

11 Влияние структуры сплава Ti–49.8 at.% Ni на его термическое расширение при фазовом превращении мартенситного типа

© Р.И. Бабичева¹, Х.Я. Мулюков¹, И.З. Шарипов^{1,2}, И.М. Сафаров¹

¹ Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа, Россия

² Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа, Россия

E-mail: ri.babicheva@gmail.com

(Поступила в Редакцию 27 декабря 2011 г.)

Проведены измерения температурной зависимости термического расширения сплава Ti–49.8 at.% Ni после прокатки при температурах 470, 570, 670, 770, 870 К. Максимальный скачок дилатации при фазовом превращении мартенситного типа наблюдается в образцах, прокатанных при температурах 570 и 670 К. В процессе прокатки при невысоких температурах формируется фрагментированная структура, в которой фазовые превращения затрудняются. Повышение температуры прокатки до 770–870 К приводит к возврату и динамической рекристаллизации материала, в результате чего изменяется наклон кривых дилатации и сужается интервал фазовых переходов.

1. Введение

Для практического применения сплавов системы Ti–Ni, проявляющих эффект памяти формы (ЭПФ), очень важна стабильность их свойств. Как показали многочисленные исследования, даже незначительные изменения в структуре и фазовом составе сплава Ti–Ni могут приводить к резкому изменению нужных свойств.

Так, например, общеизвестным является факт, что в сильнодеформированном сплаве Ti–Ni с близким к эквиатомному составом фазовые превращения затруднены [1–6]. Более того, было обнаружено отсутствие мартенситного превращения в сплавах Ti–Ni с аморфно-нанокристаллической структурой. Например, в сплаве Ti–49.8 at.% Ni с нанокристаллической структурой, полученной холодной прокаткой, не обнаружено скачкообразного изменения электросопротивления и термического расширения, характерного для мартенситного превращения в интервале температур фазовых переходов у сплавов Ti–Ni с крупнокристаллической структурой [7,8]. Поэтому, чтобы избежать нежелательного измельчения структуры до нанокристаллического состояния, либо проводят деформацию при повышенных температурах, либо сочетают ее с последующим отжигом.

В работах [7–11], посвященных влиянию размера зерна аустенитной фазы на фазовый состав сплавов и мартенситное превращение, было показано, что в кристаллах размером менее 60 нм возможен лишь переход $B2 \leftrightarrow R$. Увеличение размера зерна аустенита способствует двойникованию и развитию фазы $B19'$.

Помимо исследования фазовых превращений в сплаве в различных структурных состояниях, несомненно, немалый интерес представляет изучение функциональных особенностей сплава с ЭПФ при мартенситном превращении. В качестве метода оценки ЭПФ при фазовом переходе могут выступать дилатометрические исследо-

вания, которые позволяют не только оценить величину, но и выявить анизотропию ЭПФ в материале путем изучения изменения формы образца, его расширения или сокращения вдоль различных направлений.

В работе [12] показано, что в интервале температур термоупругого мартенситного превращения $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$ температурная зависимость термического расширения $\Delta L/L_0(T)$ имеет вид гистерезиса, что характерно для фазовых переходов первого рода. Авторы отмечают, что на кривых $\Delta L(T)/L_0$ переходы $B2 \leftrightarrow R$ сопровождаются изломами, в то время как переходы по типу $R \leftrightarrow B19'$ — скачками.

В [8] обнаружено, что увеличение температуры отжига от 570 до 670 К и, как следствие, размера зерен в сплаве Ti–49.8 at.% Ni, прокатанном при комнатной температуре, приводит к росту скачка дилатации при обратном мартенситном превращении (ОМП). На основе дилатометрических исследований также было показано, что прокатка при температуре 770 К в сплаве состава Ti–49.8 at.% Ni формирует плоскостную текстуру [13]. При этом оказалось, что величина скачка дилатации $\Delta L(T)/L_0$ при фазовых переходах в сплаве после высокотемпературной деформации не остается постоянной, а меняется при многократных мартенситных превращениях [14], что указывает на развитие текстуры в материале при термоциклировании.

