

АНАЛИЗ ФАКТОРОВ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ, ФОРМИРУЮЩЕЙСЯ ПРИ СТАРЕНИИ, И КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В НИКЕЛИДЕ ТИТАНА

Рыклина Е.П.

National University of Science and Technology "MISIS", 4 Leninsky prospect,
Moscow, 119049, Russian Federation
rykлина@tmo.misis.ru

Структурные изменения и фазовые превращения являются ключевым фактором, определяющим функциональные свойства сплавов с эффектом памяти формы (ЭПФ). Термообработка никелида титана с содержанием никеля выше эквивалентного сопровождается выделением избыточной фазы Ti_3Ni_4 ; этот процесс наиболее интенсивно протекает в интервале температур 400–450°C и оказывает выраженное влияние на стадийность мартенситных превращений и функциональные свойства. Старение в указанном температурном интервале оказывает дестабилизирующее воздействие на аустенит, что проявляется в радикальном обеднении матрицы никелем и приближением ее состава к стехиометрическому. Мартенситными превращениями управляют два конкурирующих процесса: изменение концентрации никеля в матрице, и искажения кристаллической решетки вокруг частиц фазы Ti_3Ni_4 , генерирующие внутренние напряжения. Особенности структурообразования при старении изучены достаточно полно. Анализ опубликованных данных позволяет выделить факторы, влияющие на микроструктуру фазы Ti_3Ni_4 (далее «микроструктура старения») и МП.

Характер выделения частиц фазы Ti_3Ni_4 в рекристаллизованной структуре никелида титана зависит от **температуры и времени старения** и может быть как гомогенным, так и гетерогенным. Гетерогенное распределение выделений фазы Ti_3Ni_4 впервые было обнаружено в работе [1] в 1994 г. при исследовании сплава $Ti_{49}Ni_{51}$ и несколько позже в работе [2]. В сплаве $Ti-51\text{ат.}\% Ni$ гомогенный характер распределения частиц сохраняется при непродолжительном отжиге 425°C, 2 ч и 500°C в течение 0,5–2 ч и сменяется на гетерогенный при увеличении времени отжига до 5 ч [3,4]: при этом частицы фазы Ti_3Ni_4 выделяются преимущественно у границ зерен, дислокациях, включениях оксидов. Аналогичные закономерности формирования микроструктуры старения, определяемые **плотностью распределения дефектов**, наблюдали в работе [5] после старения горячедеформированного сплава $Ti-50,5\text{ ат.}\%Ni$ при 400°C, а затем в рекристаллизованном сплаве $Ti-50,7\text{ ат.}\%Ni$ [6,7] в результате старения при 500°C (1 ч) в структуре с размером зерна 12 - 15 мк. Более продолжительная выдержка в течение 10 ч приводит к появлению выделений в теле зерна: при этом остаются довольно протяженные области свободные от частиц [6,7]. Эту особенность авторы объясняют повышенной концентрацией никеля у границ зерен в заэквивалентных сплавах, а также тем, что границы зерен являются энергетически выгодными зонами для выделения частиц с точки зрения уменьшения энергии на границе раздела фазы Ti_3Ni_4 и матрицы. Авторы полагают, что многостадийность мартенситных превращений может быть следствием обеднения матрицы никелем, а микроструктурная неоднородность в распределении частиц в объеме зерна может быть ответственна за многостадийность мартенситных превращений.

Влияние содержания никеля в составе сплава на микроструктуру выделений фазы Ti_3Ni_4 и МП исследовано в работе [8] в сплавах с содержанием никеля 50,6–51,4%. Установлено, что в сплаве $Ti-50,6\text{ ат.}\% Ni$ в результате старения при 500°C, 1 ч частицы фазы Ti_3Ni_4 выделяются только в приграничной зоне зерна. В сплаве с большим содержанием никеля (50,8–51,0 ат.%Ni) выявлено гетерогенное распределение фазы Ti_3Ni_4 во всем объеме зерна, при этом характер распределения выделений в этих сплавах различается. Установлено, что в сплавах с содержанием никеля 50,6 и 50,8 ат.% Ni длина (диаметр) частиц в центре зерна больше, чем в приграничных областях, но это различие отсутствует в сплаве с максимальным содержанием никеля 51,0 ат.%. По результатам проведенных исследований «*in situ*»

