

ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ ЭФФЕКТА ПАМЯТИ ФОРМЫ В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Ti-Ni-Zr

Л.Л. Мейснер, В.П. Сивоха

*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
634021, Томск, пр. Академический, 2/1,
e-mail: ispms@ispms.tomsk.su*

В работе исследовались механические свойства и, в частности, эффект памяти формы (ЭПФ) в сплавах $Ti_{50}Ni_{50-x}Zr_x$. Установлено, что ЭПФ в этих сплавах обусловлен мартенситным превращением (МП) $B2 \Leftrightarrow B19'$, а его деформационные параметры сильно зависят от содержания в них Zr. Показано, что замещение никеля цирконием более 6 ат.% приводит к появлению большого количества вторичных фаз, уменьшению полноты МП, увеличению хрупкости, понижению напряжения разрушения, увеличению температурного гистерезиса ЭПФ и, как результат, к деградации ЭПФ.

Параметры эффекта памяти формы (ЭПФ) в сплавах на основе TiNi, как известно, определяются характеристиками мартенситного превращения (МП): температурами МП, схемой, ресурсом деформации при кристаллографической перестройке одной кристаллической решетки в другую, полнотой МП. Кроме этого, они во многом зависят от механических свойств сплава. Наличие в TiNi сплаве вторичных фаз, различного рода дефектов кристаллического строения и создаваемых ими полей внутренних напряжений оказывают существенное влияние на величину ЭПФ, развиваемое при нагреве усилие, степень и температурный интервал формовосстановления [1].

Особенности протекания мартенситных превращений а также механические свойства, включая ЭПФ и сверхэластичность, прежде всего, определяются химическим составом TiNi сплава, в том числе свойствами и концентрацией легирующего элемента. Поэтому, решая задачу создания новых материалов с особыми неупругими свойствами путем легирования никелида титана, необходимо учитывать влияние легирующего элемента на механические свойства и структурно-фазовое состояние сплава.

Ранее [2-5], авторами исследованы МП в сплавах TiNi легированных цирконием вдоль сечений TiNi-ZrNi ($Ti_{50-x}Ni_{50}Zr_x$) и TiNi-TiZr ($Ti_{50}Ni_{50-x}Zr_x$) на тройной диаграмме состояний Ti-Ni-Zr. Показано, что исходная фаза с B2 структурой присутствует в сплавах TiNi-ZrNi, вплоть до 30 ат.% Zr и при охлаждении испытывает МП по схеме $B2 \Leftrightarrow B19'$ ($B19'$ – ромбическая с моноклинным искажением структура). Температуры МП (M_s , M_f , A_s , A_f) растут с увеличением концентрации Zr в сплаве. В интервале температур МП наблюдается проявление ЭПФ, при этом величина обратимой неупругой деформации не зависит от содержания Zr и составляет 10 - 12 %. Благодаря этому данные сплавы хорошо известны как высокотемпературные сплавы с ЭПФ.

При втором способе легирования, когда Zr замещает в сплаве Ni (сечение TiNi-TiZr), МП реализуется по схеме $B2 \Leftrightarrow B19'$ до концентрации Zr не выше 10 ат.%. Полнота МП уменьшается до 40 об.% (сплав $Ti_{50}Ni_{40}Zr_{10}$), температуры прямого МП понижаются, а обратного – незначительно растут с увеличением содержания циркония. При содержании Zr более 5 ат. % в этих сплавах велико содержание вторичных фаз типа

Ti₂Ni и Ni₇(Ti,Zr)₂. Неупругие свойства сплавов Ti₅₀Ni_{50-x}Zr_x, обусловленные протеканием в них мартенситного превращения, не изучены.

Целью данной работы является исследование механического поведения сплавов Ti₅₀Ni_{50-x}Zr_x, связанного с протекающим в них МП B2 ↔ B19', определение деформационных параметров ЭПФ, изучение влияния на них содержания Zr.

Материалы и методика эксперимента

Сплавы для исследования готовили из исходных компонентов (Ti – иодидный, Zr – иодидный, Ni – марки НО) по методике, описанной в [3]. Химический состав сплавов соответствовал формуле Ti₅₀Ni_{50-x}Zr_x (x – 1, 4, 6, 10 ат.%). Перед испытаниями образцы отжигали в вакууме не ниже 10⁻³ Па 1 час при 1073 К и подвергали закалке в воду. Поверхностный слой убирали электролитически в растворе 90% уксусной и 10% хлорной кислот. Структуру и фазовый состав сплавов изучали рентгенографически на дифрактометре ДРОН-2 с использованием температурных приставок.

