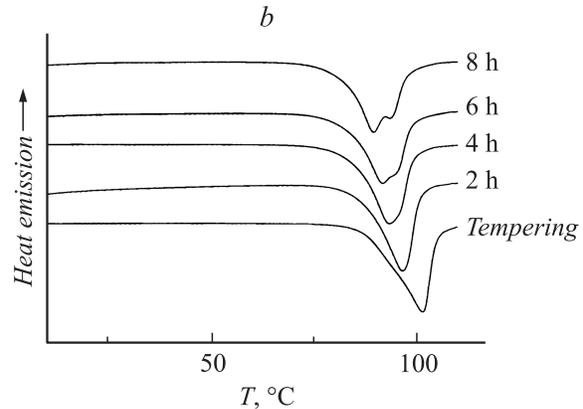
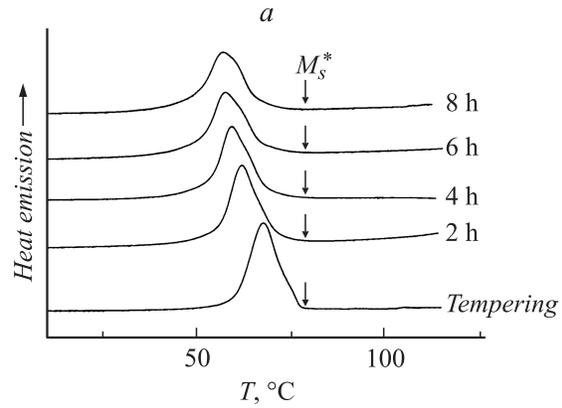


Рис. 3. Калориметрические кривые, полученные при охлаждении (a) и нагревании (b) образцов сплава Ti-50 at.% Ni, подвергнутых закалке и последующим выдержкам при 120°C . Цифрами у кривых обозначена длительность выдержки.

Дифрактограммы от образцов, подвергнутых низкотемпературной термообработке при 120°C различной длительности, представлены на рис. 2. Можно убедиться, что термообработка не приводит ни к появлению новых пиков, ни к изменению интенсивности существующих. Следовательно, фазовый состав сплава TiNi после низкотемпературной термообработки при 120°C не изменяется. Однако, как будет видно из дальнейшего анализа, температурная кинетика мартенситных превращений становится иной.

На рис. 3 приведены калориметрические кривые для образца, закаленного от 700°C , а также для образцов, подвергнутых после закалки выдержке при 120°C в течение 2, 4, 6 и 8 h. На всех зависимостях теплового потока от температуры при охлаждении выявляется пик выделения тепла, соответствующий прямому превращению в TiNi (рис. 3, a). С увеличением времени выдержки этот пик смещается в направлении низких температур. Калориметрический пик, соответствующий обратному переходу, также смещается в область низких температур, а после выдержки в течение 4 h и более обратное превращение происходит в две стадии (рис. 3, b). Температуру превращений определяли стандартным методом секущих, их зависимость от длительности низ-

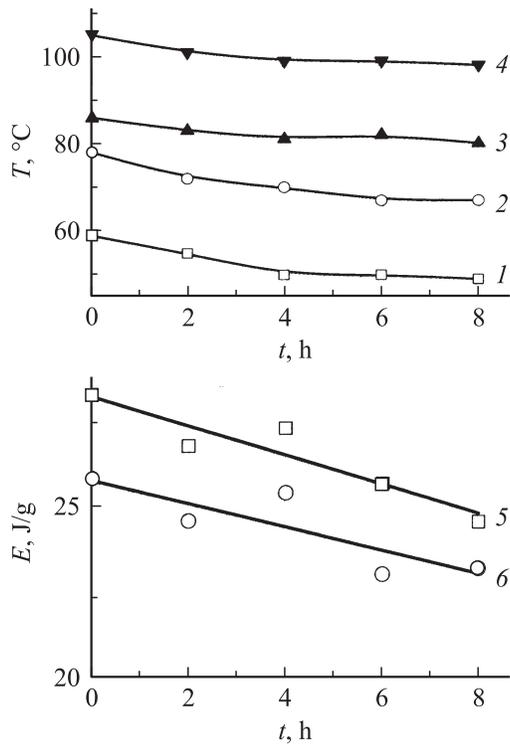


Рис. 4. Зависимость температур начала (2,3) и окончания (1,4) прямого (1,2) и обратного (3,4) мартенситных превращений, а также теплоты прямого (5) и обратного (6) превращений от длительности термообработки при 120°C.

