НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ В19'- МАРТЕНСИТА СПЛАВА Ті-50.0 ат.%Ni ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ И НАПРЯЖЕНИЯ

Коротицкий А. В.¹⁾, Прокошкин С. Д.¹⁾, Тамонов А. В.²⁾, Хмелевская И. Ю.¹⁾, Карцева Е. А.¹⁾

 Московский Институт Стали и Сплавов, г. Москва, Россия akorotitskiv@fromru.com. prokoshkin@tmo.misis.ru
Объединенный Институт Ядерных Исследований, г. Дубна, Россия tamonov@nf.jinr.ru

Методом времяпролетной нейтронографии *in situ* исследовано изменение межплоскостных расстояний d_{hkl} в решетке B19'-мартенсита закаленного сплава Ti-50.0 ат. %Ni при нагреве и охлаждении, в т.ч. в интервале прямого - обратного мартенситного превращения, в отсутствии и под воздействием растягивающего и сжимающего напряжения. Параметры решетки B19'-мартенсита закаленного эквиатомного сплава Ti-Ni, определенные нейтронографически и рентгенографически в отсутствии внешней нагрузки, совпадают и ведут себя одинаково (в пределах погрешности) при нагреве, включая область обратного мартенситного превращения, и в ходе охлаждения после цикла фазового наклепа. При этом после цикла фазового наклепа, наблюдается "недовозврат" d_{hkl} и рассчитанных по ним "кажущихся" параметров решетки мартенсита к значениям, соответствующим исходному закаленному состоянию. Наличие растягивающего напряжения значимо не изменяет закономерностей изменения d_{hkl} при нагреве, но увеличивает "недовозврат" значений и d_{hkl} , перпендикулярных оси растяжения.

При рентгенографическом исследовании *in situ* бинарного сплава Ti-50.0 ат.%Ni с памятью формы было обнаружено различие параметров кристаллической решетки В19'-мартенсита (ПРМ), образовавшегося из дефомационно- или фазонаклепанной высокотемпературной фазы, и мартенсита, образовавшегося из рекристаллизованной высокотемпературной фазы [1-3]. В [3] предположено, что это различие может быть обусловлено влиянием внутренних напряжений, связанных с присутствием развитой дислокационной субструктуры в наклепанном аустените. Кроме того, в [4] показано, что при рентгенографической съемке от взаимно перпендикулярных плоскостей одного семейства (hkl)_{В19}- деформированного сплава Ti-50.0 ат.%Ni межплоскостное расстояние одноименных плоскостей d_{hkl} не только разное, но и может иметь разнонаправленные температурные изменения. В качестве причины этого различия также рассматриваются внутренние напряжения. Эти результаты ставят под сомнение истинность величин ПРМ, рассчитываемых по данным дифракционных методов в наклепанных сплавах Ti–Ni.

В этой связи представлялось целесообразным провести прямое экспериментальное исследование влияния внешнего напряжения на дифракционную картину B19'мартенсита (в том числе, и при изменении температуры) – в сравнении с ненапряженным состоянием. В качестве метода исследования выбрали времяпролетную нейтронографию, позволяющую одновременно получить наборы межплоскостных расстояний *d*_{bkl} от двух взаимноперпендикулярных плоскостей образца (например, ориентированных перпендикулярно и параллельно оси растяжения). Указанную технику уже использовали при исследовании сплавов Ti-Ni [5-7], но не в контексте изучения изменений ПРМ. Кроме того, важно было проверить, совпадают ли параметры решетки мартенсита и закономерности их температурных изменений, получаемые по данным исследований поверхностного слоя закаленных образцов в [1-3] (рентгенографически) и во всем их объеме (нейтронографически).

Исследовали сплав Ti-50.0 ат.%Ni (номинального состава, как один из сплавов в [1-3], но другой плавки). Характеристические температуры мартенситных превращений после закалки от 700°C, 30 мин по данным дилатометрического анализа составили: $M_S = 70^{\circ}$ C, $M_f = 25^{\circ}$ C, $A_S = 90^{\circ}$ C, $A_f = 130^{\circ}$ C. Признаков R-превращений не наблюдали.