Механические свойства и параметры ЭПФ исследовали на установке типа обратный крутильный маятник. Благодаря этому удалось избежать влияния дилатометрических эффектов, сопровождающих фазовое превращение.

Схема эксперимента: образец нагревали до температуры T выше A_f на 20 – 40 градусов (здесь и далее – температуры начала и конца прямого B2→B19' и обратного B19'→B2 мартенситных превращений – M_s, M_f, A_s, A_f, соответственно). Затем прикладывали к нему постоянный закручивающий момент сил. После этого нагруженный образец был охлажден до температуры на 20 – 40 градусов ниже M_f. После чего образец разгрузили и, затем, подвергали нагреву до температуры выше A_f. На двухкоординатном потенциометре фиксировали зависимость накопления и возврата деформации от температуры γ (T).

Результаты и их обсуждение

В работе проведен теоретический расчет кристаллографического ресурса неупругой деформации при B2 ↔ B19' МП в сплавах Ti₅₀Ni_{50-x}Zr_x. Была использована модель Бейна перестройки исходной B2 в мартенситную структуру с параметрами a₀ и a, b, c, β фаз B2 и B19', определенными рентгенографически. Расчет проводили с использованием матричной формы тензора деформации, отыскания его собственных значений и вычисления значений коэффициентов относительного удлинения вдоль главных осей деформации. Расчет показал, что для всех четырех изучаемых составов сплавов максимальная деформация удлинения при B2 ↔ B19' превращении слабо зависит от состава сплава и составляет 10–12 % в направлении близком к направлению оси [001]_{B2}.

Результаты механических испытаний на кручение сплавов Ti₅₀Ni_{50-x}Zr_x показали, что сплавы всех составов проявляют ЭПФ, однако его характеристики существенно зависят от содержания Zr. Общие закономерности проявления ЭПФ при кручении для всех сплавов следующие: охлаждение образцов в условиях статической нагрузки приводит к накоплению неупругой деформации γ_{B2→B19'} в интервале температур M_s - M_f. Возврат неупругой деформации при нагреве образца в разгруженном состоянии происходит в интервале температур A_s - A_f. Накопление и возврат деформации происходят одностадийно в соответствии с одностадийностью схемы МП B2 ↔ B19'.

На рис. 1 представлены температурные интервалы накопления и возврата неупругой деформации в зависимости от концентрации Zr. Смещение вниз температурного интервала накопления деформации γ_{B2→B19'} и смещение вверх температурного интерва-

ла возврата деформации $\gamma_{B19' \rightarrow B2}$ с увеличением содержания Zr согласуются с соответствующими концентрационными зависимостями температур МП в этих сплавах. Видно, что вследствие взаимного расхождения этих интервалов увеличивается гистерезис ЭПФ до 70 градусов (в сплаве $Ti_{50}Ni_{40}Zr_{10}$) (рис. 1, кр. 3).

