

Санкт-Петербургский государственный университет
Фундаментальная математика и механика
Механика деформируемого твердого тела

Иванов Алексей Максимович



Деформация при изотермическом переходе в сплаве TiNi
Выпускная квалификационная работа специалиста

Научный руководитель:

Ведущий научный сотрудник кафедры теории упругости,
д.ф.-м.н. Беляев С.П.

Рецензент:

Старший научный сотрудник лаборатории физики прочности Физико-
технического института им. А.Ф. Иоффе РАН,
к.ф.-м.н. Дамаскинская Е.Е.

Санкт-Петербург

2018

SAINT-PETERSBURG STATE UNIVERSITY

Fundamental Mathematics and Mechanics

Mechanics of a deforming solid body

Ivanov Aleksei



Strain variations during isothermal transformation in TiNi alloy

Specialist's Thesis

Scientific supervisor:

Leading Researcher of the Elasticity Department,
Doctor of Physics and Mathematics Sergey Belyaev

Reviewer:

Senior Researcher of the Laboratory of Physics of Strength of Ioffe Physical-
Technical Institute of the Russian Academy of Sciences,
Candidate of Physics and Mathematics Ekaterina Damaskinskaya

Saint Petersburg

2018

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Обзор литературы.....	6
1.1 Термоупругие мартенситные превращения	6
1.2. Эффекты памяти формы в сплаве TiNi	9
1.3. Изотермическое мартенситное превращение в сплавах с памятью формы.....	12
Глава 2. Цели и методики исследования	17
2.1. Цели исследования	17
2.2. Объекты и методики исследования	18
Глава 3. Результаты экспериментальных исследований.....	21
3.1. Изменение мартенситной фазы в условиях изотермической выдержки	21
3.2. Изменение деформации в условиях изотермической выдержки	26
Заключение	33
Список использованной литературы	34

Введение

Сплавы с памятью формы, в частности на основе TiNi, проявляют уникальные свойства такие, как самопроизвольное изменение деформации при охлаждении и нагревании. Благодаря таким свойствам эти материалы часто используют в качестве функциональных элементов в термомеханических приводах: устройствах, способных многократно обратимо изменять деформацию и усилия при изменении температуры. Необычные свойства сплавов с памятью формы обусловлены фазовыми (термоупругими мартенситными) превращениями, которые реализуются при нагревании и охлаждении материала. Таким образом, рабочие температуры термомеханического привода, в котором используется элемент из сплава с памятью формы, зависят от температур фазовых превращений. При этом размах температуры в цикле может превышать 100°C, что не всегда возможно обеспечить для того или иного приложения. Уменьшить рабочий интервал температур привода можно, если в качестве функционального элемента термомеханического привода использовать сплав с памятью формы, в котором реализуется изотермическое мартенситное превращение.

До недавнего времени считали, что термоупругие мартенситные превращения протекают в материале только при изменении температуры или нагрузки и не зависят от времени [1-3]. Однако к настоящему моменту опубликован ряд работ, в которых показано, что в сплавах на основе TiNi возможна реализация прямого мартенситного превращения при изотермических условиях [6-11]. Стоит отметить, что имеющиеся научные публикации лишь подтверждают факт реализации изотермического превращения в таких материалах, в то время как функциональные и механические свойства сплавов на основе TiNi при изотермической выдержке остаются неизученными. Так как тип и кинетика фазового превращения, реализуемого в сплаве с памятью формы, определяют его механические свойства, прежде чем исследовать изменение деформации в условиях выдержки при постоянной температуре, необходимо изучить влияние

длительности и температуры выдержки на прямой мартенситный переход. В связи с этим целью настоящей работы стало изучение изотермической кинетики прямого мартенситного перехода и изменения деформации при изотермической выдержке сплава Ti-51ат.%Ni.

Глава 1. Обзор литературы

1.1 Термоупругие мартенситные превращения

Сплавы с памятью формы, в частности сплав TiNi, обладают уникальными свойствами, такими как эффект памяти формы - способность сплавов обратимо менять значительные неупругие деформации при изменении нагрузки или температуры [1-3]. Эти свойства обусловлены термоупругими мартенситными превращениями, которые являются структурными бездиффузионными фазовыми переходами первого рода. При высокой температуре сплав с памятью формы находится в аустенитной фазе, при охлаждении материала в нем зарождаются и растут кристаллы мартенситной (низкотемпературной) фазы, которые при последующем нагреве исчезают. При этом в процессе мартенситных превращений между аустенитной и мартенситной фазами устанавливается термоупругое равновесие, благодаря которому выдержка при постоянной температуре не приводит к изменению фазового состава [1-3].

Условие термодинамического равновесия прямого мартенситного превращения может быть записано в форме: $\Delta G^{A \rightarrow M} \geq E_{\text{дис}} + E_{\text{упр}}^{A \rightarrow M}$, где $\Delta G^{A \rightarrow M}$ – изменение свободной энергии Гиббса между аустенитной и мартенситной фазами, $E_{\text{дис}}$ – диссипативная энергия, $E_{\text{упр}}$ – упругая энергия. В тоже время, условие термодинамического равновесия обратного мартенситного превращения может быть записано в форме: $\Delta G^{M \rightarrow A} \geq E_{\text{дис}} - E_{\text{упр}}^{M \rightarrow A}$. Величины ΔG и $E_{\text{дис}}$ зависят только от температуры, химического состава сплав и типа мартенситного перехода и не меняются со временем. Упругая энергия зависит от структуры материала и плотности дефектов. Если эти параметры не меняются со временем, то величина упругой энергии определяется типом мартенситного перехода [4]. Таким образом, многочисленные эксперименты показывают, что мартенситное превращение характеризуется атермической кинетикой, следовательно, оно реализуется при изменении температуры и не зависит от времени.

На рисунке 1 представлено влияние температуры на объемную долю мартенситной фазы Φ . В процессе охлаждения сплава прямой мартенситный переход начинается при температуре M_H ($\Phi = 0$) и заканчивается при температуре M_K ($\Phi = 1$); при нагревании в процессе обратного перехода первый кристалл мартенсита исчезает при температуре A_H ($\Phi = 1$), а последний кристалл мартенсита - при температуре A_K ($\Phi = 0$) [1,2]. Температуры мартенситных превращений (M_H , M_K , A_H , A_K) определяют температуры проявления эффектов памяти формы.

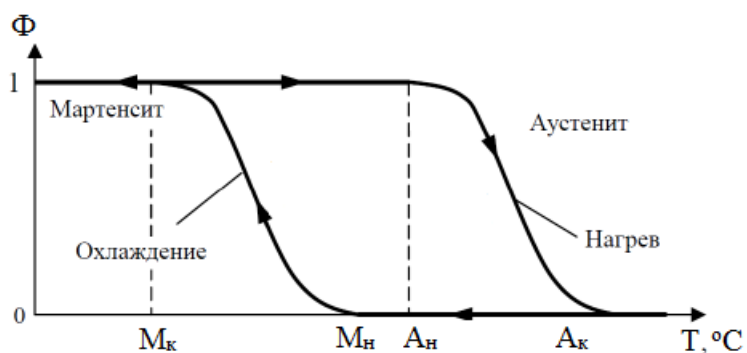


Рис.1 Изменение объемной доли мартенситной при охлаждении и нагревании

На рисунке 2 представлены элементарные ячейки кристаллических решеток, характерных для сплава TiNi в аустенитном и мартенситном состояниях. В высокотемпературном состоянии сплав имеет кубическую B2 фазу, упорядоченную по типу CsCl. При низких температурах в материале возможна различная кристаллическая структура, которая зависит от термообработки и химического состава сплава. В сплаве TiNi мартенситная (низкотемпературная) фаза может иметь ромбоэдрическую структуру (R фаза) или моноклинную (B19' фаза) [1]. Таким образом, в процессе охлаждения и нагревания в сплаве TiNi могут реализовываться различные последовательности мартенситных превращений: $B2 \rightarrow R$, $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ и $B2 \rightarrow B19'$ при охлаждении и $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$, $R \rightarrow B2$ и $B19' \rightarrow B2$ при нагревании [1].