Вместе с тем до сих пор остается открытым вопрос о связи дилатации сплава Ti–Ni при фазовом переходе со структурой, полученной деформацией материала при повышенных температурах. Чтобы осветить эту проблему, необходимо было провести исследование влияния структуры сплава Ti–49.8 at.% Ni, деформированного прокаткой в аустенитной фазе при различных температурах, на его термическое расширение при фазовых превращениях мартенситного типа, что и служило целью настоящей работы.

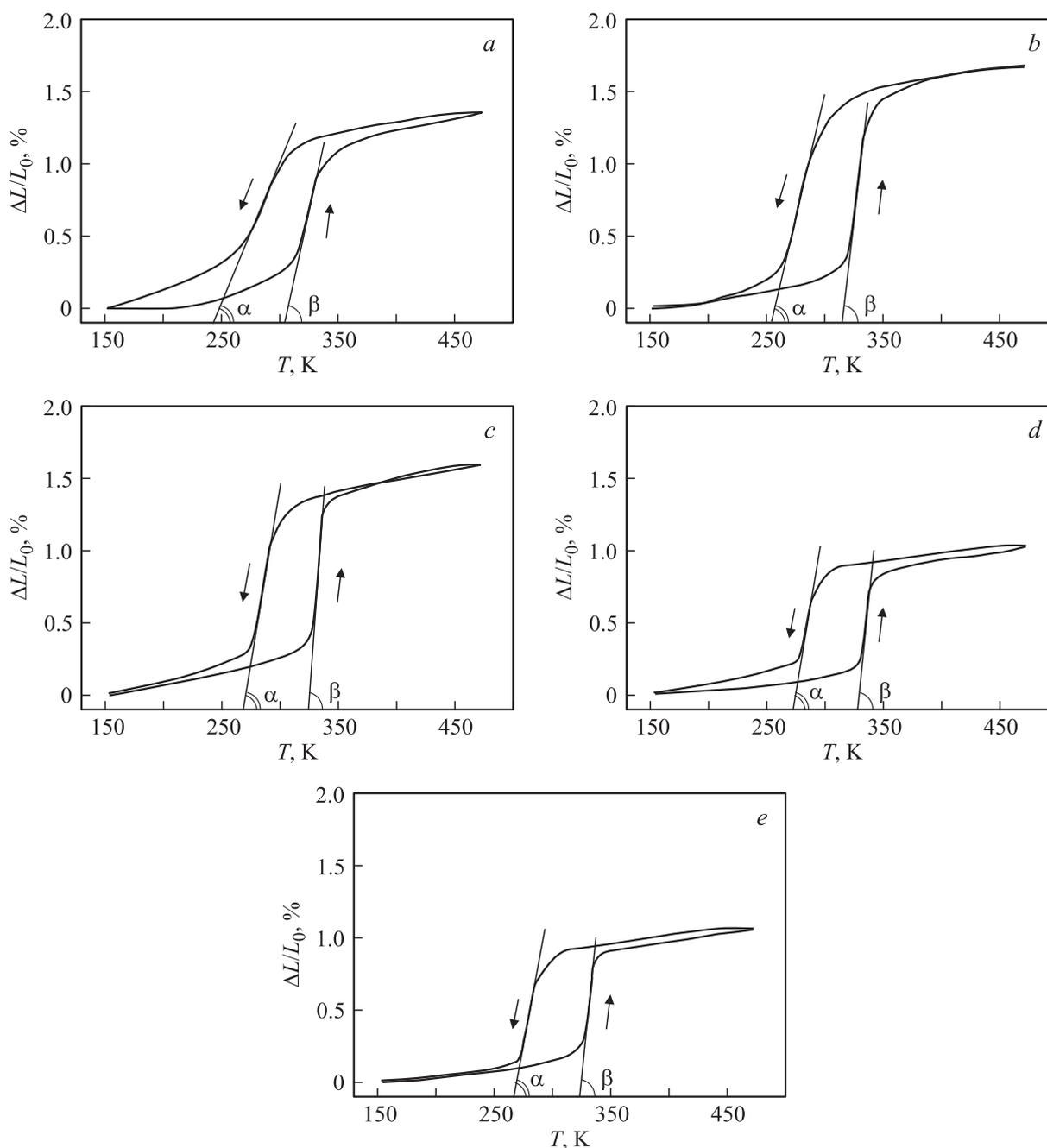


Рис. 1. Гистерезисы дилатации сплава после прокатки при температурах 470 (a), 570 (b), 670 (c), 770 (d) и 870 К (e).

2. Методика исследований

В работе исследован сплав состава Ti–49.8 at.% Ni, прокатанный со степенью обжатия 40% при температурах 470, 570, 670, 770 и 870 К.

Измерение температурной зависимости термического расширения $\Delta L(T)/L_0$ проводилось на образцах, вырезанных вдоль направления прокатки. Запись кривых термического расширения осуществлялась на dilatометре с линейным датчиком перемещения на основе дифференциального трансформатора в процессе нагрева

и охлаждения образцов в интервале температур от 153 до 473 К со скоростью нагрева ~ 5 К/мин.

Металлографические исследования проводились на оптическом микроскопе Axiovert 100A. Для выявления структуры образцы протравливались в растворе 10 ml HF + 40 ml HNO₃ + 50 ml H₂O.

Тонкая структура материала исследовалась при комнатной температуре в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2000EX при ускоряющем напряжении 160 kV. Тонкие фольги для ПЭМ были получены методом струйной электрополировки на приборе

Tenupol-5 (Struers) в 10% растворе хлорной кислоты (HClO_4) в бутаноле ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) при комнатной температуре и напряжении 45 V.

