

Мартенситные превращения в каркасном композите TiC/TiNi

© С.П. Беляев, С.К. Гордеев*, Р.Ф. Коноплева**, И.В. Назаркин**, В.А. Чеканов**

Научно-исследовательский институт математики и механики
им. акад. В.И. Смирнова Санкт-Петербургского государственного университета,
198504 Санкт-Петербург, Россия

* ФГУП „Центральный научно-исследовательский институт материалов“,
191014 Санкт-Петербург, Россия

** Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Российской академии наук,
188300 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

E-mail: spb@smel.math.spbu.ru

(Поступила в Редакцию 16 июля 2004 г.)

Выполнено исследование температурной кинетики мартенситных превращений в каркасном композите TiC/TiNi с микронным размером структурных составляющих, изготовленном по оригинальной методике. Показано, что термообработка и изменение химического состава карбида титана оказывают влияние на характеристические температуры превращений. Это связано с перераспределением химических элементов между карбидной и металлической компонентами композита, в результате чего никелид титана обогащается никелем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Миннауки по контракту № 40.012.1.1.1149, а также при содействии программы государственной поддержки ведущих научных школ (грант НШ-2180. 2003.1).

Перспективы создания новых материалов с ранее неизвестными свойствами в первую очередь связывают с разработкой композитов, одним из компонентов которых являются сплавы с термоупругими мартенситными превращениями [1,2]. Предполагается, что при оптимальном подборе состава компонентов в композите и правильной их пространственной организации будут получены структуры, которые относятся к классу „умных материалов“ по совокупности функциональных характеристик. Функциональный отклик таких композитов на внешние воздействия обусловлен, в частности, реализацией мартенситных превращений (МП) в одном из его компонентов. Известно, что сенсорные свойства материалов с МП уникальны, поскольку в различных сплавах фазовый переход и изменение микроструктуры могут стимулироваться как изменением температуры, так и механическим напряжением, магнитным полем, нейтронным облучением, гидростатическим давлением, ультразвуком. При этом реакция материала на действие перечисленных факторов является весьма разнообразной: от изменения физических свойств до совершения механической работы против внешних сил [3].

В связи с этим представляется перспективной разработка композиции, сочетающей одновременно повышенную прочность и твердость с резкой зависимостью физико-механических свойств от температуры и других физических факторов. Предполагается, что основой такого композита могут являться карбидные или нитридные соединения в сочетании со сплавом TiNi, претерпевающим термоупругое мартенситное превращение. В ряде работ [4–7] изучались свойства спеченных композитных материалов, у которых сплав TiNi являлся связующим компонентом, а частицы карбидов или нитридов играли роль твердых упрочняющих включений, обеспечивающих высокий уровень механических и эксплуатационных характеристик материала.

Настоящая работа посвящена исследованию свойств композита TiC/TiNi с совершенно иной структурной организацией, а именно с каркасной структурой. Материал представляет собой два взаимопроникающих каркаса: карбида титана и никелида титана. Твердая карбидная фаза обеспечивает высокую твердость, прочность, износостойкость и размерную стабильность материала. Металлический же компонент способствует улучшению механических свойств, таких как прочность и вязкость разрушения композита. Если предположить, что металлическая фаза претерпевает МП, физико-механические свойства композита будут меняться с температурой в зависимости от того, в каком структурном состоянии (аусенитном, мартенситном или двухфазном) находится сплав.

Следует учитывать, что металлическая фаза в каркасных композитах находится в порах жесткого карбидного каркаса, размеры пор которого составляют несколько микрометров (в исследуемом материале — $3 \div 5 \mu\text{m}$). Поэтому одной из задач исследования являлось выяснение возможности мартенситных переходов во фрагментах TiNi указанных размеров.

1. Материалы и образцы

Образцы композита TiC/TiNi изготавливались в два этапа. Первый состоял в формировании заготовки пористого карбида титана размером $5 \times 5 \times 25 \text{ mm}$. Для этого в пресс-форме компактировали порошок титана и синтезировали соединение TiC путем нагревания порошка до температуры 1120 К в атмосфере проточного природного газа с последующей термообработкой. В среде углеводородов (природный газ) на поверхности частиц титана синтезируется углерод (пироуглерод). При дальнейшей термообработке он вступает в реакцию

с титаном, образуя карбид титана в виде непрерывного каркаса во всем объеме заготовки. Состав получаемых карбидов титана, как стехиометрических (TiC), так и нестехиометрических TiC_y ($y < 1$), регулировали содержанием пироуглерода, осажденного в заготовки.