Из горячекатаных пластин сплава вырезали образцы в виде плоских гантелей общей длиной 150 мм, длиной рабочей части 70 мм, шириной рабочей части 10 мм и концов под захваты 25 мм. Образцы закаливали от 700°С, 30 мин в воде. Окисленный повсрхностный слой удаляли химическим травлением.

Нейгронографическое исследование проводили на времяпролетном дифрактометре высокого разрешения ФСД [9], который является специализированным дифрактометром для изучения внутренних напряжений методом нейтронной дифракции. В качестве источника нейтронов использовали высокопоточный импульсный реактор ИБР-2 (ОИЯИ, г. Дубна). Дифрактометр оборудован нагрузочной машиной для одноосного растяжения и нагрсвательной печью для проведения съемок in situ. Два закаленных образца, сложенных плоскими поверхностями друг к другу (для увеличения рассеивающего объема), помещали в захваты установки для растяжения на дифрактометре. Ось растяжения была ориентирована таким образом, чтобы одновременно получать отдельно спектры d_{hkl}, формируемые отражениями от плоскостей (hkl), перпендикулярных и параллельных оси растяжения. Рассеивающий объем составлял 4×10×10 мм. В первой серии экспериментов съемки проводили в свободном состоянии, не нагружая образцы, носледовательно при температурах 15°С, 80°С (структура сплава – В19'-мартенсит), 105°С (мартенсит и В2-аустенит в примерно равных количествах); затем образцы нагревали до 160°С (выше A₁), охлаждали до 15°С, и при этой температуре проводили съемку.

Затем образцы перезакаливали от 700°С, 30мин и после удаления окисного слоя химическим травлением проводили вторую серию съемок: при 15°С без нагружения, затем под напряжением 300 МПа, далее под напряжением 300 МПа при 80°С (везде мартенсит) и 140°С¹⁾ (мартенсит и примерно 30% аустенита), затем под этим же напряжением образцы нагревали в аустенитную область и охлаждали до температуры 15°С, при которой поддерживали напряжение 160 МПа и проводили заключительную съемку. Точность определения межплоскостного расстояния d_{hkl} составляла ± (0.0001 ÷ 0.0002) нм для разных линий.

Ренттенографическое исследование проводили при комнатной температуре на установке ДРОН-2.0 в Fe_{ка}-излучении. Образец размером 2×10×15 мм вырезали из прокатанной полосы, закаливали от 700°C, 30 мин, после чего механической шлифовкой и химическим травлением удаляли окисный слой 0.2 мм.

Параметры моноклинной решетки В19'-мартенсита: периоды *a*, *в* и *c* и угол моноклинности β рассчитывали методом наименьших квадратов по разному количеству линий аналогично [1-3].

¹⁾ Расширение интервала обратного превращения, очевидно, обусловлено стабилизацией мартенсита вследствие локальной пластической деформации при полгружении образцов для поддержания 300 МПа в ходе нагрева.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим сначала результаты исследования ненагруженных образцов²⁾

Величины *d_{hki}*, определенные из нейтронограммы, снятой при Т_{комм} непосредственно после закалки, хорошо совпадают с рассчитанными из рентгенограммы в этом же состоянии. Соответственно и все рассчитанные для обоих случаев ПРМ³⁾ в пределах ошибки совпадают (Рис.1), так же, как и ПРМ, рассчитанные по данным нейтронографических съемок от двух взаимноперпендикулярных плоскостей образца⁴⁾ (Рис. 2). Следовательно съемки кристаллической структуры поверхностного слоя (рентгенографические) точно описывают истинную структуру в объеме образца (определяемую нейтронографически). Естественно, сказанное относится к изотропным образцам. Отметим, что ПРМ в исследуемом сплаве близки по величине к ПРМ доэквиатомного и эквиатомного сплавов Ті–Ni, исследованных ранее рентгенографически [1-3].

Нагрев ненагруженного образца в области существования мартенсита и далее в области его частичного обратного превра-щения приводит к закономерным анизотропным изменениям d_{nkl}^{5} и соответственно ПРМ (Рис.3, 6, 4, a,1,2). Изменения d_{nkl} совпадают по знаку с изменениями соответствующим d_{nkl} , определенными ранее в эквиатомном сплаве рентгенографически в [1-3] (Рис.3, *a*), и близки к ним по абсолютной величине.