Рентгеновский анализ проводился на дифрактометре DRON-5 с излучением $\text{CuK}\alpha$ при комнатной температуре.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Температурная зависимость термического расширения. На рис. 1 приведены температурные зависимости термического расширения сплава Ti–49.8 at.% Ni, прокатанного при различных температурах. Отметим, что свойства сплавов Ti–Ni с ЭПФ, особенно после высокотемпературной деформации, являются нестабильными, т. е. при циклировании с прохождением температур фазового перехода они меняются. В некоторых случаях с целью устранения нестабильности сплава Ti–Ni его специально подвергают циклическим воздействиям. В работах [5,14] было установлено, что после 15–20 циклов свойства сплава Ti–49.8 at.% Ni из-за фазового упрочнения почти стабилизируются [15,16]. В связи с этим сопоставление дилатационных свойств сплава, деформированного при различных температурах, проводилось в состояниях после 20-го цикла нагрев-охлаждение.

Для всех рассмотренных состояний кривые $\Delta L(T)/L_0$ представляют собой петлю гистерезиса [12]. При нагреве в процессе ОМП ($B19' \rightarrow B2$) образец испытывает скачкообразное удлинение, а при охлаждении прямое мартенситное превращение (ПМП) ($B2 \rightarrow B19'$) приводит к резкому сокращению его длины (указано стрелками на кривых). Видно, что кривые зависимости $\Delta L(T)/L_0$ не являются одинаковыми для различных температурных режимов прокатки: высота скачка дилатации и наклон кривых $\Delta L(T)/L_0$ к оси абсцисс (температур) при фазовых переходах различаются (рис. 1).

Из зависимости высоты скачка дилатации при мартенситном превращении от температуры прокатки (рис. 2) видно, что повышение температуры деформации сплава

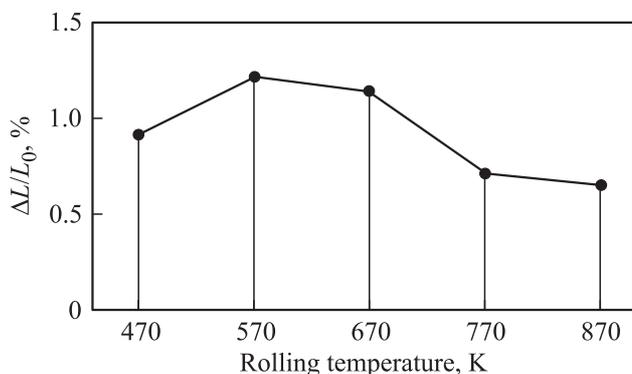


Рис. 2. Зависимость скачка дилатации сплава при фазовом переходе от температуры прокатки.