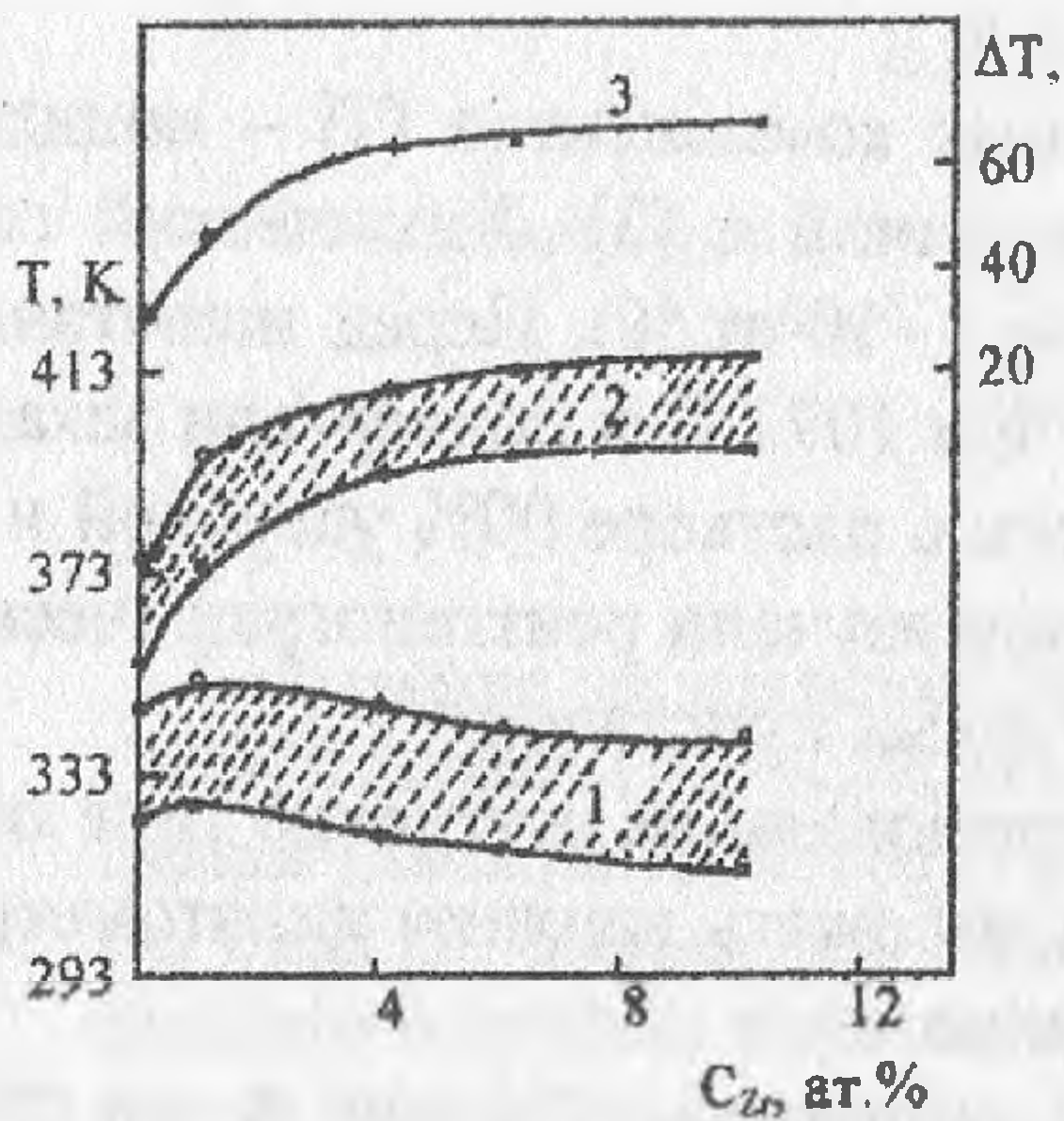


Рис.1 Температурные интервалы накопления деформации $\gamma_{B2 \rightarrow B19'}$ (1) и возврата деформации $\gamma_{B19' \rightarrow B2}$ (2) при статическом нагружении $\tau = 100$ МПа, температурный гистерезис ЭПФ (3) в зависимости от содержания Zr в сплавах $Ti_{50}Ni_{50-x}Zr_x$.

На рис. 2 изображены кривые обратимой $\gamma_{B19' \rightarrow B2}$ и необратимой (или пластической) γ_p составляющих от общей накапливаемой деформации за один цикл при охлаждении под нагрузкой в зависимости от величины постоянно приложенного внешнего напряжения τ для сплавов с разными составами. Видно, что величина $\gamma_{B19' \rightarrow B2}$ резко снижается с увеличением содержания Zr.