Исследования порометрии показали, что в пористом каркасе карбида титана пористость является открытой и существует возможность заполнения пор металлическим расплавом. Поэтому на втором этапе осуществлялась пропитка карбидной заготовки расплавом равноатомного сплава TiNi в вакуумной печи при температуре 1570 К. После кристаллизации металла образуется композит, содержащий две фазы: карбидную и металлическую. Объемное соотношение фаз и характерный размерный параметр металлической фазы определяются исходной пористостью и диаметром пор в каркасе TiC. Отметим, что свойства композита с подобной структурой, но изготовленного по другой технологии изучали в работе [8].

Очевидно, что МП в композитном материале могут иметь характеристики, отличные от тех, которые наблюдаются в обычных сплавах. Основными причинами этого являются:

- 1) стесненность деформации решетки при превращении, в ряде случаев без возможности пластической аккомодации изменения формы;
- 2) „неестественность“ размера зерен и других размерных параметров микроструктуры в условиях „ограниченной геометрии“;
- 3) изменение химического состава сплава вследствие диффузии через границы, разделяющие компоненты композита;
- 4) термические напряжения, возникающие из-за разности коэффициента термического расширения компонентов.

Эти и другие факторы могут приводить к изменению критических температур превращений, их последовательности и даже к полному подавлению мартенситных фазовых переходов.

Поэтому основной целью настоящей работы как первого этапа в исследовании каркасного композитного материала явилось изучение особенностей развития МП и влияния термообработки и состава на их температурную кинетику.

2. Методика экспериментов

Исследование особенностей МП в образцах каркасного композита TiC/TiNi производилось с использованием методик измерения удельного электрического сопротивления и модуля Юнга.

Методика определения модуля Юнга реализована в установке „МУЗА“ и основана на возбуждении и регистрации вынужденных механических колебаний образцов простой формы вблизи их собственных частот. Для возбуждения и регистрации механических колебаний в

Состав исследованных образцов

Номер образца	y	Φ
1	0.76	0.5
2	0.83	0.5
3	0.89	0.5
4	1	0.59

установке используются пьезопреобразователи, присоединенные к демпфированным стержням-звукопроводам, между игольчатыми концами которых крепится образец. Возбуждение колебаний осуществляется с помощью генератора качающейся частоты, а регистрация — блоком для исследования амплитудно-частотных характеристик. Аппаратура позволяет измерять параметры резонансных пиков (резонансной частоты, полуширины и амплитуды пиков), по которым могут быть рассчитаны модуль упругости и величина внутреннего трения. Частотный диапазон установки составляет 30–300 кГц. Специальная оснастка позволяет производить измерения в интервале температур от 10 до 1300 К.

Измерение удельного электросопротивления проводилось стандартным четырехзондовым методом. Скорость изменения температуры не превышала 2 К/мин. Точность измерения температуры была не хуже 0.5 К. Управление экспериментами, обработку и визуализацию информации в режиме реального времени реализовали с помощью управляющего компьютера.

Использовались образцы с различным содержанием углерода (y) в карбидной фазе TiC_y композита. Объемная доля никелида титана (Φ) в композите была близка к 50%. Данные о составе исследуемых образцов представлены в таблице.

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

Измерение свойств образцов сразу после их изготовления по изложенной выше методике показало, что в каркасном композитном материале при изменении температуры реализуется МП. Пример полученных температурных зависимостей удельного электросопротивления ρ и модуля Юнга, отнесенного к его значению при комнатной температуре E/E_{RT} , для образца 4 представлены на рис. 1. Из рисунка видно, что модуль Юнга при непрерывном охлаждении и нагревании изменяется с минимумом вблизи 235 К, а температурная зависимость электросопротивления имеет аномальный ход. Подобное поведение физических характеристик наблюдается в сплавах на основе никелида титана в интервале температур МП [3], и, следовательно, можно заключить, что превращение происходит и в исследуемом композитном материале. Отметим лишь несколько особенностей. Минимум на температурных зависимостях модуля упругости в композите существенно „размыт“, в то время как в сплаве TiNi он острый, что можно видеть из сравнения

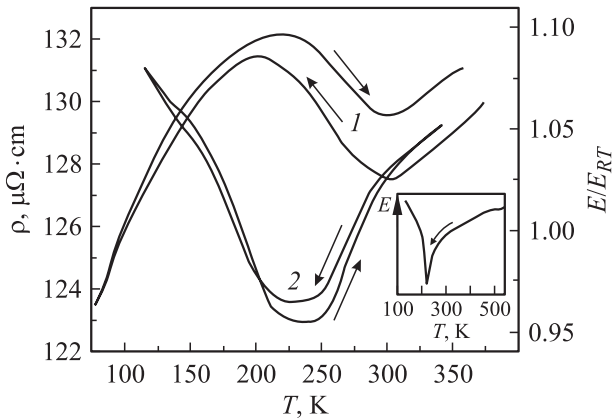


Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления ρ (1) и относительного модуля Юнга E/E_{RT} (2) для композитного образца 4 и никелида титана (на вставке).