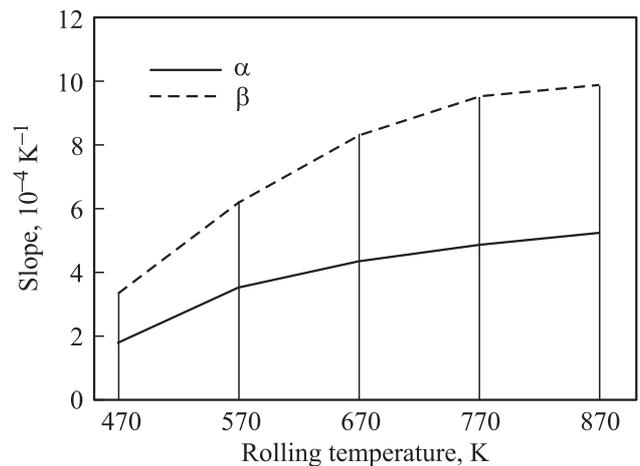


Рис. 3. Зависимость наклона кривой $\Delta L(T)/L_0$ в области фазового перехода от температуры прокатки.

от 470 до 570 K приводит к увеличению скачка при фазовом переходе от 0.9% до максимального для рассмотренных температур прокатки значения, равного 1.2%. Дальнейшее повышение температуры до 670 K приводит к незначительному уменьшению скачка дилатации, в то время как при более высоких температурах деформации высота его резко снижается от $\sim 1.15\%$ ($T_{\text{rolling}} = 670 \text{ K}$) до 0.55–0.6% ($T_{\text{rolling}} = 770$ и 870 K соответственно). Ранее было показано [13], что в исследуемом сплаве в процессе прокатки при температуре 770 K формируется плоскостная текстура, вследствие чего при нагреве в области мартенситного перехода образцы испытывают расширение в плоскости прокатки и сжатие в направлении нормали к ней. Следовательно, наблюдаемая разница высот скачка дилатации обусловлена различающейся степенью текстурированности сплава после разных температур прокатки.

Как было отмечено выше, при мартенситном превращении различие наблюдается не только в высоте скачка, но и в наклоне кривых $\Delta L(T)/L_0$ к оси абсцисс. Поэтому для большей наглядности на кривых дилатации $\Delta L(T)/L_0$ (рис. 1) введены углы α и β , характеризующие температурные интервалы ПМП и ОМП соответственно.

На рис. 3 построены зависимости коэффициентов наклона от температуры прокатки. Кривая для α проходит ниже кривой для β . Это обстоятельство указывает на то, что во всех рассмотренных состояниях ПМП происходит в более широком интервале температур, чем ОМП. Такое отличие объясняется тем, что ОМП осуществляется непосредственно по типу $B19' \rightarrow B2$, в то время как ПМП проходит через промежуточную ромбоэдрическую фазу R ($B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$) [6,14]. Хорошо видно, что с увеличением температуры деформации как α , так и β возрастают, т. е. сужается температурный интервал, в котором происходит фазовое превращение. Кроме того, с повышением температуры прокатки кривая β

возрастает быстрее, чем кривая α . Изменения дилатационных кривых должны быть обусловлены особенностями структуры, формирующейся в процессе прокатки при различных температурах.

Для объяснения полученных результатов были проведены рентгеновский и структурный анализ сплава, деформированного при различных температурах.

3.2. Структурные исследования. На рис. 4 приведены фрагменты дифрактограмм образцов сплава, полученных прокаткой при 470, 670 и 870 К.