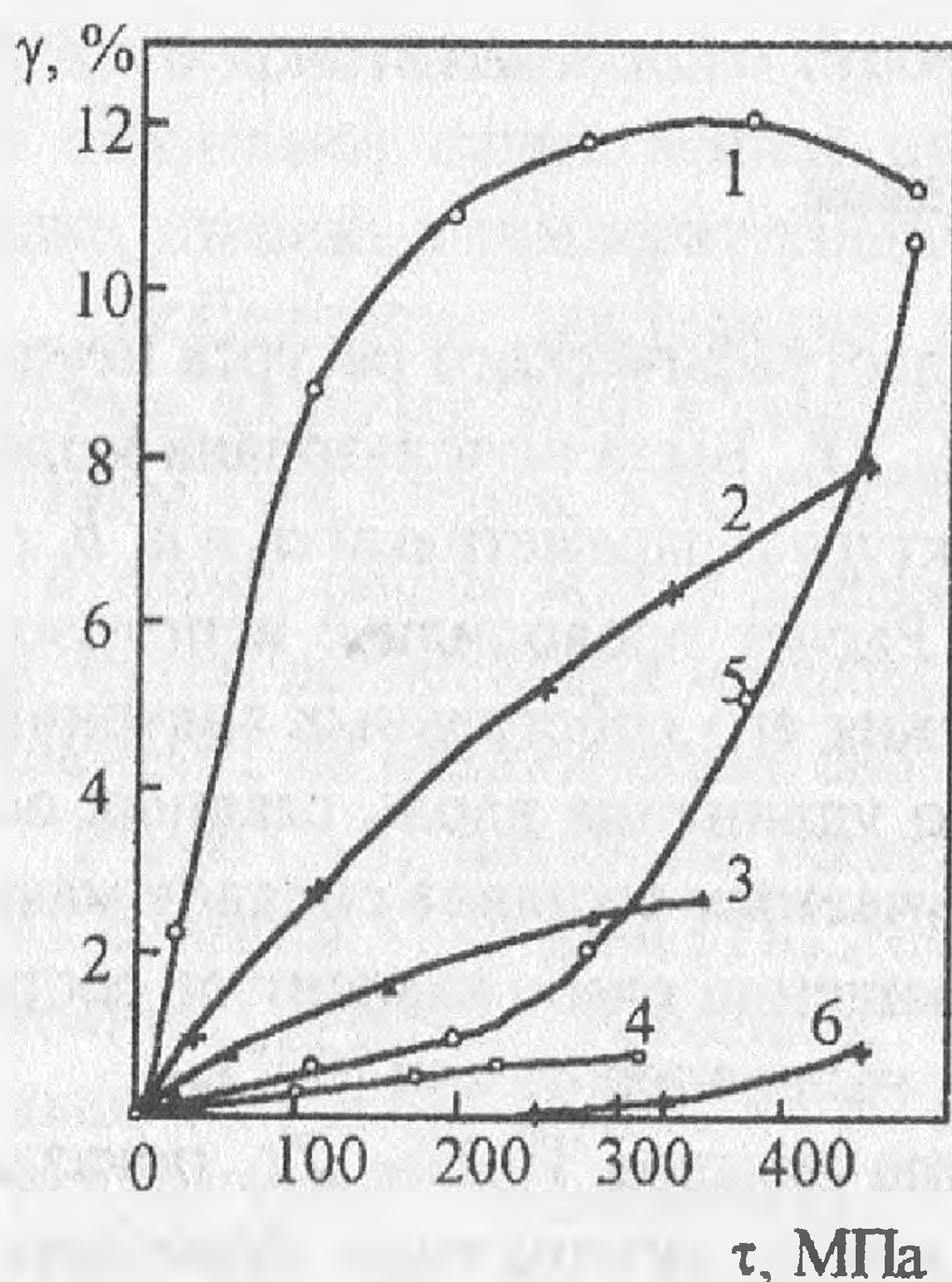


Рис.2. Зависимости составляющих $\gamma_{B19' \rightarrow B2}$ и γ_p деформации кручения от приложенного напряжения в сплавах $Ti_{50}Ni_{49}Zr_1$ (1, 5), $Ti_{50}Ni_{46}Zr_4$ (2, 6), $Ti_{50}Ni_{44}Zr_6$ (3), $Ti_{50}Ni_{40}Zr_{10}$ (4).

Уровень $\gamma_{(B19' \rightarrow B2)_{max}}$ здесь достигает $\sim 3\%$. Дальнейшее повышение внешней нагрузки приводит к хрупкому разрушению образца, причем величина этой нагрузки (τ_c) меньше, чем для сплавов с 1 и 4 ат.% Zr. Пластическая составляющая γ_p отсутствует.

В сплаве $Ti_{50}Ni_{49}Zr_1$ (рис. 2, кр. 1) величина $\gamma_{B19' \rightarrow B2}$ растет по мере увеличения прикладываемой нагрузки, достигает насыщения $\sim 12\%$ и затем уменьшается. Пластическая составляющая γ_p начинает интенсивно расти с момента выхода на насыщение кривой $\gamma_{B19' \rightarrow B2}$ (τ), т.е. когда исчерпывается кристаллографический ресурс неупругой деформации. Дальнейшее увеличение приложенных напряжений интенсифицирует рост деформации γ_p , которая накапливается в основном в интервале $M_s - M_f$, и приводит к вязкому разрушению образца.

В сплаве $Ti_{50}Ni_{46}Zr_4$ предельная величина обратимой неупругой деформации $\gamma_{(B19' \rightarrow B2)_{max}}$ составляет 6-8% (рис. 2, кр. 2), после чего наступает разрушение образца. Доля пластической составляющей γ_p в общей накапливаемой мала (рис. 2, кр. 6).