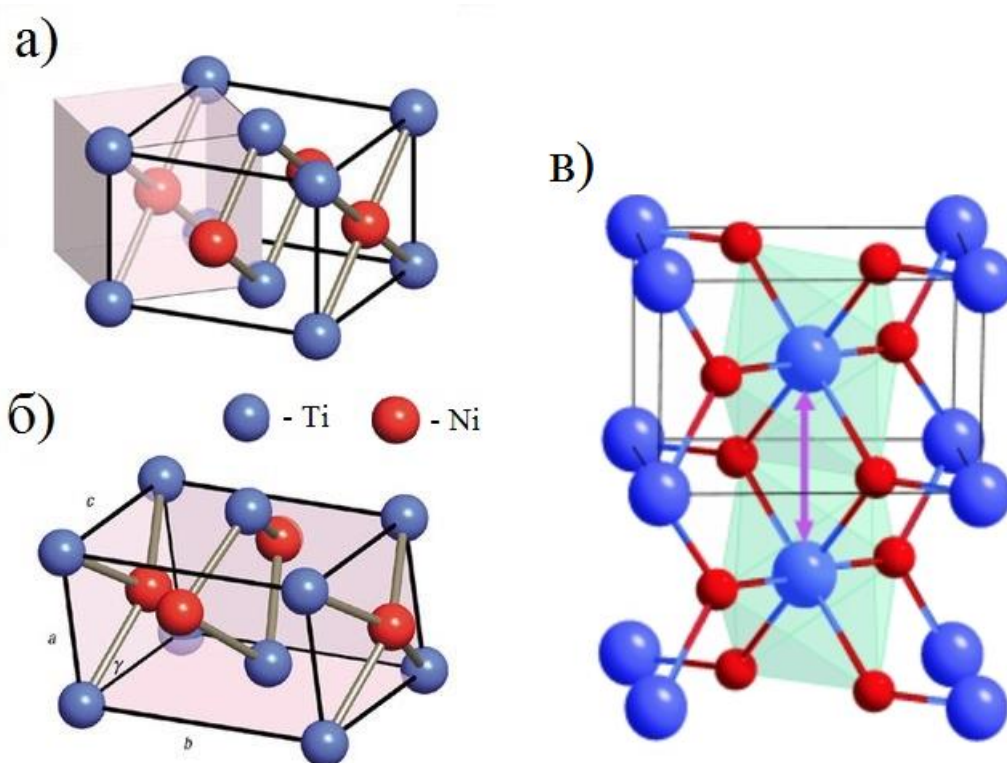


Рис.2 Элементарные ячейки кристаллических решеток высокотемпературной B2 фазы (а) низкотемпературной B19' (б) и R (в) фаз [5]

Возникновение кристаллов мартенсита сопровождается сдвиговой деформацией превращенной микрообласти. Стоит отметить, что кристаллы мартенсита имеют несколько эквивалентных ориентаций и при отсутствии внешних напряжений мартенситные пластины, которые образуются при прямом превращении, не имеют преимущественной ориентации. Таким образом, локальные сдвиговые деформации в среднем по объему компенсируют друг друга, и в образце не появляется макроскопической деформации. В случае наличия в материале ориентированных напряжений мартенситные пластины приобретают преимущественную ориентировку, и локальные сдвиговые деформации приводят к макроскопическому изменению формы образца [1,3]. Поскольку мартенситные превращения сопровождаются сдвиговыми деформациями, сплавы с памятью формы обладают необычными свойствами, такими как восстановление неупругих деформаций при нагревании.

1.2 Эффекты памяти формы в сплаве TiNi

Сплав TiNi обладает необычными функциональными свойствами, которые называют эффектами памяти формы. К этим свойствам относят эффект памяти формы (способность восстанавливать неупругую деформацию при нагреве), эффект обратимой памяти формы (способность обратимо менять деформацию при термоциклировании), эффект пластичности превращения (способность накапливать деформации при охлаждении под нагрузкой) и другие [1-3]. Так как в данной работе основное внимание уделено эффектам пластичности превращения и памяти формы, опишем эти эффекты подробнее.

Эффект пластичности превращения – это способность сплава накапливать деформацию в процессе охлаждения под нагрузкой. Для реализации этого эффекта образец нагревают до температуры выше температуры A_k , чтобы перевести материал в аустенитное состояние. После этого к материалу прикладывают нагрузку и охлаждают до температуры ниже температуры M_k . В процессе охлаждения под нагрузкой в сплаве преимущественно зарождаются кристаллы, сонаправленные с действующей нагрузкой, что приводит к появлению макроскопической деформации (Рис. 3) [1].

Эффект памяти формы – это способность сплава восстанавливать значительные неупругие деформации при нагреве. Для реализации этого эффекта образец предварительно деформируют в мартенситном состоянии, после чего нагревают до температуры выше температуры A_k . В процессе деформирования в материале происходит переориентация кристаллов мартенсита в направлении действия нагрузки, что сопровождается появлением деформации. При последующем нагревании мартенситные пластины переходят в кубическую аустенитную фазу, что приводит к полному или частичному восстановлению макроскопической деформации (Рис. 3).

В условиях охлаждения и нагревания сплава с памятью формы под нагрузкой при охлаждении реализуется эффект пластичности превращения и происходит накопление деформации. При последующем нагревании до

температуры выше A_K реализуется эффект памяти формы, и деформация восстанавливается. Величины эффектов пластичности превращения ($\varepsilon^{ПП}$) и памяти формы ($\varepsilon^{ПФ}$) определяют как показано на рисунке 3. Стоит отметить, что при нагревании деформация может восстановиться полностью или частично. Если деформация восстановилась полностью, это означает, что в процессе охлаждения под нагрузкой накапливалась только обратимая деформация, связанная с мартенситным превращением. Если деформация восстановилась частично, то это значит, что в процессе охлаждения наряду с образованием кристаллов мартенситной фазы происходило пластическое деформирование образца. В этом случае кривая $\varepsilon(T)$ незамкнута, и можно определить деформацию невозврата $\varepsilon_{нд}$ как разность между деформациями в аустенитном состоянии до и после термоцикла (рис. 3) [1,2].

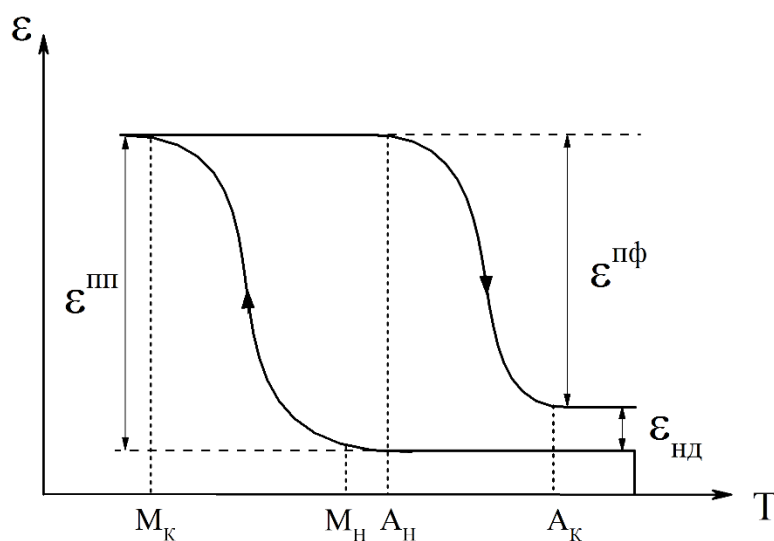


Рис. 3 Зависимость деформации от температуры при реализации эффектов пластичности превращения и памяти формы

Благодаря необычным свойствам, сплавы с эффектом памяти формы широко используются в различных отраслях техники и медицины, например, из них изготавливают втулки для соединения труб гидравлической системы, пожарные сигнализации, скобы для фиксации кости и т.д. [1,3]. Одним из основных применений сплавов с памятью формы являются термомеханические приводы многократного действия [1,3]. В данных

устройствах элементы из сплавов с памятью формы работают в режиме повторяющихся теплосмен через температурные интервалы мартенситных переходов. Одним из недостатков этих приводов является большой рабочий температурный интервал: нагревание и охлаждение устройства в широком диапазоне температур не всегда возможно в реальных приложениях. Для уменьшения рабочего интервала температур устройства необходимо уменьшить температурный интервал, в котором проявляются эффекты памяти формы, что может быть реализовано в случае протекания мартенситных превращений в условиях выдержки при постоянной температуре.