Анализ дифрактограмм показал, что после деформации при всех температурах структура сплава представляет собой смесь мартенситной ($B19'$) и аустенитной ($B2$) фаз, поскольку съемка проводилась при 295 К. Дифракционные максимумы в случае прокатки при 470 К (рис. 4, *a*) заметно шире и существенно ниже по интенсивности, чем для второго и третьего состояний (рис. 4, *b, c*). Это указывает на высокий уровень внутренних напряжений и дисперсность структуры материала после деформации при невысокой температуре.

Последнее подтверждают результаты исследования сплава с помощью оптического микроскопа. Действительно, изображение структуры материала после прокатки при 470 К, приведенное на рис. 5, *a*, показывает, что после низкотемпературной прокатки границы зерен плохо различимы. Структура состоит из пластин искаженной формы различной ширины. В образце, полученном после высокотемпературной деформации при 870 К, наблюдаются зерна с широким спектром размеров и четкими границами. Внутри их присутствует множество параллельных пластин мартенситной фазы различной толщины (рис. 5, *b*).

Результаты детального исследования микроструктуры сплава при помощи ПЭМ представлены на рис. 6.

Сплав после деформации при невысокой температуре (470 К) находится в неравновесном состоянии: структура сильно фрагментирована, присутствует множество участков с высокой плотностью дислокаций. При этом не наблюдаются двойники и границы (рис. 6, *a*). Таким образом, компенсация упругих напряжений и accommodation искажений решетки за счет двойникования не происходят.

Увеличение температуры прокатки до 570 К способствует появлению участков структуры, свободных от дислокаций. Наблюдаются небольшие двойники мартенситной фазы, размер которых не превышает 500 nm (рис. 6, *b*).

После прокатки при 670 К в структуре наблюдается множество разнонаправленных пластин мартенсита. Также остается небольшая доля участков с фрагментированной структурой. Следует отметить, что до температур прокатки 670 К процессы динамической рекристаллизации при деформации не активизируются, и в структуре сплава не наблюдаются границы новых зерен (рис. 6, *c*).

В процессе деформации при температурах 770 и 870 К в структуре начинают зарождаться новые рекристаллизованные зерна с тонкими ровными границами