Еще меньше накапливается неупругая деформация в сплаве $Ti_{50}Ni_{44}Zr_6$ (рис.2, кр.3).

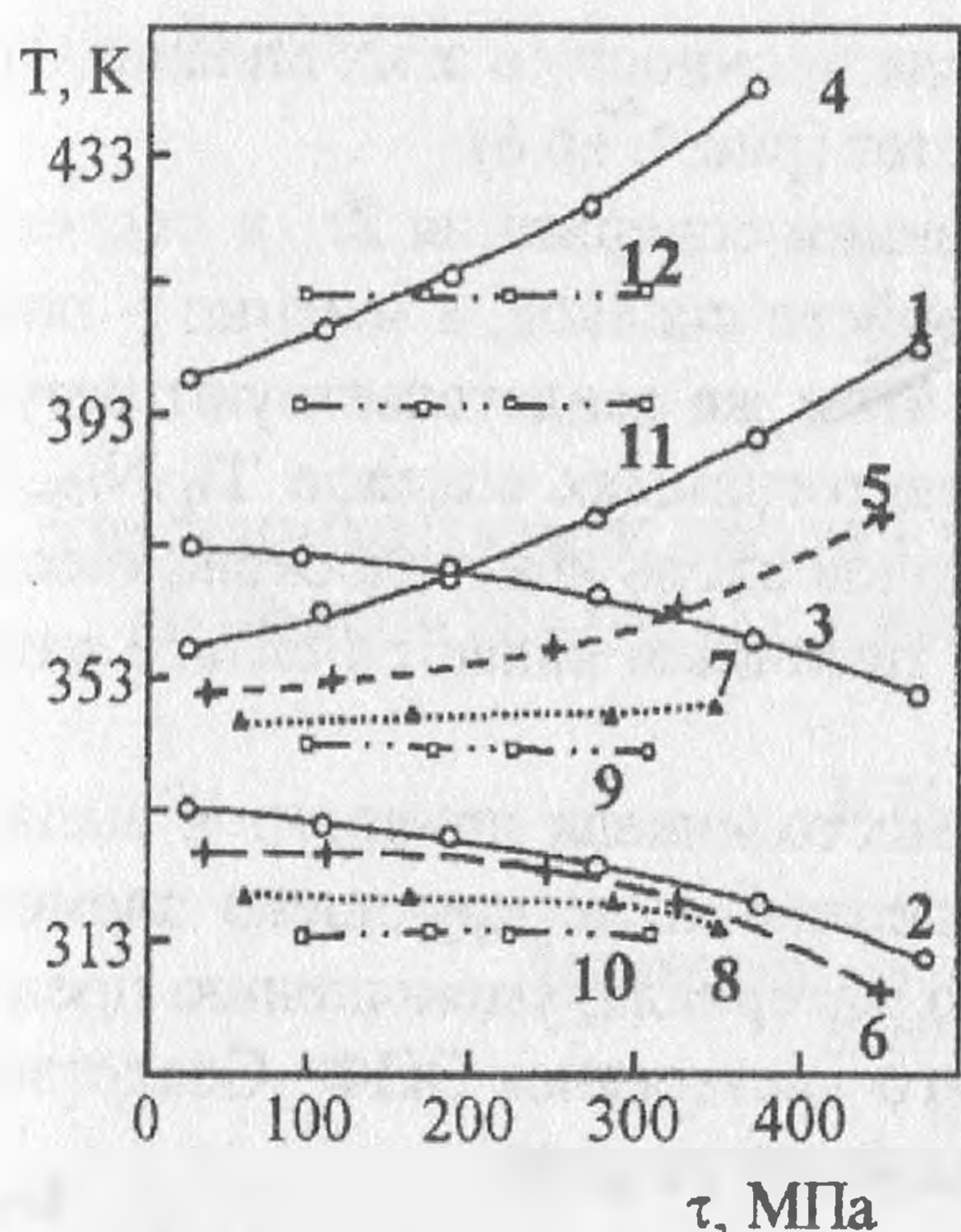


Рис.3. Влияние приложенного напряжения на температуры начала и конца накопления $\gamma_{B2 \rightarrow B19'}$ (кр.1,5,7,9 и 2,6,8,10, соответственно) и возврата $\gamma_{B19' \rightarrow B2}$ (кр.3,11 и 4,12, соответственно) в сплавах $Ti_{50}Ni_{50-x}Zr_x$: $x=1$ ат.% Zr — кр.1-4; 4 ат.% Zr — кр.5-6; 6 ат.% Zr — кр.7-8; 10 ат.% Zr — кр.9-12.