1.3 Изотермическое мартенситное превращение в сплавах с памятью формы

К настоящему времени существует ряд работ, в которых показано, что в некоторых сплавах с памятью формы объемная доля мартенситной фазы может увеличиваться при изотермической выдержке [6-11]. В работе [9] показано, что сплавы с эффектом памяти формы, в которых наблюдали изотермическое мартенситное превращение, содержат большую концентрацию точечных дефектов. В то же время, результаты, полученные в работе [12], показали, что в равновесном сплаве TiNi реализуются атермические мартенситные превращения, которые возможны только при изменении температуры и не зависят от времени. Таким образом, можно сделать вывод, что в сплавах с большой концентрацией точечных дефектов могут быть реализованы изотермические мартенситные превращения. Большую концентрацию точечных дефектов можно достичь в заникеленном сплаве TiNi, для этого сплав нагревают выше температуры 950°C, чтобы получить твердый раствор, в котором отсутствуют частицы вторичных фаз Ti₃Ni₄, после чего закачивают в воде для фиксации структурного состояния. При такой термообработке избыточные атомы Ni занимают места Ti и таким образом играют роль дефектов замещения. В работах [6-11] было показано, что в заникеленных сплавах TiNi мартенситные превращения могут быть реализованы в условиях выдержки при постоянной температуре.

В работах [8, 9] изотермические мартенситные превращения в TiNi были исследованы методом измерения электросопротивления. Образец охлаждали и нагревали в полном температурном интервале мартенситных превращений с промежуточными выдержками при температурах вблизи M_n и A_n (рис. 4). При изотермической выдержке при температурах как внутри интервала температур прямого мартенситного превращения [9], так и вне его [8] наблюдали уменьшение электросопротивления, на основании чего делали вывод о том, что в сплаве протекает изотермическое мартенситное превращение. В условиях изотермической выдержки при температурах внутри интервала

обратного превращения изменения электросопротивления не наблюдали. Авторы этих работ предполагают, что изотермические мартенситные превращения являются термоактивируемым процессом: увеличение объемной доли мартенситной фазы в условиях изотермической выдержки происходит за счет термических флуктуаций [8] или термически активируемого движения межфазных границ [9].

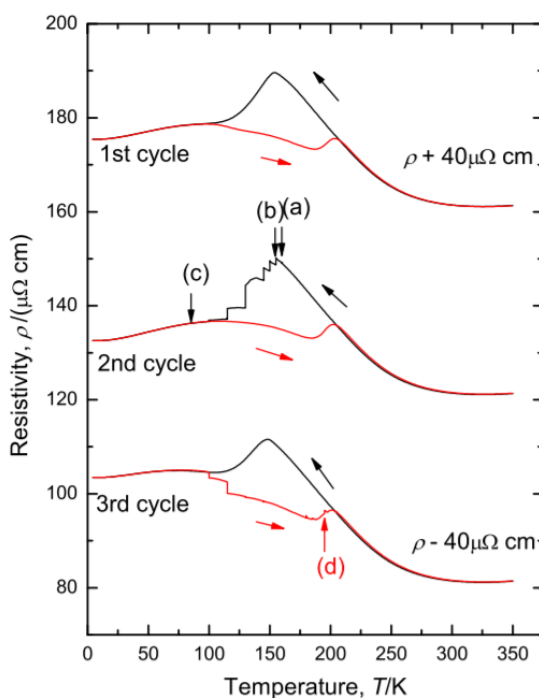


Рис.4 Изменения электросопротивления при охлаждении и нагревании с промежуточными выдержками при постоянной температуре сплава Ti-51.2at%Ni. [8]

Кроме изотермической кинетики мартенситных превращений в работе [9] исследовали какие виды переходов могут быть реализованы в изотермических условиях (рис.5). Обнаружено, что прямые мартенситные превращения $R \rightarrow B19'$, $B2 \rightarrow B19'$, $B19 \rightarrow B19'$ ($B19$ – орторомбическая мартенситная фаза) и обратные мартенситные превращения $B19' \rightarrow R$, $B19' \rightarrow B19$ могут быть реализованы в условиях выдержки при постоянной температуре. В то время, как $B2 \leftrightarrow R$ превращение реализуется только атермически.

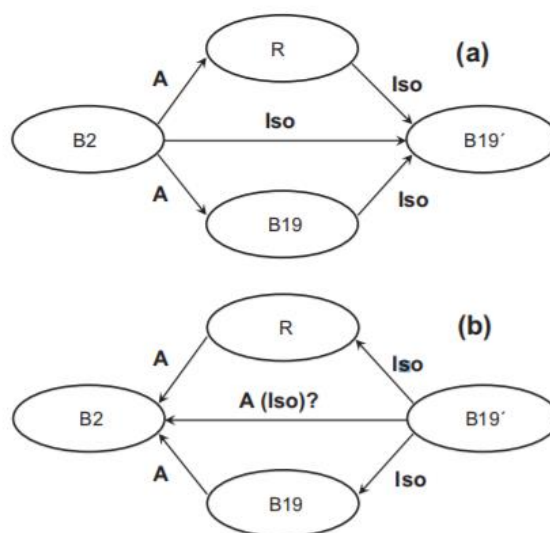


Рис. 5 Схематическое представление атермического (A) и изотермического (Iso) переходов для прямых (а) и обратных (б) мартенситных превращений между фазами B2 и B19' в сплавах TiNi [9]

В работе [10] исследовали изотермические мартенситные превращения в монокристалле Ti-51ат.%Ni методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (рис.6). Прямой мартенситный переход наблюдали в условиях выдержки при постоянной температуре как внутри, так и снаружи температурного интервала прямого превращения. Обратного перехода в условиях выдержки при постоянной температуре не наблюдали. Объемную долю изотермически образованного мартенсита определяли как величину, пропорциональную теплоте, которая выделяется при нагревании образца. Было установлено, что с увеличением длительности выдержки увеличивается теплота, поглощенная при обратном переходе, следовательно, увеличивается доля мартенситной фазы, образованной во время выдержки. В работе [10] также было показано, что уменьшение температуры выдержки приводит к увеличению доли изотермически образованного мартенсита (рис. 6с). Природу изотермических мартенситных превращений в данном исследовании связывают со структурными изменениями в предмартенситной области температур. Известно, что в предмартенситном температурном интервале происходит искажение кристаллической решетки (образование деформационных нанодоменов) [3], и согласно [10] выдержка при постоянной

температуре приводит к тому, что искажения увеличиваются и в материале начинают появляться кристаллы мартенситной фазы.

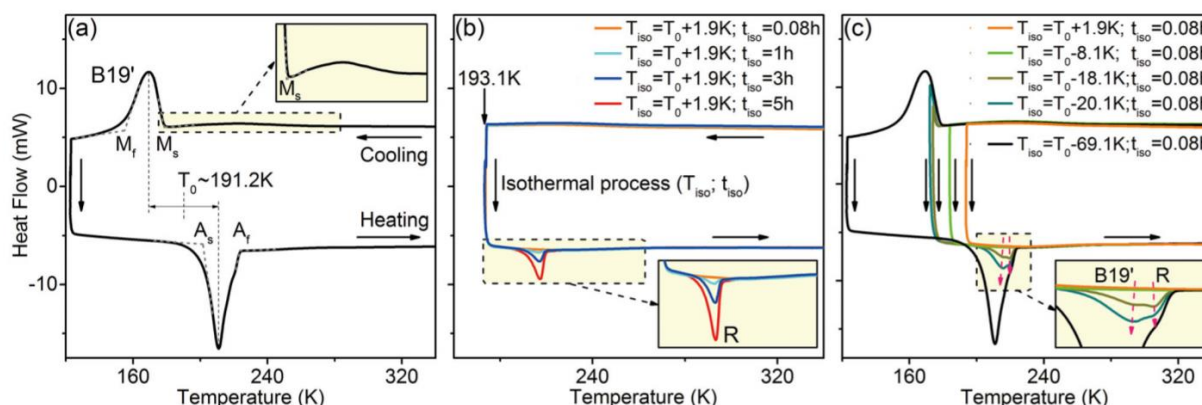


Рис.6 Калориметрические кривые, полученные при термоциклировании сплава TiNi в полном интервале мартенситных превращений (a), с промежуточными выдержками различной длительности (b) и с промежуточными выдержками при разных температурах (c) [10]

Не смотря на большой объем экспериментальных данных, природа изотермического мартенситного перехода до конца не исследована. Для понимания кинетики изотермических мартенситных превращений необходимо изучить изменение доли превращенного материала со временем для различных температур выдержки. По данным [8, 9] такие зависимости получить не представляется возможным, поскольку изотермическое превращение регистрировали при изменении электросопротивления. Изменение данной физической величины может быть связано со многими факторами (изменение дефектной структуры, фазовые переходы, процессы релаксации и т.д.), поэтому методика электросопротивления не позволяет получить точную оценку количества материала, изотермически перешедшего в новую фазу. Как показано в работах [10, 11], изменение доли мартенситной фазы при изотермическом переходе может быть измерено с использованием метода ДСК, однако в этих работах основное внимание было уделено разработке методики измерения изотермически образованного мартенсита, а не изучению кинетики этого перехода.