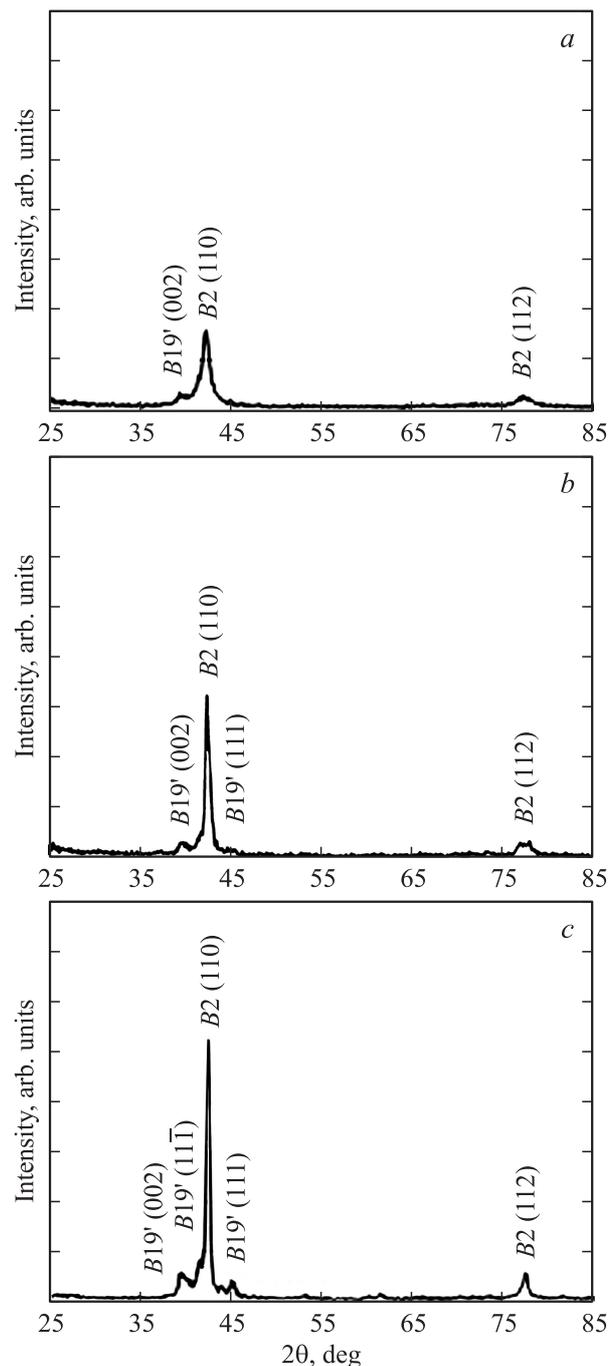


Рис. 4. Дифрактограммы, полученные при комнатной температуре для сплава после прокатки при 470 (*a*), 670 (*b*) и 870 К (*c*).

(рис. 5, *b*). Внутри этих зерен располагаются колонии крупных параллельных пластин мартенситной фазы (рис. 5, *b* и 6, *d, e*).

Суммируя полученные данные, можно заключить следующее. Высота дилатационного скачка при фазовых переходах зависит от степени текстурированности сплава, при этом установлено, что максимальная величина скачка достигается в образцах, деформированных при 570

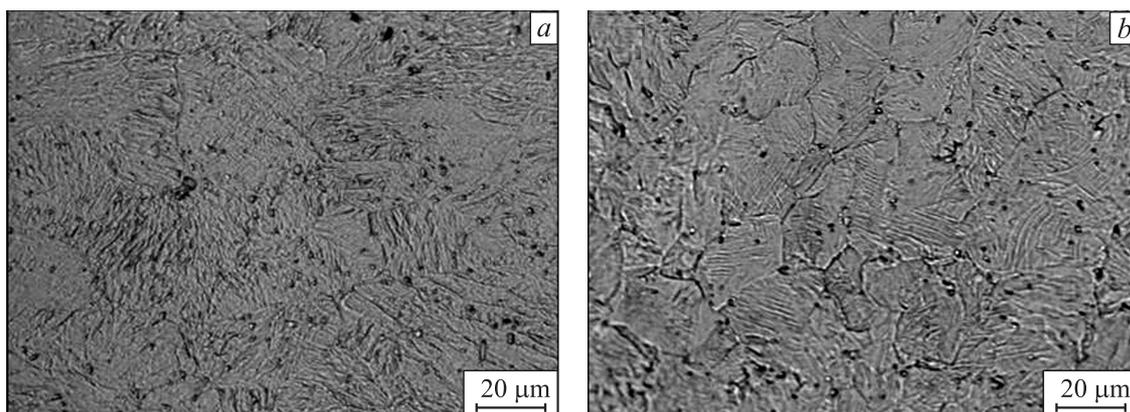


Рис. 5. Оптическое изображение структуры сплава после прокатки при 470 (a) и 870 К (b).