кривых в поле рисунка и на вставке в нижнем правом углу. Кроме того, после завершения цикла „охлаждение–нагревание“ электросопротивление не достигает начального значения, и цикл оказывается незамкнутым. Это, по-видимому, может свидетельствовать о неравновесности структуры композита и существенной дисперсии его свойств.

Обычно для гомогенизации твердого раствора TiNi в сплавах на основе никелида титана используют термообработку, заключающуюся в закалке от температуры ≥ 1070 K. Последующий отжиг при 500–800 K в стареющих сплавах вызывает образование ряда фаз в соответствии с диаграммой состояния. Такие процедуры, как правило, приводят к изменению температурной кинетики и последовательности МП в никелиде титана. Поэтому представлялось естественным попытаться выявить методы „управления“ МП в каркасных композитах, используя различные термообработки. С этой целью образцы подвергались закалке от 1070 K в воде с последующими отжигами при 570, 670, 770 и 870 K в течение 2 часов в атмосфере аргона.

На зависимостях „электросопротивление–температура“ закаленных образцов (рис. 2, а) при непрерывном охлаждении отчетливо выявляется аномалия, выражающаяся в отклонении от линейного хода с повышением электросопротивления в точке T_R . Это, как хорошо известно, обусловлено превращением из высокотемпературной кубической фазы со структурой B2 типа CsCl в мартенситную ромбоэдрическую R-фазу [3,9]. Превращение $B2 \rightleftharpoons R$ происходит с малым температурным гистерезисом и классифицируется как превращение, близкое к фазовому переходу II рода. В образце 1 в отличие от всех остальных реализуется еще один фазовый переход из ромбоэдрической в моноклинную B19' структуру. Превращение $R \Rightarrow B19'$ начинается при температуре M_S , соответствующей началу резкого падения электросопротивления при охлаждении, и происходит со значительным гистерезисом. На температурных зависимостях модуля Юнга закаленных образцов наблюдается

минимум, как это показано на рис. 2, б на примере образцов 1 и 4. Отметим, что как положение минимума модуля на температурной шкале, так и положение точки T_R зависят от химического состава фазы TiCu композита. С приближением состава карбида титана к стехиометрическому температура T_R и минимум модуля смещаются в направлении низких температур.

Вид температурных зависимостей физических характеристик на рис. 2 для образцов 2–4 характерен для сплавов TiNi, обогащенных никелем. В таких сплавах температура перехода $R \Rightarrow B19'$ становится меньше температуры кипения жидкого азота и поэтому имеет место лишь одно превращение из кубической в ромбоэдрическую структуру [10–12]. Следовательно, можно полагать, что при изготовлении и последующей закалке исследуемых образцов композита TiC/TiNi происходит диффузионный перенос атомов титана через границу „металл–карбид“ в направлении карбидной фазы [4]. В результате никелид титана обогащается никелем, а карбид — титаном. Понятно, что интенсивность процесса переноса титана в карбидную фазу определяется исходной концентрацией титана в карбиде. Именно поэтому в образце 1 этот процесс реализуется в меньшей степени, состав TiNi остается близким к стехиометрическому и при охлаждении, происходит два МП по схеме $B2 \Rightarrow R \Rightarrow B19'$.

Известно, что основное влияние на температурную кинетику переходов в никелиде титана с избытком никеля оказывают частицы фазы Ti_3Ni_4 , образующейся при отжиге сплава [13]. Эти частицы, когерентно связанные с окружающей матрицей TiNi, формируют локальные поля напряжений, способствующие гетерогенному зарождению ромбоэдрического мартенсита [9,10,13]. С увеличением температуры отжига частицы Ti_3Ni_4 увеличиваются в размерах, а температура T_R повышается. Одновременно с этим избыточный никель удаляется из фазы TiNi, ее состав приближается к эквиаtomному,