Реализация атермических мартенситных переходов в сплавах на основе TiNi под нагрузкой сопровождается проявлением эффектов памяти формы,

поэтому можно ожидать, что при изотермическом переходе также должны наблюдаться деформационные эффекты. Возможность реализации функциональных свойств сплавов с памятью формы позволит значительно расширить область применения этих материалов и решить ряд технологических задач. В частности, в термомеханических приводах многократного действия фиксированную деформацию можно будет достичь путем уменьшения интервала рабочих температур за счёт изотермической выдержки. Однако к настоящему моменту не существует работ, в которых изучали изменение деформации при изотермической выдержке сплава с памятью формы. В связи с этим, важными задачами является изучение кинетики мартенситных превращений и функциональных свойств в сплаве TiNi в условиях выдержки при постоянной температуре.

Глава 2. Цели и методики исследования

2.1. Цели исследования

Анализ литературы показал, что в сплавах с памятью формы на основе TiNi может наблюдаться изотермическое прямое мартенситное превращение, при котором доля мартенситной фазы увеличивается при выдержке при постоянной температуре как внутри, так и вне температурного интервала атермического прямого мартенситного перехода [6-11]. Это открывает широкие перспективы для использования силовых элементов из сплава TiNi с памятью формы в приводах многократного действия в ограниченном интервале температур. Однако для этого необходимо изучить кинетику изотермического перехода, изменение деформации и других функциональных свойств при изотермической выдержке. Подобные исследования до настоящего момента не были проведены.

В связи со сказанным, целью работы явилось изучение кинетики изотермического перехода в сплаве $Ti_{49}Ni_{51}$ и исследование изменения функциональных свойств при изотермическом переходе. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Изучить изменение объемной доли мартенситной фазы при выдержке при различных постоянных температурах вне и внутри температурного интервала атермического прямого мартенситного перехода.

2. Разработать методику изучения изменения деформации при изотермическом переходе.

3. Изучить изменение деформации в процессе выдержки при различных температурах вне и внутри температурного интервала атермического прямого мартенситного перехода.

2.2 Объекты и методики исследования

В качестве объекта исследования был выбран сплав Ti-51ат.%Ni (МАТЕК-СПФ), подвергнутый отжигу при температуре 950°C в течение 15 минут с последующей закалкой в воде. Мартенситные превращения изучали методом ДСК при охлаждении и нагревании в температурном интервале 40°C ÷ -90°C со скоростью 10 °C/мин на установке “METTLER TOLEDO 822e”. По полученным калориметрическим кривым (рис. 7а) определяли последовательность и параметры мартенситных превращений. При охлаждении наблюдали пик выделения тепла, который соответствует прямому мартенситному переходу B2→B19', при нагревании образца регистрировали пик поглощения тепла, соответствующий обратному превращению B19'→B2. Температуры переходов были определены методом секущих и составили M_н= -58°C, M_к = -74°C для прямого перехода B2→B19' и A_н= -30°C, A_к = -16°C для обратного перехода B19'→B2.

Для изучения кинетики изотермических мартенситных превращений был использован образец длиной 5 мм, диаметром d=1,50 мм и массой m=27,0 мг. Влияние температуры и длительности выдержки на изменение объемной доли мартенситной фазы определяли с помощью ДСК по методике, представленной в работе [10]: на первом этапе образец охлаждали от 20°C до температуры T* = M_н + ΔT (ΔT меняли в диапазоне от -10°C до 6°C), и нагревали до температуры выше A_к (рис. 7б). На втором этапе образец охлаждали от температуры 20°C до T*, выдерживали при данной температуре в течение времени t (t меняли от 0,2 до 140 минут) и нагревали до температуры выше A_к (рис. 7в). По полученным калориметрическим кривым оценивали долю изотермически превращенного мартенсита, используя формулу:

$$\Phi = \frac{E - E_0}{E_a} \cdot 100\%,$$

где E_a - теплота, поглощенная в процессе обратного превращения при охлаждении в полном интервале температур (рис. 7а); E₀ теплота,

поглощённая при обратном переходе после охлаждения в температурном интервале $A_K \div T^*$ (рис.7б); E – теплота, поглощенная при нагревании после изотермической выдержки (рис. 11в). Теплоту превращения определяли как площадь под пиком на калориметрической кривой.

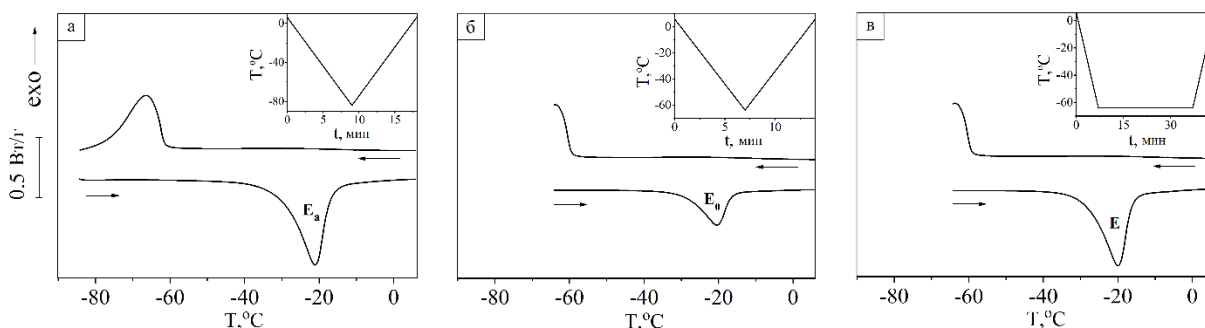


Рис. 7 Калориметрические кривые полученные при охлаждении и нагревании сплава TiNi в полном интервале мартенситных превращений (а), в интервале температур $A_K \div T^*$ (б) и в интервале температур $A_K \div T^*$ с промежуточной изотермической выдержкой (в)

Для изучения механических и функциональных свойств в условиях выдержки при постоянной температуре использовали образцы диаметром $d=1,50$ мм и длиной рабочей части $l_0=51,5$ мм. Для проведения экспериментов была разработана новая методика для изучения изменения деформации при изотермической выдержке в режиме растяжения на испытательной машине Shimadzu 50 AG, оснащенной криотермокамерой и видеоэкстензометром. На первом этапе образец нагружали на 50 МПа в высокотемпературном состоянии при температуре 25°C , после этого охлаждали и нагревали в полном температурном интервале мартенситных превращений от 25°C до -80°C . По полученным данным определяли температуры, при которых происходило изменение деформации ($M_H^\sigma, M_K^\sigma, A_H^\sigma, A_K^\sigma$), а также величину эффекта пластичности превращения. На втором этапе образец нагружали на 50 МПа в высокотемпературном состоянии при температуре 25°C , охлаждали до температуры выдержки T^* ($-69^\circ\text{C} < T^* < 3^\circ\text{C}$) и сразу же нагревали до температуры выше A_K^σ . На третьей стадии образец нагружали на 50 МПа в высокотемпературном состоянии при температуре 25°C , охлаждали до

температуры выдержки T^* , выдерживали в течение 60 мин и нагревали до температуры выше A_K^σ (рис. 8).

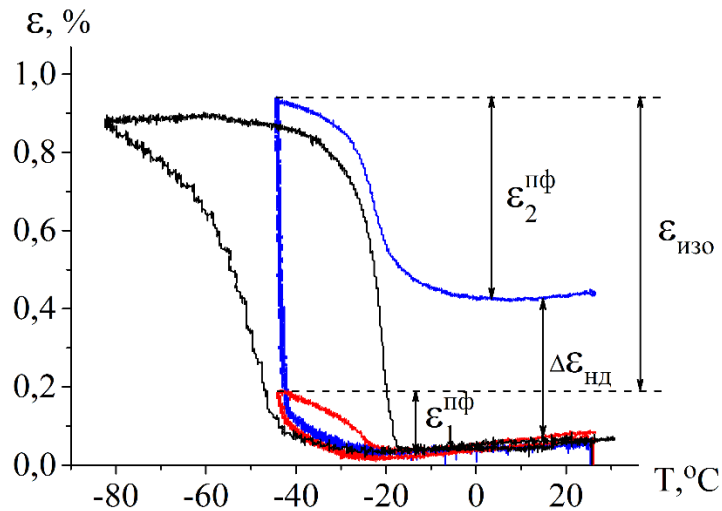


Рис. 8 Зависимости деформации от температуры полученные при охлаждении и нагревании образцов полно интервале температур (черная кривая), в интервале температур $A_K^\sigma \div T^*$ (красная кривая) и в интервале температур $A_K^\sigma \div T^*$ с промежуточной изотермической выдержкой (синяя кривая). $\varepsilon_1^{ПФ}, \varepsilon_2^{ПФ}$ – величины эффекта памяти формы в экспериментах без и с выдержкой соответственно, $\varepsilon_{изо}$ – деформация накопленная в процессе выдержки, $\Delta\varepsilon_{нд}$ – изменение деформации недовозврата после выдержки