котемпературного отжига представлена на рис. 4, а. Из графиков видно, что значения температуры превращений смещаются на 10°C после термообработки при 120°C в течение 8 h. Теплота превращений, определяемая как площадь под калориметрическим пиком, уменьшается с нарастанием времени выдержки (рис. 4).

Результаты исследования функциональных свойств сплава TiNi представлены на рис. 5 и 6. Как видно из рис. 5, при охлаждении под постоянной нагрузкой материал накапливает деформацию ε_{ip} в интервале температур прямого перехода, демонстрируя эффект пластичности превращения. Эта деформация обратима и восстанавливается при нагревании через интервал обратного превращения, но только частично. Термодформационные петли на рис. 6 оказываются не замкнуты на величину ε_s .

Эксперименты показали, что низкотемпературная термообработка оказывает существенное влияние на величину деформационных эффектов при мартенситных переходах. С увеличением времени выдержки при 150°C до 8 h величина эффекта пластичности превращения возрастает от начальных 5.5% в закаленном образце до 6.9%. Соответственно нарастает и величина эффекта памяти формы (рис. 6). Более того, эффект памяти формы становится более совершенным, поскольку существенно уменьшается незамкнутость ε_s от 1.35 до 0.43%.

Таким образом, результаты экспериментов показывают, что низкотемпературная термообработка сплава TiNi

при 120–150°C не только изменяет кинетику мартенситных превращений в сплаве, но и приводит к улучшению его функциональных свойств, повышая способность материала к накоплению и возврату неупругой деформации при мартенситных превращениях.

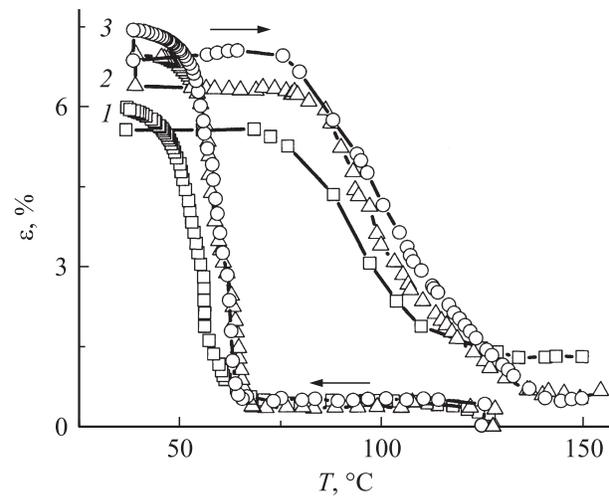


Рис. 5. Изменение деформации при охлаждении сплава Ti–50 at.% Ni под постоянной нагрузкой 100 МПа, разгрузке и последующем нагреве без нагрузки для закаленного образца (1) и образцов, подвергнутых последующей термообработке при 150°C в течение 4 (2) и 8 h (3).

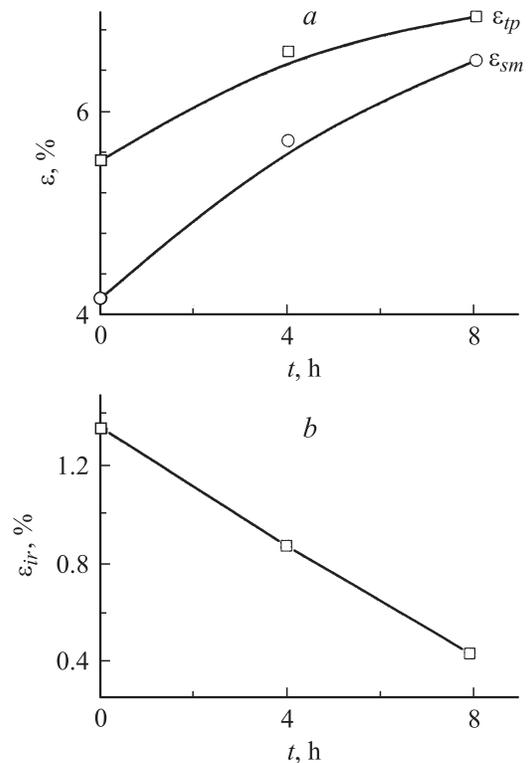


Рис. 6. Зависимость величин эффектов памяти формы ε_{sm} и пластичности превращения ε_{ip} (a) и величины недовозврата деформации ε_{ir} (b) в сплаве TiNi от длительности термообработки при 150°C.