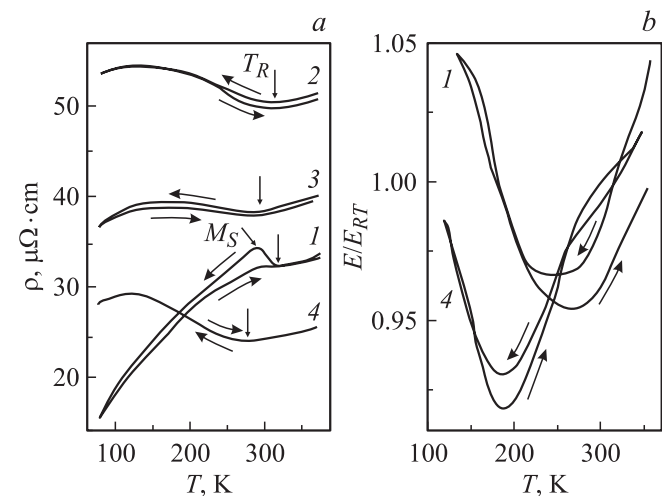


Рис. 2. Зависимости электросопротивления (а) и относительного модуля Юнга (б) закаленных образцов от температуры. Цифры у кривых указывают номер образца.

и в сплаве могут реализоваться два последовательных превращения. Именно так ведет себя и композит TiC/TiNi. Это можно видеть на рис. 3, где в качестве примера показано изменение вида температурных зависимостей электросопротивления образца 2 после закалки и последующих отжигов. Высокотемпературный отжиг при 870 К приводит к нарушению когерентности границ между фазами Ti₃Ti₄ и TiNi и качественному изменению температурной кинетики МП [14], как показано на рис. 3. Полное представление об изменении

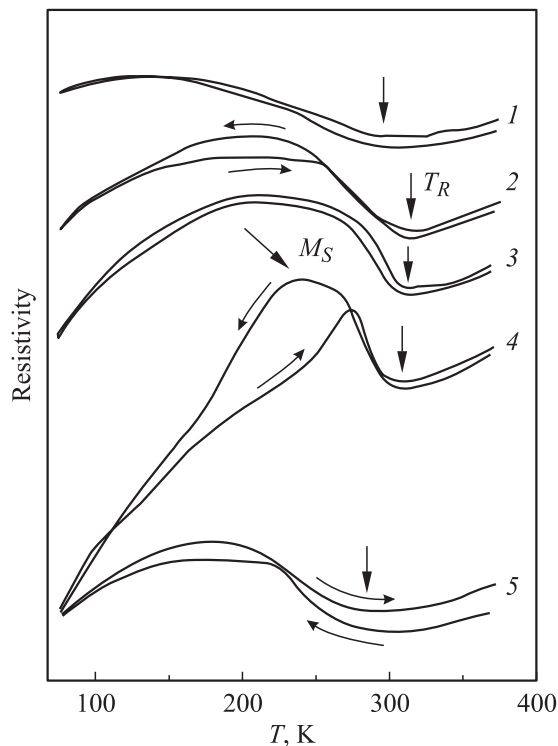


Рис. 3. Температурные зависимости электросопротивления образца 2, закаленного от 1070 К (1) и отожженного при 570 (2), 670 (3), 770 (4) и 870 К (5) в течение 2 часов.

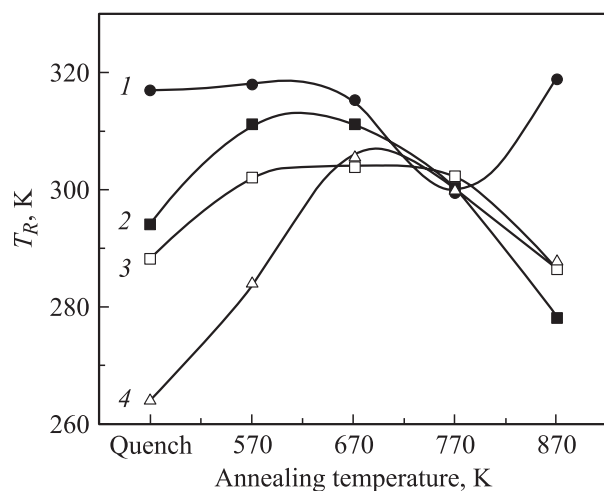


Рис. 4. Зависимости температуры превращения T_R от режима термообработки. Цифры у кривых указывают номер образца.