Такой же вывод следует и из сравнения поведения при нагреве ПРМ, определенных двумя методами (см. рис. 1, 2 и [1-3]). Расчет ПРМ по отражениям от плоскостей ненагруженного образца, перпендикулярных и параллельных оси растяжения, дает близкие результаты (см. рис.2).

Таким образом, изменения ПРМ закаленных бинарных сплавов Ті-Ni при нагреве, фиксируемые рентгенографически [1-3,8], подтверждаются и нейтронографически на объемном образце.

После выхода в чисто аустенитную область и последующего охлаждения до комнатной температуры при рентгенографическом исследовании наблюдали "недовозврат" рентгеновских линий в их исходные позиции, которые они занимали перед нагревом, и соответствующий недовозврат параметров решетки (связываемый с влиянием фазового наклепа, возникающего в аустените)[1-3]. Подобный "недовозврат" d_{hkl} и ПРМ наблюдается и при нейтронографическом исследовании (см. рис.1, 2, 3,6, 4,*a*), хотя не везде так явно в связи с меньшей точностью нейтронографического эксперимента. Так, недовозврат значим для параметра β и только в некоторых случаях для в и с (см. рис.1, 2).

Далее исследовали влияние внешнего напряжения на решетку мартенсита и ее изменение при нагреве-охлаждении. Сначала провели нейтронографическую съемку перезакаленных образцов при комнатной температуре в свободном состоянии. Повторяемость съемок оказалась хорошей: *d_{hki}* и ПРМ после первой и второй закалок хорошо совпадали (см. рис.1).

¹⁾ d_{м.}, плоскостей: (011), (100), (111), (021), (102), (120), (121), (112), (031) и (032) – увеличиваются, а d_{м.} плоскостей: (101), (102), (112), (003) и (013) – уменьшаются.

²¹ Расчет по 15 линиям ((001), (100), (101), (111), (102), (021), (112), (102), (120), (121), (112), (003), (013), (031), (032)) и 12 линиям (исключая (100), (101) и (021)) дает значения ПРМ, не различающиеся в пределах погрешности.

¹⁾ При расчете ПРМ по ренттенограмме использовали линии (110), (002), (111), (020) и (111).

⁴⁾ В этом случае ПРМ рассчитывали по 10 линиям: (011), (100), (111), (112), (120), (121), (112), (003), (013) и (032).



Рис. 1. Температурные зависимости параметров решётки В19'-мартенсита (от плоскостей перпендикулярных оси растяжения)

- (•, •) без нагрузки
- (о,□) под растягивающим напряжением 300 МПа
- (•, 0) при нагреве
- (∎,□) после цикла "обратное-прямое превращение".
 - × по данным рентгенограммы.
 - уровни отсчета недовозвратов ПРМ под напряжением 160 MIIa.



Рис. 2. Сравнительные температурные зависимости параметров решётки В19-мартенсита без внешней нагрузки (полученные от взаимно перпендикулярных плоскостей)

- (•,=) от плоскостей поперек образца
- (о,п) от плоскостей вдоль образца
- (•, •) при нагреве
- (в, с) после цикла "обратное-прямое превращение"



(1)





- (о, с) под растягивающим напряжением 300 MПa
- уровни отсчета недовозвратов ПРМ под напряжением 160 МПа

Рис. 3. Температурные изменения некоторых dыя В19'-мартенсита (плоскости перлендикулярны оси растяжения)

(•, 0) - при нагреве (в, с) - после цикла "обратное-прямое преврашение"



(c)

Витебск, 2004



пес. ч. температурные изменения некоторых пашь 519 -мартенсита (плоскости параллельны оси растяжения) (•,•) - при нагреве

(п,□) - после цикла "обратное-прямое превращение"

Приложение растягивающего напряжения $\sigma = 300$ МПа приводит к естественному увеличению d_{hkl} кристаллографических плоскостей, перпендикулярных направлению растяжения (см. рис.3с). Относительное увеличение d_{hkl} анизотропно: для плоскостей (*hkl*), имеющих достаточно большое d_{hkl} , приблизительная оценка модуля упругости в направлениях, перпендикулярных (*hkl*), даст: 70 Гпа для (011), 90 ГПа для (111), 60 ГПа для (10 $\overline{2}$).