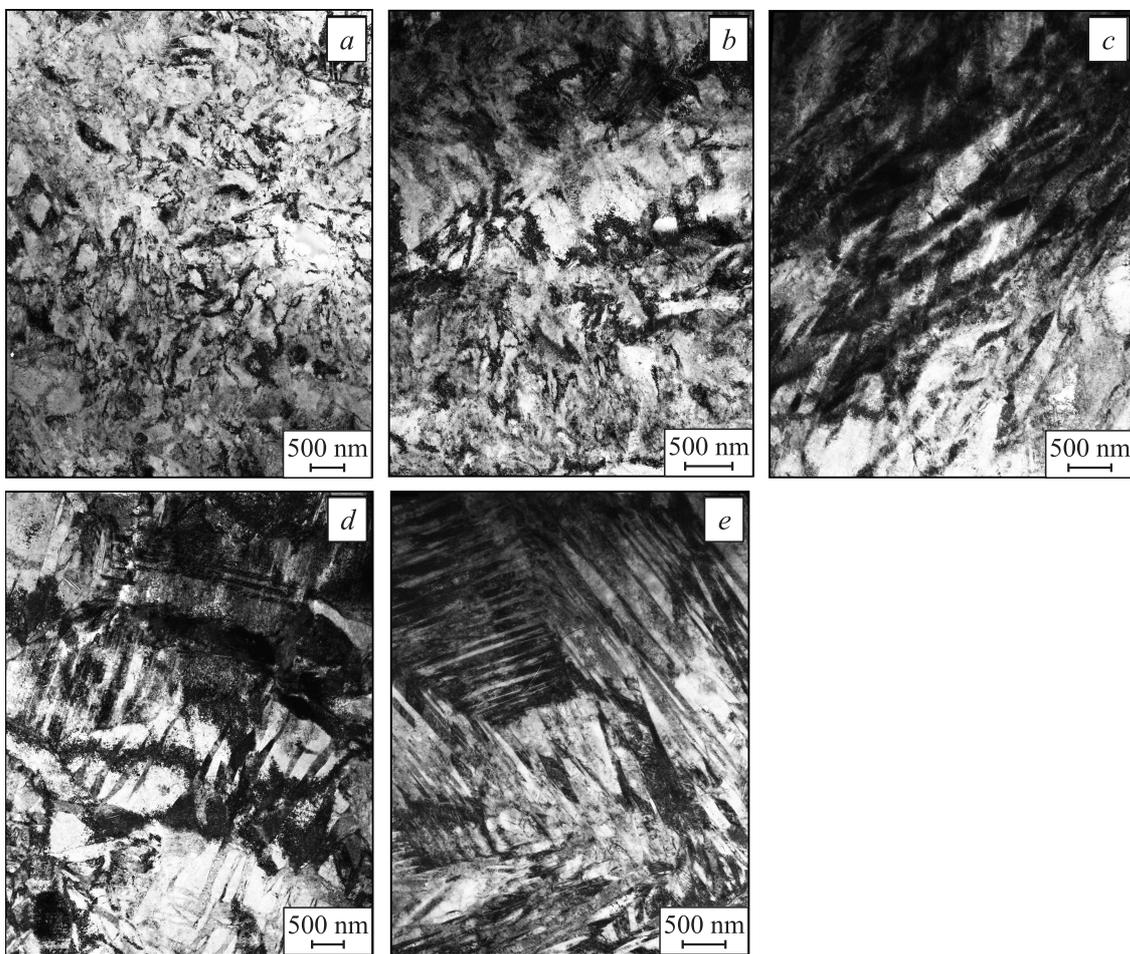


Рис. 6. Тонкая структура сплава после прокатки при температурах 470 (a), 570 (b), 670 (c), 770 (d) и 870 К (e).

и 670 К. В то же время наклон кривой $\Delta L(T)/L_0$ обусловлен степенью совершенства и размерами структурных составляющих материала. Исследования структуры (рис. 5 и 6) и рентгеновский анализ сплава (рис. 4) после различных температурных режимов деформации показывают, что прокатка при невысокой температуре 470

и 570 К формирует в материале сильно фрагментированную структуру без двойников, в которой фазовые превращения мартенситного типа затруднены [2,3,15,17–22]. В результате этого температурный интервал перехода расширяется. Повышение температуры деформации позволяет активизировать процессы возврата и динамиче-

ской рекристаллизации. Это способствует релаксации структуры и облегчению зарождения и роста мартенситной фазы, вследствие чего температурный интервал фазовых превращений сужается, что приводит к увеличению коэффициента наклона кривых дилатации.

4. Выводы

1. Температура прокатки, соответствующая максимальному скачку дилатации при фазовом переходе, расположена в интервале 570–670 К.