По полученным данным для различных температур выдержки определяли следующие величины (рис. 8): эффект памяти формы ($\varepsilon_1^{ПФ}$) при нагревании после охлаждения в интервале температур $A_K^\sigma \div T^*$, эффект памяти формы после изотермической выдержки ($\varepsilon_2^{ПФ}$), изотермически накопленную деформацию ($\varepsilon_{изо}$) и деформацию недовозврата ($\Delta\varepsilon_{нд}$). Изменение величины эффекта памяти формы после выдержки связывали с мартенситным превращением, происходящим во время выдержки, и вычисляли по формуле:

$$\Delta\varepsilon^{ПФ} = \varepsilon_2^{ПФ} - \varepsilon_1^{ПФ}$$

Глава 3. Результаты экспериментальных исследований

3.1 Изменение мартенситной фазы в условиях изотермической выдержки

На рисунке 9 представлены калориметрические кривые, полученные при охлаждении и нагревании образца с промежуточными выдержками при температурах $M_n+5^\circ\text{C}$ (а) и $M_n-6^\circ\text{C}$ (б). Видно, что при охлаждении до температуры $M_n+5^\circ\text{C}$ на калориметрических кривых нет пиков выделения тепла (рис. 9а). Это указывает на то, что при охлаждении прямое мартенситное превращение не происходит. Если образец после охлаждения до температуры $M_n+5^\circ\text{C}$ сразу нагреть, то при нагревании также не обнаружено никаких пиков поглощения тепла, что указывает на отсутствие обратного перехода. Если после охлаждения до температуры $M_n+5^\circ\text{C}$ сплав выдержать при этой температуре некоторое время, например, 5 мин, то при последующем нагревании на калориметрической кривой наблюдают пик поглощения тепла, что свидетельствует о реализации обратного перехода из мартенситной фазы в аустенитную. Если при охлаждении мартенситная фаза не образуется, а при нагревании после выдержки обнаружено обратное превращение из мартенсита в аустенит, то это означает, что мартенситная фаза появляется в процессе изотермической выдержки при температуре $M_n+5^\circ\text{C}$.

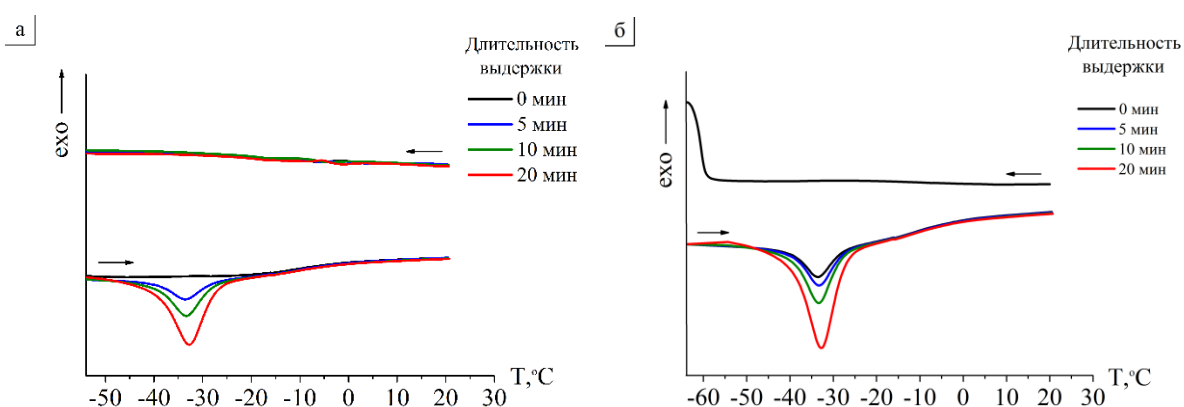


Рис. 9 Калориметрические кривые, полученные при охлаждении и нагревании образца с промежуточными выдержками при температурах $M_n+5^\circ\text{C}$ (а) и $M_n-6^\circ\text{C}$ (б) в течение разного времени

Выделение тепла при охлаждении до температуры $M_n-6^\circ\text{C}$ на калориметрических кривых (рис. 9б) указывает, что в материале протекает прямое атермическое $B2 \rightarrow B19'$ превращение. Если образец после охлаждения до температуры $M_n-6^\circ\text{C}$ сразу нагреть, то при нагревании регистрируют пик поглощения тепла, соответствующий обратному превращению $B19' \rightarrow B2$. Это означает, что теплота, поглощенная при нагревании, соответствует превращению из образованной при охлаждении мартенситной фазы в аустенитную. Если после охлаждения до температуры $M_n-6^\circ\text{C}$ сплав выдержать при этой температуре некоторое время, то при последующем нагревании на калориметрической кривой наблюдают пик поглощения тепла, интенсивность которого больше, чем интенсивность пика, регистрируемого при нагревании без изотермической выдержки. На основании этого можно сделать вывод, что мартенситная фаза появляется в процессе изотермической выдержки при температуре $M_n-6^\circ\text{C}$.

Чем больше длительность выдержки, тем больше интенсивность пика при нагревании, а, следовательно, тем большая доля сплава испытывает обратный переход. Таким образом, можно сделать вывод, что при изотермической выдержке сплава Ti-51ат.%Ni имеет место прямой переход при температурах как превышающих температуру M_n , так и лежащих внутри температурного интервала прямого перехода. При этом увеличение длительности выдержки приводит к увеличению объемной доли изотермически образованной мартенситной фазы.

Данные, полученные методом ДСК использовали для вычисления доли мартенсита Φ , образовавшегося в процессе изотермической выдержки, и на рисунке 10 представлены зависимости этой величины от длительности выдержки при температурах $T^* > M_n$. Видно, что с увеличением длительности выдержки доля мартенсита сначала монотонно возрастает и, начиная с некоторого момента, остается постоянной. По мере удаления температуры выдержки от M_n (увеличение T^*) уменьшается угол наклона кривой $\Phi(t)$, и можно заключить, что при увеличении ΔT уменьшается скорость появления

мартенсита при изотермической выдержке. Чем больше отстоит температура выдержки от температуры M_H , тем больше времени необходимо, чтобы объемная доля мартенсита достигла своего максимального значения. Например, при температуре выдержки равной $M_H+4^\circ\text{C}$ необходимо 90 минут для достижения максимального значения объемной доли мартенсита, а при температуре выдержки равной $M_H - 30$ минут.

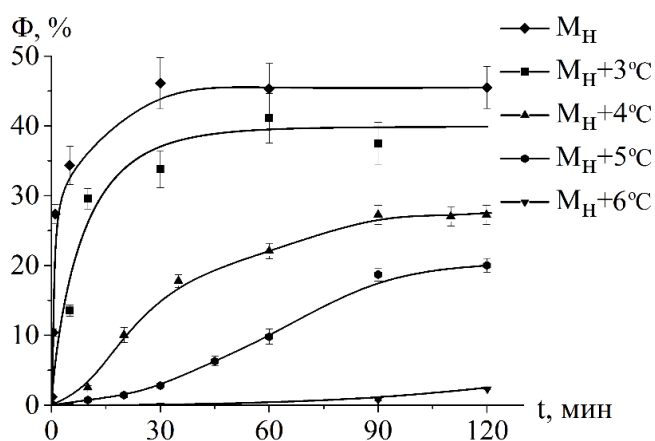


Рис. 10 Зависимости доли изотермически превращенного мартенсита от длительности выдержки при температурах больших M_H

На рисунке 11 представлены зависимости доли изотермически превращенного мартенсита от длительности выдержки при температурах меньших M_H . Видно, что как при выдержке при температурах больших M_H , выдержка при температурах ниже M_H приводит к увеличению Φ со временем до насыщения. Стоит отметить, что при температурах выдержки меньших M_H насыщение было достигнуто за меньшее время, нежели для температур выдержки больших M_H . Кроме того на рисунке 11 видно, что скорость изменения мартенситной доли при изотермической выдержке большая и не зависит от температуры выдержки: практически для всех температур выдержки в течение 1 минуты накапливается 10% объемной доли мартенсита. Это связано с тем, что при температурах ниже M_H , в образце присутствует мартенсит, который был образован атермически при охлаждении, и во время изотермической выдержки изменение фазы происходит преимущественно за счет роста уже имеющихся в материале кристаллов мартенсита, что

значительно увеличивает скорость процесса. Тогда как, в процессе изотермической выдержки при температурах выше M_H доля мартенситной фазы растет за счет появления и роста кристаллов мартенсита и скорость этого процесса тем меньше, чем выше температура T^* относительно температуры M_H .