предложена убедительная трактовка МП в условиях их многостадийности, исходя из наличия в объеме зерна зон, отличающихся размером и характером распределения частиц. Эти исследования были продолжены в работе [9], при изучении 3D-размера, морфологии и распределения частиц в зерне сплава Ti–50,8 ат.%Ni с применением методики “slice-and-view”. В этой же работе [9] было обнаружено аномальное двухстадийное B2→R-превращение при исследовании сплавов с содержанием никеля 50,6 и 51,0 ат.%Ni с размером зерна от 6 до 22 мкм. Позже этот эффект был исследован в сплаве Ti–50,8 ат.%Ni с разным размером рекристаллизованного зерна B2-аустенита [10–12] после старения при 250°C, 24 ч. Авторы полагают, что первое B2→R-превращение начинается в приграничных зонах зерна с наиболее мелкодисперсными частицами с высокой плотностью распределения, а второе идет при более низких температурах в центральной зоне зерна. Было установлено, что с измельчением зерна доля первого B2→R-превращения увеличивается; в то же время объемная доля второго B2→R-превращения уменьшается. На основании анализа результатов ДСК авторы предполагают, что размер зерна может влиять на микроструктуру, формирующуюся в процессе старения, и это влияние должно заключаться в уменьшении объемной доли центра зерна с более крупными частицами и низкой плотностью распределения и одновременном увеличении доли приграничных областей с мелкодисперсными частицами и высокой плотностью распределения. При этом плотность (концентрация) частиц в приграничных объемах и в центре зерна не должна зависеть от размера зерна. Однако эта гипотеза не подкреплена исследованиями микроструктуры.

Влияние исходной зеренной структуры, полученной путем применения разных схем деформации и режимов последеформационного отжига, на микроструктуру старения и стадийность мартенситных превращений, было изучено в работах [13-15].

Исходная гетерогенность структуры, сформированной в процессе горячей деформации, усиливается в результате старения; распределение и размер частиц фазы Ti₃Ni₄ различаются по границам зерен, приграничных зонах, субграницам субзерен и в теле зерна. При изотермическом отжиге исходной дислокационной и частично аморфизированной структуры (после холодной деформации $\epsilon=0.6$), а также аморфно-нанокристаллической структуры аустенита (после интенсивной пластической деформации $\epsilon=1.55$) процессы старения протекают одновременно с процессами полигонизации и рекристаллизации с выделением высокодисперсных частиц фазы Ti₃Ni₄, присутствие которой определяется только электронографически и рентгенографически, причем рентгенографически она обнаружена впервые [16]. В этой связи следует упомянуть результаты более ранней работы [17], в которой авторы сообщают, что в структуре сплава Ti-50,7ат%Ni с размером зерна аустенита меньше 200 нм фаза Ti₃Ni₄ не выделяется. В микроструктуре, сформированной в результате холодной деформации от умеренной ($\epsilon=0.6$) до интенсивной ($\epsilon=1.55$) после отжига при 430°C в течение 1–10 ч образование B19'-мартенсита подавлено [16]

В работе [14] впервые установлено влияние **размера рекристаллизованного зерна** B2-аустенита на морфологию, размеры и характер распределения частиц фазы Ti₃Ni₄. Рост зерна сопровождается увеличением диаметра частиц во всех зонах зерна но в разных пропорциях, при увеличении размера зерна форма частиц изменяется, переходя от эллиптической к линзовидной. Установлено и объяснено различие в распределении Ni и Ti в структуре с разным размером зерна. При размере зерна 3 мкм распределение элементов по сечению зерна равномерное; в более крупном зерне 9 мкм сегрегация Ni в приграничной зоне становится выраженной и достигает 54%, а содержание Ti уменьшается до 46%. На расстоянии около 1 мкм от границы и далее по всему сечению зерна их соотношение приближается к стехиометрическому.