Соответственно, рассчитанные по полученным *d_{hkl} «кажущиеся »⁶⁾* ПРМ *a, b, с* и ю увеличились (показано стрелкой на рис. 1). Здесь нужно заметить, что определение "кажущихся" параметров решетки уместно, т.к. это позволит выявить влияние напряжений на рассчитываемые параметры решетки и их изменения, в т. ч. недовозврат.

При нагреве под растягивающим напряжением $\sigma = 300$ МПа d_{hkl} изменяются, повторяя закономерности их изменения в ненапряженном образце (см. рис.3,6 и 3,c). Величины изменений разных d_{hkl} под напряжением и в его отсутствие в среднем при сравнении всех принятых во внимание (hkl) одинаковы. Поэтому одинаковы и изменения рассчитанных по d_{hkl} ПРМ при нагреве под напряжением и без него (см. рис.1).

⁶⁾ Рассчитанные ПРМ в этом случае – кажущиеся, т.к. они не соответствуют «средней» решетке поскольку схема напраженного состояния анизотропна, по-разному ориентированные кристаллы мартенсита претерпевают разную упругую деформацию, а измеряемые нами d_{ми} соответствуют только тем кристаллам, в которых отражающие плоскости (hkl) перпендикуларны оси растяжения.

Часть І

В то же время недовозврат d_{hkl} и ПРМ после выхода в аустенитную область и охлаждения до $T_{комн}$ под растягивающим напряжением больше, чем в отсутствии напряжения⁷⁰ (см. рис. 1, 3,6, 3,с и табл. 1).

Межплоскостные расстояния duu плоскостей, ориентированных параллельно оси растяжения, при растяжении уменьшаются вследствие пуассоновского сжатия (см. рис. 4.6). Смещения линии невелики (причем в этом случае надежно зарегистрировать удалось только линии (011), (111), (120) и (032)), а потому, точно определить коэффициент Пуассона было невозможно. Изменения due при нагреве по знаку и величине такие же, как и в отсутствие напряжения, а недовозврат d_{hki} после охлаждения также существует, его величина приблизительно такая же, как и в отсутствии внешнего напряжения.

Таким образом, дополнительное внешнее напряжение, действующее в ходе обратного и последующего прямого мартенситных превращений, приводит к дополнительным анизотропным отклонениям d_{hы} и рассчитываемых по ним кажущихся параметров решетки B19'- Таблица 1. Сравнение "недовозврата" и параметров решетки мартенсита после полного цикла "обратное-прямое первращение" в случаях $\sigma = 0$ МПа и растягивающего напряжения $\sigma = 160$ МПа.

dhki H	Недовозврат, нм		
параметры	(для β - град.)		
решетки	σ = 0 MΠa	σ≠0 MΠa	
d ₀₁₁	0,00015	0,00075	
d111	0,00013	0,00050	
d102	-0,00060	-0,00085	
d112	-0,00017	-0,00032	
d102	0,00015	0,00025	
d120	0,00007	0,00020	
d12 2	0,00015	-0,00015	
d112	0,00008	0,00010	
d003	-0,00008	-0,00005	
do13	0	-0,00008	
d ₀₃₁	0,00009	0,00017	
d ₀₃₂	0,00010	0,00012	
С	-0,00045	-0,00065	
Ь	0,00040	0,00070	
а	-0,00005	-0,00035	
β	-0,15	-0,30	

мартенсита, образовавшегося во втором цикле "обратное-прямое превращения", от их величин в исходном закаленном состоянии. Эти дополнительные смещения совпадают по направлениям со смещениями d_{kkl} и расчитанных по ним параметров решетки В19'мартенсита, образовавшегося из аустенита, находившегося в состоянии деформационного или фазового наклепа (см. [1-3]).