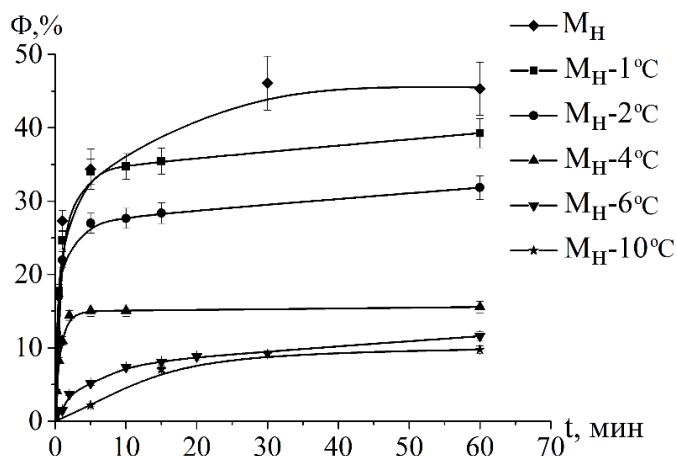


Рис. 11 Зависимости доли изотермически превращенного мартенсита от длительности выдержки при температурах меньших M_H

Согласно термодинамическому условию прямой мартенситный переход возможен только при $\Delta G^{A \rightarrow M} \geq E_{\text{дис}} + E_{\text{упр}}^{A \rightarrow M}$. При этом величина $\Delta G^{A \rightarrow M}$ зависит только от температуры, а $E_{\text{дис}}$ постоянна для сплава с определенным химическим составом и термообработкой. Следовательно изотермическое превращение возможно только в случае, когда величина $E_{\text{упр}}^{A \rightarrow M}$ меняется со временем. Известно, что в сплаве Ti-51ат.%Ni в предмартенситной области температур образуются деформационные нанодомены [3], поэтому изменение величины $E_{\text{упр}}^{A \rightarrow M}$ может быть связано, с процессами, происходящими в этих нанодоменах во время изотермической выдержки.

По полученным кривым (рис. 10, 11) были определены значения объемной доли мартенсита в фиксированный момент времени для различных температур выдержки и были построены зависимости объемной доли изотермически образованного мартенсита от температуры выдержки (рис. 12).

Видно, что изменение объемной доли мартенсита, образованной за фиксированный промежуток времени, от температуры выдержки нелинейно: монотонно возрастает с увеличением ΔT до 0, после чего монотонно убывает, вне зависимости от длительности выдержки. Максимальная доля сплава, которая перешла в мартенситную фазу, составила 45 % и была достигнута в случае выдержки при температуре M_n .

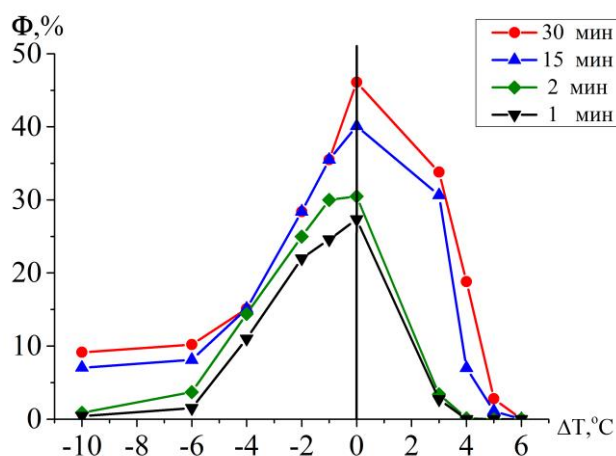


Рис. 12 Зависимости доли изотермически превращенного мартенсита от температуры выдержки, полученные для разных длительностей выдержки

Таким образом было обнаружено, что в сплаве Ti-51ат.%Ni мартенситные превращения реализуются в условиях изотермической выдержки при температурах как ниже, так и выше M_n . Для всех температур выдержки доля мартенситной фазы со временем возрастает до насыщения, величина которого зависит от температуры выдержки. Максимальную долю изотермически превращенного мартенсита наблюдали при температуре выдержки равной M_n и эта величина уменьшалась при увеличении $|\Delta T|$. Изменение доли мартенсита при температурах выдержки больших и меньших M_n происходит за счет разных процессов: роста имеющихся кристаллов мартенсита в случае температур выдержки ниже M_n и появления и роста кристаллов мартенсита в случае температур выше M_n .

3.2 Изменение деформации в условиях изотермической выдержки

На рисунке 13 представлены зависимости деформации от температуры, полученные при охлаждении и нагревании образца со скоростями $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ (а) и $1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ (б) в полном интервале температур мартенситных превращений при растягивающем усилии 50 МПа. При охлаждении наблюдали накопление деформации в интервале температур $-25^{\circ}\text{C} \div -75^{\circ}\text{C}$, а при последующем нагревании происходило восстановление деформации в интервале от 40°C до -17°C (рис 13а). Стоит отметить, что в случае охлаждения и нагревания со скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в образце происходит полное восстановление деформации при нагревании, в то время как при медленном изменении температуры (со скоростью $1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) в образце наблюдали значительную остаточную деформацию после нагревания. Кроме того, в случае охлаждения и нагревания с малой скоростью накопленная деформация в несколько раз больше, чем в случае охлаждения и нагревания с большой скоростью (рис 13). Таким образом, в зависимости от скорости изменения температуры при охлаждении и нагревании сплава Ti-51ат. %Ni под нагрузкой наблюдали различное изменение деформации. Такое аномальное изменение деформации, зависящее от скорости охлаждения и нагревания, не было обнаружено в равновесных сплавах [12], поэтому можно предположить, что этот эффект обусловлен тем, что в исследуемом сплаве реализуется изотермический переход.

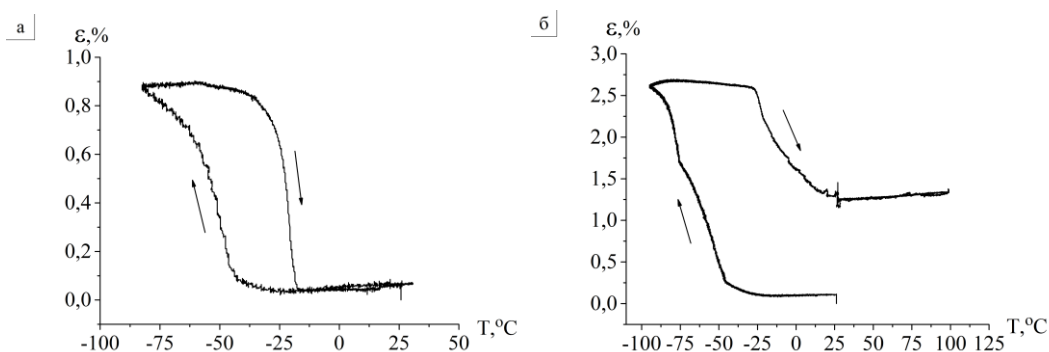


Рис. 13 Изменение деформации от температуры при охлаждении и нагревании в полном интервале температур мартенситных превращений со скоростями $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ (а) и $1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ (б)

По полученной зависимости $\varepsilon(T)$ методом секущих были определены температуры мартенситных превращений, реализующихся под нагрузкой: $M_H^\sigma = -44^\circ\text{C}$, $M_K^\sigma = -75^\circ\text{C}$, $A_H^\sigma = -26^\circ\text{C}$, $A_K^\sigma = -18^\circ\text{C}$. На основании этих данных выбрали температуры, при которых изучали изменение деформации в изотермических условиях. Эти температуры выбирали так, что они находились внутри и снаружи интервала прямого превращения, реализуемого под нагрузкой. На рисунке 14 представлено изменения деформации с температурой при охлаждении образца до температуры $T^* = 3^\circ\text{C}$, изотермической выдержки в течение 60 минут и последующего нагрева. Видно, что кривые охлаждения и нагревания совпадают, следовательно, в процессе выдержки деформация практически не меняется.