При обработке экспериментальных данных температуры мартенситных превращений определяли в соответствии с рекомендациями стандарта ASTM как точки пересечения касательных, проведенных к пикам выделения и поглощения тепла на калориметрических зависимостях, с уровнем базовой линии (см. рис. 3). Очевидно, что при такой оценке выделяются температурные интервалы, где превращения развиваются наиболее интенсивно. Это очень важно для разработки различных приложений сплавов с памятью формы.

Однако для понимания кинетики процесса фазового превращения следует обращать внимание на такие особенности, как интенсивность, асимметрия калориметрических пиков и немонотонность выделения тепла. Подобная особенность существует на температурной зависимости теплового потока при охлаждении (рис. 3, *a*, кривая δ). Она заключается в том, что в образцах после низкотемпературной термообработки отклонение калориметрической кривой от базовой линии начинается уже при температуре M_s^* , далеко отстоящей от температуры M_s , определенной по стандартной методике. Разность между значениями температуры M_s^* и M_s составляет 11°C . Фактически это может означать, что прямое превращение вначале развивается по очень медленной кинетике. Такое поведение сплава при превращении не наблюдается в образцах, не подвергавшихся низкотемпературной обработке, и имеет место только после отжига при 120°C . Замедленная кинетика ранних стадий превращения при охлаждении связана со значительной противодействующей силой нехимического происхождения. Такая сила может возникать вследствие того, что после низкотемпературного отжига сплав упрочняется, в большой степени подавляются процессы пластической аккомодации при изменении формы превращений области кристалла, и в результате возникают большие упругие напряжения, препятствующие росту кристаллов новой фазы.

Как показано в работе [5], увеличение вклада упругой энергии в энергетический баланс при термоупругих превращениях приводит к уменьшению температуры окончания прямого перехода M_f и начала обратного перехода A_s , оставляя без изменения температуры M_s и A_f , вблизи которых упругая энергия близка к нулю. Детальный анализ калориметрических данных убеждает, что именно так изменяется кинетика превращений в сплаве TiNi после низкотемпературного отжига. Действительно, можно убедиться, что температура M_s^* в сплаве после термообработки с хорошей точностью совпадает с температурой M_s в сплаве, не подвергавшемся термообработке. С возрастанием длительности термообработки увеличиваются температурные интервалы как прямого, так и обратного превращений, что свидетельствует о прогрессирующем упрочнении сплава и росте величины упругих напряжений при превращении.

В пользу предположения о затруднительной пластической аккомодации после отжига говорит не только анализ температурной кинетики мартенситных переходов,

но и результаты измерения деформации при превращении. Вследствие подавления пластической аккомодации необратимая составляющая исключается из деформации, происходящей при превращении. Незамкнутость термодеформационной петли ϵ_s становится очень малой по величине, и эффект памяти формы совершенствуется (рис. 6).

Структурный механизм действия низкотемпературной термообработки в сплаве TiNi не ясен. Методом рентгеновской дифрактометрии не удается обнаружить существенных изменений в фазовом составе материала. Можно лишь полагать, например, что влияние термообработки на свойства сплава обусловлено перестройкой дефектов замещения в не полностью упорядоченной решетке TiNi [6] и возможным образованием кластеров таких дефектов, служащих эффективным препятствием для движения дислокаций.

Заключение

Таким образом, можно заключить, что низкотемпературный отжиг сплава TiNi приводит к уменьшению температуры окончания прямого превращения M_f и начала обратного перехода A_s , что способствует увеличению температурного интервала превращений. При этом эффект памяти формы становится более совершенным за счет уменьшения недовозврата деформации. Наблюдаемые явления могут быть обусловлены упрочнением сплава TiNi, вызванным низкотемпературным отжигом.

Список литературы

- [1] *Otsuka K., Ren X.* // Prog. Mater. Sci. 2005. Vol. 50. P. 511–678.
- [2] *Хачин В.П., Пушин В.Г., Кондратьев В.В.* Никелид титана: Структура и свойства. М.: Наука, 1992. 160 с.
- [3] *Kim J.I., Miyazaki S.* // Acta Mater. 2005. Vol. 53. P. 4545–4554.
- [4] *Беллев С.П., Реснина Н.Н.* // Журн. функциональных материалов. 2007. № 7. С. 246–249.
- [5] *Salzbrenner R.J., Cohen M.* // Acta Metall. 1979. Vol. 27. N 5. P. 739–748.
- [6] *Гришков В.Н., Лотков А.И.* // Изв. вузов. Сур. физ. 1987. Т. 11. С. 45–50.