Следовательно вероятной причиной отличия d_{hkt} и параметров решетки мартенсита, образовавшегося из наклепанного аустенита, от соответствующих параметров закаленного мартенсита являются поля напряжений от дислокационной субструктуры и/или остаточных напряжений другого происхождения в исходном аустените. Причины же такого влияния напряжений нуждаются в дальнейших исследованиях. Следует подчеркнуть, что имеется в виду не прямое влияние напряжений на решетку мартенсита через ее искажение из-за анизотропии модуля упругости E_{hkl} , поскольку в условиях внешнего растяжения d_{hkl} некоторых плоскостей (*hkl*), перпендикулярных оси растяжения, например, (102),(112), (003), (013), оказываются после ш:кла фазового наклепа под напряжением меньших значений, рис. 3,*c*). Непосредственное же воздействие растяжения увеличивает все d_{hkl} (см. рис. 3,*c*).

⁷⁾ При определении недовозврата под напряжением в результате охлаждения после выхода в аустенитную область учитывали, что напряжение при этом составляло не 300, а 160 МПа. Поэтому точкой отсчета для каждого недовозврата d. и параметра решетки служило значение величины, смещенное из исходного положения при σ =0 на 8/15 смещения, наблюдаемого при 300 МПа; уровень отсчета показан горизонтальными черточками на рис. 1,36.

Отметим, что в рентгеновских экспериментах [1-3] одинаковые по направлениям смещения линий относительно их положений в закаленном состоянии наблюдали в случаях изотропного фазового наклепа и частичного возврата после анизотропной холодной деформации. В последнем случае отражение давали только плоскости (hkl), параллельные направлению прокатки, и поэтому рассчитанные по соответствующим d_{hu} параметры на самом деле – «кажущиеся».

Оценка модулей упругости $E_{\rm Nkl}^{\rm A}$ по изменениям d_{hkl} B2-аустенита под напряжением (при температурах в интервале 65 – 160°С) дает следующие значения: $E_{100}^{\rm A} = 30 \div 40$ ГПа, $E_{110}^{\rm A} = 65$ ГПа, $E_{111}^{\rm A} = 80$ ГПа, $E_{210}^{\rm A} = 40 \div 50$ ГПа. Коэффициент линейного теплового расширения аустенита под напряжением, измеренный для этих <*hkl*> в интервале 65 – 160°С, находится в пределах (1.3 ÷ 1.9) × 10⁻⁵ град⁻¹, что близко к среднему значению коэффициента, получаемого при дилатометрии этого сплава в отсутствии внешнего напряжения.

выводы

Параметры решетки В19'-мартенсита закаленного эквиатомного сплава Ti-Ni, определенные рентгенографически и нейтронографически, совпадают и ведут себя одинаково при нагреве, включая область обратного мартенситного превращения, и в результате охлаждения после цикла фазового наклепа в отсутствии внешней нагрузки. Иными словами, в изотропном случае рентгенографическая съемка поверхностного слоя точно описывает кристаллическую структуру мартенсита в объеме образца (определяемую нейтронографически).

Растягивающее напряжение не изменяет значимо закономерностей изменения d_{hkl} при нагреве, но увеличивает «*недовозвратм*» значений межплоскостных расстояний d_{hkl} плоскостей, перпендикулярных оси растяжения, и расчитанных по ним "кажущихся" параметров решетки мартенсита после цикла фазового наклепа к их значениям, соответствующим исходному закаленному мартенситу. Поэтому вероятной причиной отличия рассчитываемых по отражениям от параллельных плоскостей с разными (hkl) параметров решетки мартенсита, образовавшегося из наклепанного аустенита, от соот ветствующих параметров закаленного мартенсита, образовавшегося из рекристализованного аустенита, является влияние полей напряжений от дислокационной субструктуры и/или остаточных напряжений другого происхождения в исходном аустените. Это влияние не состоит в прямом искажении решетки вследствие анизотропии модулей упругости.