В структуре с высокой степенью гетерогенности присутствуют все типы МП, присущих стареющим сплавам Ti–Ni. При охлаждении и нагреве они развиваются через промежуточную R-фазу. Прямое B2→B19'–превращение реализуется в крупнозернистой рекристаллизованной структуре с самым крупным зерном и максимальной гетерогенностью в результате старения при 430°C в течение 10 ч и связано с нарушением когерентной связи при образовании большого количества крупных частиц (~350 нм) и обеднением B2–аустенита никелем. Реализация той или иной схемы превращений при нагреве и величина наблюдаемого гистерезиса существенно зависят от развития процессов старения и могут изменяться в широких пределах. Предложена схема, поясняющая привязку разных типов МП к определенным зонам зерна с учетом размера и распределения фазы Ti₃Ni₄.

К прочим факторам, влияющим на микроструктуру и МП следует отнести чистоту сплавов и атмосферу термообработки [18]. Наличие примесей может влиять на МП. Атмосфера, в которой проводится термообработка, может влиять на структуру границы зерна и соответственно, на выделения частиц в приграничной зоне.

Установленные закономерности могут быть использованы для прецизионного управления микроструктурой и стадийностью МП и могут быть положены в основу дополнительных возможностей управлению комплексом основных функциональных свойств никелида титана. Следует заметить при этом, что в случае наблюдаемых многостадийных МП интерпретация пиков мартенситных превращений в каждом случае остается «авторской», а для наиболее надежной трактовки необходимо проводить исследования «*in situ*».

Список литературы

1. Зельдович В.И., Собянина Г.А., Пушин В.Г., Хачин В.Н. ФММ. 1994, 77, 1, с.114-120.
2. Treppmann D., Hornbogen E. and Wurzel D. Journal de physique IV. ICOMAT 95, Part II, Lausanne, Switzerland August 20-25. 1995. P. S8-569 □ S8-574.
3. Журавлев В.Н., Пушин В.Г. Сплавы с термомеханической памятью и их применение в медицине. Изд. РАН, Екатеринбург, 2000 г., 152 с.
4. Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н. Предпереходные явления и мартенситные превращения. Изд. РАН, Екатеринбург 1998, 368 с.
5. Filip P. and Mazanec K. Scripta Mater. 45. 2001. P. 701-707.
6. Khalil-Allafi, J., Dlouhy, A., Eggeler, G. Acta Materialia. 2002. V.50. №17. P.4255-4274.
7. Khalil-Allafi J., Eggeler G., Dlouhy A. et al. Mat.Sci.&Eng. 2004.V.378. P.148-151.
8. Karbakhsh Ravari B., Farjami S., Nishida M. Acta Materialia. 2014. V.69. P. 17–29.
9. Zhou Y., Zhang J., Fan G. et al. Acta Materialia. 2005. V. 53. P. 5365–5377.
10. Wang X., Verlinden B., Van Humbeeck J. Materials Today: Proc. 2015. P. 565–568.
11. Wang X., Kustov S., Verlinden B. Van Humbeeck J. Shape Memory & Superelasticity (2015) 1:231–239.
12. Wang X., Li C., Verlinden B., V.Humbeeck J. Scripta Materialia. 2013. V. 69, №7. P.545–548.
13. Колобова А.Ю., Рыклина Е.П., Прокошкин С.Д. ФММ, 2018, т. 119, №2, с. 144-156
14. E.P. Ryklina, K.A. Polyakova, N.Yu. Tabachkova et al. JALCOM 764 (2018) 626-638/
15. Полякова К.А., Рыклина Е.П., Прокошкин С.Д. ФММ, 2016, т. 117, №8, с. 845-855.
16. Рыклина Е.П., Прокошкин С.Д., Чернавина А.А. Материаловедение. 2012 № 11. с. 23-30.
17. Prokofiev E., Burow J., Payton E. et al. Adv. Eng. Mater. 2010. V. 12. No 8. P. 747-753.
18. Fujishima K., Nishida M., Morizono Y. et al. MSEA, 2006. V. 438–440, p. 489–494.