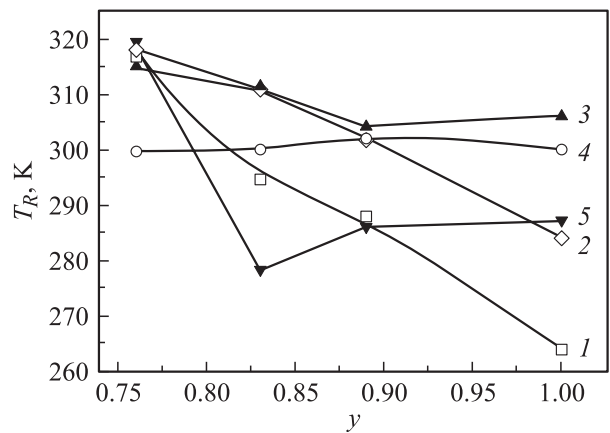


Рис. 5. Зависимости температуры превращения T_R от значения формульной величины y в формуле TiC_y для образцов, закаленных от 1070 К (1) и отожженных при 570 (2), 670 (3), 770 (4) и 870 К (5) в течение 2 часов.

характеристической температуры T_R при отжиге у всех исследованных образцов дает рис. 4. Как следует из представленных данных, с увеличением температуры отжига температура превращения изменяется с максимумом.

Исключение составляет образец 1, у которого, по-видимому, как при изготовлении, так и при термообработках химический состав компонентов практически не изменяется. Наиболее резкая концентрационная зависимость температур превращения наблюдается в закаленных образцах (рис. 5). По мере роста температуры отжига она сглаживается, а при 770 К характеристические температуры T_R всех образцов сравниваются.

Подводя итог изложенному, необходимо прежде всего отметить тот факт, что в разработанных композитных материалах TiC/TiNi с каркасной структурой мартенситные превращения в фазе TiNi развиваются по тем же законам, что и в однородных сплавах. В то же время карбидная составляющая играет существенную роль в формировании свойств композита, поскольку ее химический состав определяет направленность и интенсивность процесса перераспределения химических элементов между фазами. Состав карбидной фазы и режим термообработки являются определяющими факторами при управлении последовательностью и температурами мартенситных превращений, а следовательно, и всем комплексом физико-механических свойств материала.

Перераспределение химических элементов между карбидной и металлической компонентами композита приводит к формированию градиентов концентрации [8]. Поскольку температуры мартенситных превращений в сплаве TiNi зависят от химического состава, из-за наличия концентрационных градиентов превращения реализуются в широком интервале температур. В результате переходы оказываются сильно „размытыми“ на температурных зависимостях физических характеристик.

Авторы выражают благодарность Scandinavian Memory Metals AB и лично господину Jan Cederstrom

за сотрудничество и полезное обсуждение результатов, а также сотруднику ПИЯФ РАН Г.В. Колобанову за помощь при выполнении экспериментов.

Список литературы

- [1] Z.G. Wei, R. Sandstrom, S. Miyazaki. *J. Mater. Sci.* 33, 3743 (1998).
- [2] Z.G. Wei, R. Sandstrom, S. Miyazaki. *J. Mater. Sci.* 33, 3763 (1998).
- [3] С.П. Беляев, А.Е. Волков, В.А. Ермолаев, З.П. Каменцева, С.Л. Кузьмин, В.А. Лихачев, В.Ф. Мозгунов, А.И. Разов, Р.Ю. Хайров. Материалы с эффектом памяти формы: Справочное издание / Под ред. В.А. Лихачева. В 4 т. НИИХ СПбГУ, СПб (1998).
- [4] Т.М. Полетика, С.Н. Кульков, В.Е. Панин. Порошковая металлургия 7, 54 (1983).
- [5] С.Н. Кульков, Т.М. Полетика, А.Ю. Чухломин, В.Е. Панин. Порошковая металлургия 8, 88 (1984).
- [6] А.Н. Ермаков, Ю.Г. Зайнулин, В.Г. Пушин, Е.В. Щипачев. *ФММ* 92, 1, 43 (2001).
- [7] R. Vaidyanathan, M.A.M. Bourke, D.C. Dunand. *Acta Mater.* 47, 12, 3353 (1999).
- [8] В.А. Сивоха, Ю.П. Миронов, В.В. Рудай, С.Н. Кульков. *ЖТФ* 74, 1, 53 (2004).
- [9] Shape memory materials / Eds K. Otsuka, C.M. Wayman. Cambridge Univers. Press (1998). 284 p.
- [10] В.Н. Хачин, В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев. Никелид титана: структура и свойства. Наука, М. (1992). 160 с.
- [11] T. Saburi, T. Tatsumi, S. Nenno. *J. Phys. (France)* 42, 12, Suppl. ICOMAT-82, 261 (1982).
- [12] S.A. Shabalovskaya, A.I. Lotkov, A.A. Baturin. *Solid State Commun.* 41, 1, 15 (1982).
- [13] Г.А. Собянина, В.И. Зельдович, *ФММ* 86, 1, 145 (1998).
- [14] Г.А. Собянина, В.И. Зельдович. *ФММ* 86, 1, 134 (1998).