2. Прямое мартенситное превращение наблюдается в более широком интервале температур, нежели обратное мартенситное превращение, что обусловлено разной последовательностью фазовых переходов.

3. Сплав Ti–49.8 at.% Ni, деформированный при 470–670 К, имеет фрагментированную структуру без двойников, в которой превращение мартенситного типа затрудняется. Это приводит к расширению температурного интервала мартенситного перехода.

4. Повышение температуры прокатки до 770–870 К приводит к релаксации структуры сплава за счет процессов возврата и динамической рекристаллизации и, как следствие, к сужению температурного интервала фазовых превращений и увеличению коэффициента наклона кривых дилатации.

Список литературы

- [1] С.Д. Прокошкин, В. Браиловский, А.В. Коротичский, К.Э. Инаеян, А.М. Глезер. ФММ **110**, 3, 305 (2010).
- [2] S. Miyazaki, T. Imai, Y. Igo, K. Otsuka. Met. Mater. Trans. A **17**, 115 (1986).
- [3] T. Simon, A. Kroger, C. Somsen, A. Dlouhy, G. Eggeler. Acta Mater. **58**, 1850 (2010).
- [4] P. Filip, K. Mazanec. Mater. Sci. Eng. A **127**, L19 (1990).
- [5] Р.И. Бабичева, Х.Я. Мулюков. Письма о материалах **1**, 55 (2011).
- [6] Р.И. Бабичева, Х.Я. Мулюков. Письма о материалах **1**, 156 (2011).
- [7] Х.Я. Мулюков, Р.И. Бабичева. Деформация и разрушение материалов **12**, 32 (2009).
- [8] Х.Я. Мулюков, Р.И. Бабичева. Перспективные материалы 7 (спец. выпуск), 24 (2009).
- [9] T. Waitz. Acta Mater. **53**, 2273 (2005).
- [10] T. Waitz, V. Kazykhanov, H.P. Karnthaler. Acta Mater. **52**, 137 (2004).
- [11] V.G. Pushin, D.V. Gunderov, N.G. Kourov, L.I. Yurchenko, E.A. Prokofiev, V.V. Stolyarov, Y.T. Zhu, R.Z. Valiev. Ultrafine grained materials III. TMS, Charlotte, USA (2004). P. 481.
- [12] Н.И. Коуров, В.Г. Пушин, А.В. Королев, В.А. Казанцев, Ю.В. Князев, Н.Н. Куранова. ФТТ **53**, 7, 1325 (2011).
- [13] Р.И. Бабичева, И.З. Шарипов, Х.Я. Мулюков. ФТТ **53**, 9, 1845 (2011).
- [14] R.I. Babicheva, I.Z. Sharipov, Kh.Ja. Mulyukov. Mater. Sci. Forum. **667–669**, 985 (2011).
- [15] Z.G. Wang, X.T. Zu, P. Fu, J.Y. Dai, S. Zhu, L.M. Wang. Mater. Sci. Eng. A **360**, 126 (2003).
- [16] K. Otsuka, X. Ren. Progr. Mater. Sci. **50**, 511 (2005).
- [17] N.G. Jones, S.L. Raghunathan, D. Dye. Met. Mater. Trans. A **41**, 912 (2010).
- [18] M.F.-X. Wagner, S.R. Dey, H. Gugel, J. Frenzel, Ch. Somsen, G. Eggeler. Intermetallics **18**, 1172 (2010).
- [19] V. Pelosin, A. Riviere. Met. Mater. Trans. A **29**, 1175 (1998).
- [20] T. Fukuda, T. Saburi, K. Doi, S. Nenno. Mater. Trans. (JIM) **33**, 3, 271 (1992).
- [21] G. Fan, K. Otsuka, X. Ren, F. Yin. Acta Mater. **56**, 632 (2008).
- [22] X.M. He, L.Z. Zhao, X.M. Wang, R.F. Zhang, M.S. Li. Mater. Sci. Eng. A **427**, 327 (2006).