Список литературы

- Prokoshkin S.D., Brailovski V., Turenne S., Khmelevskaya I. Yu., Korotitskiy A.V., Trubitsyna I B. // Concentration, temperature and deformation dependences of martensite lattice parameters in binary Ti-Ni shape memory alloys. Journal de Physique IV, 2003, V.112. October. P. 651-654.
- Коротицкий А.В., Трубицина И.Б., Прокошкин. С.Д., Хмелевская И.Ю., Браиловский В., Тюренн С. // Параметры решетки мартенсита в бинарных сплавах Ti-Ni с памятью формы. Структура и свойства перспективных металлов и сплавов, труды LX Межд. семин. "Актуальные проблемы прочности", 30 09-04.10.2002, Вел. Новгород, НГУ, 2003.С. 103-107.
- Прокошкин С.Д., Браиловский В., Тюренн С., Хмслевская И.Ю., Коротицкий А.В., Трубицина И.Б. // О параметрах решетки В19'-мартенсита в бинарных сплавах Ті-Ni с памятью формы ФММ, 2003. Т. 86. №1. С. 62-71.
- 4 Gundyrev V.M., Zeldovich V.I., Sobyanina G.A. // Texture and thermal expansion anomalies of B19'-martesite in tensile deformed TiNi shape memory alloys Textures and Microstructures, 1999 V. 30, P. 71-81.

8.2				
ч	•	Ca	×.	
- 2	а	• •	•	

- Golestaneh A.A., Carpenter J.M. // Study of the martensitic transformation in shape memory nitinol alloy by time-of-flight neutron diffraction techniques. Acta Met. et Mater, 1990. V. 38. №7. P. 1291-1305.
- Sittner P., Novak V., Lukas P., Ludovyy D., Neov D., Tovar M. // Load partition in Ti-Ni shape memory alloy polycrystals investigated by in-situ neutron diffraction and micromechanics modelling. Mater. Sci. Forum, 2002. V. 404-407. P. 829-834.
- Lukas P., Sittner P., Neov D., Novak V., Ludovyy D., Tovar M. // R-phase phenomena in neutron diffraction investigation of thermomechanically loaded NiTi polycrystals. Mater. Sci. Forum, 2002. V. 404-407. P.835-840.
- Миронов Ю.П., Кульков С.Н. // Исследование мартенситного превращения в TiNi методом рентгенодифракционного кино. Изв. ВУЗов. Физика, 1994. Т.37. №8. С.49-54.
- Bokuchava G.D., Aksenov V.L., Bałagurov A.M., Zhuravlev V.V., Kuzmin E.S., Bulkin A.P., Kudryashov V.A., Trounov V.A. // Neutron Fourier diffractometer FSD for internal stress analysis: first results. Applied Phisics A, 2002. V. 75, P.75.

УДК 539.37:539.22

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ УПОРЯДОЧИВАЮЩИХСЯ СПЛАВОВ

Старенченко С. В., Замятина И. П., Старенченко В. А.

Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия star@tsuab.ru

Пластическая деформация существенно изменяет структурное состояние упорядоченных сплавов, уменьшает степень дальнего порядка и даже может привести к сго полному разрушению. К настоящему времени опубликовано немало работ содержащих данные, свидетельствующие о разрушении дальнего порядка при деформации сплавов с различными сверхструктурами. Однако основное внимание в этих исследованиях уделялось не структурным изменениям, а изменениям механических, электрических, магнитных и др. свойств сплавов. Непосредственно деформационное разупорядочение было предметом изучения лишь небольшого числа исследований, не создающих диного и целостного взгляда на причины и механизмы этого явления. Для выявления закономерностей и понимания механизмов деформационного разупорядочения необходимы систематические экспериментальные исследования изменения структурных характеристик и параметра дальнего порядка при деформации.

В связи с этим в настоящей работе методами рентгеноструктурного анализа проведено изучение изменения структурных характеристик и нараметра дальнего порядка при пластической деформации сплавов со сверхструктурами L1₂ и L1₂(*M*). Сплавы с этими сверхструктурами представляются наиболее подходящими для данного исследования, поскольку особенности деформации, а также закономерности термических фазовых переходов порядок-беспорядок в них хорошо изучены.

В сплавах, выбранных для изучения – Au₃Cu, Cu₃Pt, Ni₃Fe, Ni₃Al, Cu₃Pd, термической обработкой сформировано упорядоченное состояние с максимально возможной степенью порядка. Структурные параметры изменяются достаточно широко (табл.1).