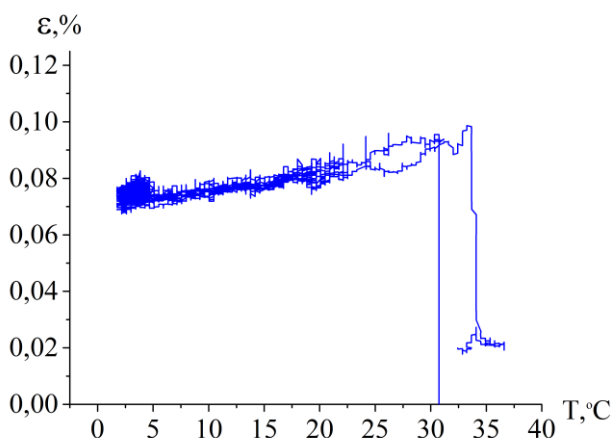


Рис. 14 Изменение деформации при охлаждении и нагревании с промежуточной выдержкой при температуре 3°C

На рисунке 15 представлено изменение деформации с температурой при охлаждении и нагревании образца без и с промежуточной выдержкой при температуре $T^* = -44^\circ\text{C}$. В случае охлаждения и нагревания без выдержки наблюдали накопление деформации при охлаждении и ее полный возврат при нагревании. Если образец после охлаждения выдерживали при постоянной температуре, то наблюдали дополнительное накопление деформации во время изотермической выдержки, при этом в процессе последующего нагревания накопленная деформация восстанавливалась не полностью. Тем не менее величина эффекта памяти формы в случае охлаждения и нагревания с

промежуточной выдержкой существенно больше, чем эта величина в эксперименте без выдержки, на основании этого можно сделать вывод, что в сплаве Ti-51ат.%Ni происходит накопление деформации в изотермических условиях, за счет изотермического мартенситного превращения. Наличие недовозврата свидетельствует о накоплении пластической деформации в процессе выдержки при постоянной температуре. Аналогичные кривые были получены из экспериментов, в которых наблюдали накопление деформации в процессе выдержки ($-69^{\circ}\text{C} < T^* < -29^{\circ}\text{C}$). В экспериментах, в которых температуру выдержки выбирали в интервале от -29°C до 3°C , не наблюдали изменение деформации в процессе изотермической выдержки.

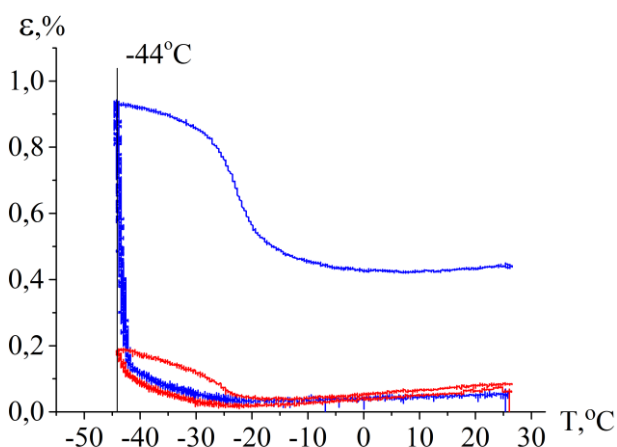


Рис. 15 Изменение деформации при охлаждении и нагревании в интервале температур $-44^{\circ}\text{C} \div 25^{\circ}\text{C}$ без выдержки (красная кривая) и с промежуточной выдержкой (синяя кривая)

Изменение деформации со временем в процессе изотермической выдержки при различных температурах представлено на рисунке 16. При температуре выдержки T^* от -29°C до 3°C (вне интервала прямого превращения) деформация не меняется со временем. При температуре выдержки -37°C , которая выше температуры начала прямого превращения, деформация возрастает до $0,1\%$ за 60 минут. При выдержке внутри интервала прямого превращения наблюдали двухстадийное увеличение деформации. При температуре выдержки, равной -69°C ($T^* = M_{\text{H}}^{\sigma} - 25^{\circ}\text{C}$) величина $\epsilon_{\text{изо}}$ увеличивалась одностадийно до насыщения, которое не было обнаружено при других температурах выдержки. Таким образом, полученные данные

показали, что в сплаве Ti-51ат.%Ni изотермическое накопление деформации в условиях выдержки при постоянной температуре происходит при температурах как больших, так меньших M_H^σ .

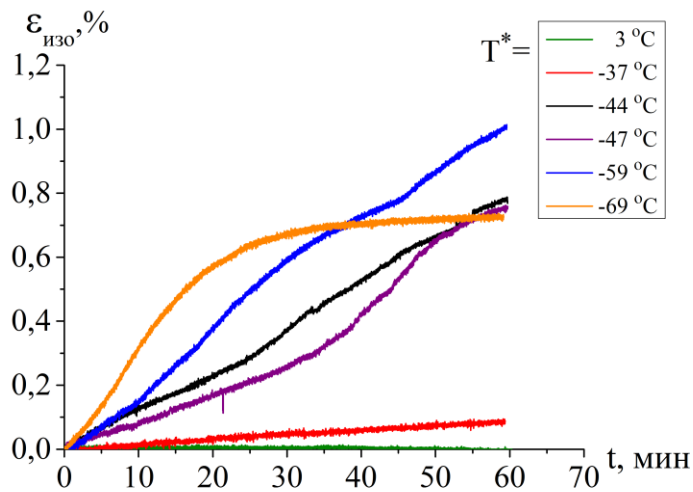


Рис. 16 Влияние времени выдержки на изотермически накопленную деформацию для различных температур выдержки

На рисунке 17 представлена зависимость деформации, появившейся в сплаве в течении 60 минут от температуры выдержки. Видно, что зависимость $\epsilon_{\text{изо}}(T^*)$ немонотонная: при температурах выдержки T^* меньших -52°C $\epsilon_{\text{изо}}$ возрастает с увеличением температуры, а при T^* больших -52°C монотонно убывает до нуля.

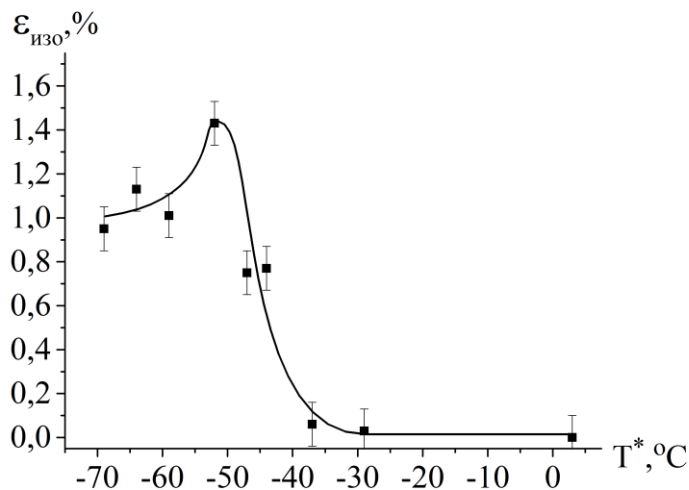


Рис. 17 Влияние температуры выдержки на величину деформации изотермически накопленной за 60 минут

Деформацию, обусловленную изотермическим мартенситным переходом определяли как $\Delta\varepsilon^{\text{ПФ}} = \varepsilon_2^{\text{ПФ}} - \varepsilon_1^{\text{ПФ}}$ ($\varepsilon_1^{\text{ПФ}}$ – величина эффекта памяти формы при нагревании после охлаждения, $\varepsilon_2^{\text{ПФ}}$ – величина эффекта памяти формы после изотермической выдержки) и на рисунке 18 представлена зависимость этой величины от температуры выдержки. Видно, что данная зависимость немонотонна и максимальное значение было достигнуто при температуре выдержки равной M_n^{σ} и составило 0,37%. Можно предположить, что увеличение обратимой деформации связано с реализацией изотермического перехода, а отсутствие дополнительной обратимой деформации при выдержке температурах меньших $-59\text{ }^{\circ}\text{C}$, говорит о том, что при этих температурах изотермическое превращение может не реализоваться или происходит образование неориентированного мартенсита, что не сопровождается появлением дополнительной обратимой деформации. Поскольку при охлаждении и нагревании в полном интервале температур величина обратимой деформации составляла 0,9% (рис. 13), то можно оценить, что 0,37 % обратимой деформации соответствует 40 % от полной обратимой деформации. Это хорошо согласуется с данными, полученными при изучении кинетики изотермического перехода и описанными в разделе 3.1, в котором было показано, что максимальная доля изотермически образованного мартенсита составляет 45 % и наблюдается при выдержке при температуре M_n .

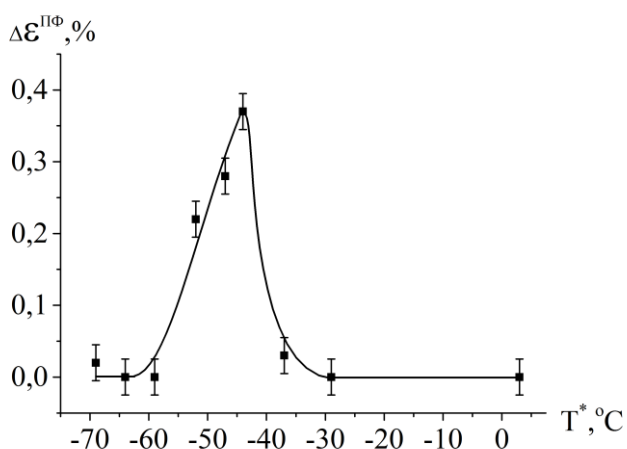


Рис. 18 Зависимость деформации, обусловленной изотермическим мартенситным превращением, от температуры выдержки

Как было отмечено ранее, в процессе выдержки при постоянной температуре накапливается не только обратимая, но и пластическая деформация, что приводит к наблюдению недовозврата на $\epsilon(T)$ кривой. Эту величину определяли как приращение остаточной деформации, обнаруженное после изотермической выдержки. Зависимость изменения необратимой деформации от температуры выдержки представлена на рисунке 19. Видно, что эта зависимость немонотонна и максимум наблюдается при температуре -52 °С. При температурах выдержки T^* меньших -52°С $\Delta\epsilon_{нд}$ незначительно убывает с 1,1% до 0,9 %, а при T^* больших -52°С величина пластической деформации убывает до нуля. Сопоставление данных, представленных на рисунках 18 и 19 показывает, что пластическая деформация появляется как при выдержке, которая сопровождается дополнительной обратимой деформацией за счет изотермического перехода ($-59^{\circ}\text{C} < T^* < -37^{\circ}\text{C}$), так и при температурах, при которых обратимая деформация не появляется ($T^* < -59^{\circ}\text{C}$) можно предположить, что в процессе изотермического мартенситного превращения в материале возникают локальные напряжения, превышающие локальный предел текучести, что и приводит к появлению пластической деформации, однако природу этого явления необходимо исследовать дополнительно.

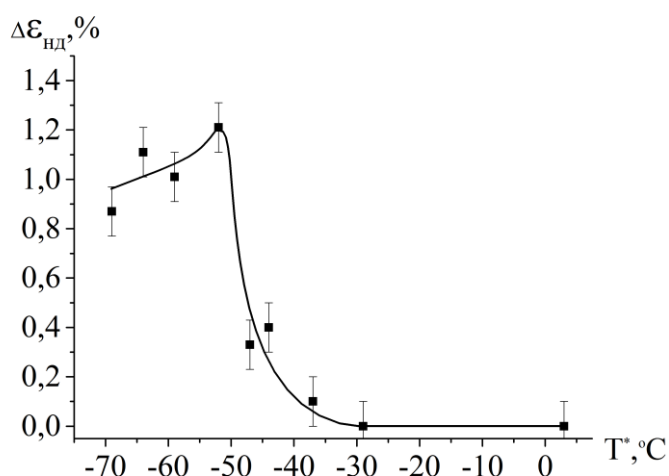


Рис. 19 Зависимость изменения остаточной деформации после выдержки от температуры выдержки

Таким образом, в сплаве Ti-51ат.%Ni происходит накопление деформации в условиях изотермической выдержки при температурах как ниже так и выше M_H^σ при растягивающем усилии 50 МПа. Для всех температур выдержки деформация возрастает со временем, при этом за 60 мин насыщение было достигнуто только при температуре -69°C . Максимальное значение деформации, накопленной в изотермических условиях в течение 60 минут, наблюдали при температуре выдержки равной -52°C и оно составило $\epsilon_{\text{изо}}=1,44\%$.

После изотермической выдержки наблюдали неполное восстановление деформации и увеличение величины эффекта памяти формы по сравнению с экспериментом без выдержки. Можно сделать вывод, что накопление деформации в процессе изотермической выдержки происходит за счет разных процессов: изотермического мартенситного превращения и микропластического деформирования. Деформация, обусловленная изотермическим мартенситным переходом, достигает максимального значения $\Delta\epsilon^{\text{ПФ}}=0,37\%$ при температуре выдержки равной M_H^σ и уменьшается по мере удаления температуры выдержки от M_H^σ - что хорошо согласуется с кинетикой изотермического мартенситного превращения. Деформация, обусловленная микропластическим деформированием, слабо меняется при температурах выдержки меньших -52°C и монотонно убывает к нулю с увеличением температуры выдержки.

Заключение

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. В закаленном сплаве $Ti_{49}Ni_{51}$ прямое $B2 \rightarrow B19'$ превращение реализуется в процессе выдержки при постоянной температуре, которая расположена как вне, так и внутри температурного интервала атермического прямого перехода.

2. Кинетика изотермического $B2 \rightarrow B19'$ превращения определяется положением температуры изотермической выдержки T^* относительно температуры начала атермического мартенситного перехода M_n . Различие в кинетике изотермического превращения обусловлено тем, что при $T^* > M_n$ мартенситная фаза появляется путем зарождения и роста мартенситных кристаллов в аустенитной фазе, а при $T^* < M_n$ помимо зарождения и роста новых кристаллов могут расти и кристаллы мартенсита, которые образовались атермически при охлаждении до температуры T^* .

3. Максимальная объемная доля изотермически превращенного мартенсита зависит от температуры выдержки немонотонно и достигает 45 % в процессе выдержки при температуре $T^* = M_n$.

4. Впервые показано, что изотермическая выдержка сплава $TiNi$ под напряжением при температурах вне и внутри температурного интервала мартенситного перехода сопровождается изменением деформации, частично обратимой при нагревании. Зависимость величины обратимой деформации от температуры выдержки немонотонна. Ее максимальное значение достигается при температуре выдержки $T^* = M_n^\sigma$ и составляет 40% от общего ресурса деформации при мартенситном превращении в $TiNi$ при прочих равных условиях. Величина необратимой изотермической деформации возрастает с уменьшением температуры выдержки до $T^* = M_n^\sigma - 8^\circ C$ и далее меняется незначительно.

Список использованной литературы

- [1] Пушин В.Г., Прокошкин С.Д., Валиев Р.З. и др. Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч.1. Структура, фазовые превращения и свойства. // Под ред. В.Г. Пушина. – Екатеринбург: Уро РАН, 2006. – 439 с.
- [2] Лихачев В. А., Кузьмин С. Л., Каменцева З. П. Эффект памяти формы. // Л.: Издательство Ленинградского университета, 1987. – 216 с.
- [3] Brailovski V., Prokoshkin S., Terriault P., Trochu F. Shape memory alloys: Fundamental, Modeling and Applications. // Montreal: ETS Publ., 2003. – 851 p.
- [4] Wollants P., Roos J. R., Dealey L. Thermally and stress induced thermoelastic martensitic transformations in the reference frame of equilibrium thermodynamics. // Progress in Materials Science, 37 (1993) 227-288
- [5] Huang X., Ackland G. J., Rabe K. M. Crystal structures and shape-memory behavior of NiTi.// Nature Materials, 2 (2003) 307–311
- [6] Fukuda T., Todai M., Kakeshita T. Isothermal martensitic transformation of the R-phase in a Ti–44Ni–6Fe at.% alloy.// Scripta Materialia, 69 (2013) 239–241
- [7] Kustov S., Golovin I., Corró M. L., Cesari E. Isothermal martensitic transformation in metamagnetic shape memory alloys.// Journal of Applied Physics 107 (2010) 053525
- [8] Fukuda T., Yoshida S., Kakeshita T. Isothermal nature of the B2-B19' martensitic transformation in a Ti-51.2Ni (at.%) alloy.// Scripta Materialia, 68 (2013) 984-987
- [9] Kustov S., Salas D., Cesari E., Santamarta R., Van Humbeeck J. Isothermal and athermal martensitic transformations in Ni-Ti shape memory alloys.// Acta Materialia, 60 (2012) 2578-2592
- [10] Ji Y., Wang D., Ding X., Otsuka K., Ren X. Origin of an Isothermal R-Martensite Formation in Ni-rich Ti-Ni Solid Solution: Crystallization of Strain Glass.// Physical Review Letters, 114 (2015) 055701

[11] Resnina N., Belyaev S., Shelyakov A. Isothermal B2 \rightarrow B19' martensitic transformation in Ti_{40.7}Hf_{9.5}Ni_{44.8}Cu₅ shape memory alloy.// Scripta Materialia, 112 (2016) 106-108

[12] Otsuka K., Ren X., Takeda T. Experimental test for a possible isothermal martensitic transformation in a Ti–Ni alloy.// Scripta Materialia, 35 (2001) 145-152