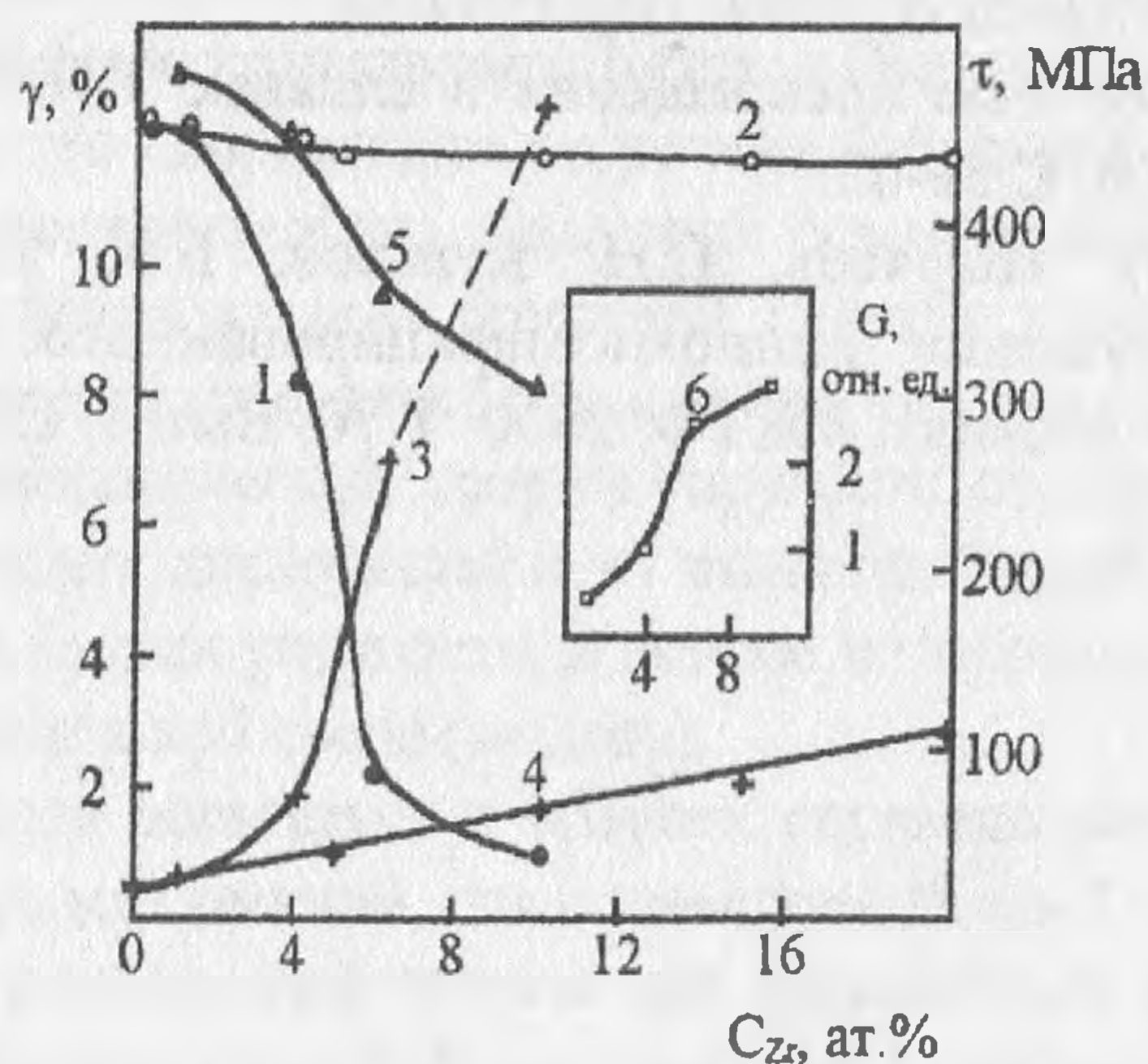


Рис.4. Влияние содержания Zr на величины деформации $\gamma_{(B19' \rightarrow B2)_{max}}$ (кр.1, 2), напряжения τ при $\epsilon=2\%$ (кр.3, 4), напряжения разрушения τ_f (кр.5) и макроскопический модуль сдвига G (кр.6) в сплавах Ti-Ni-Zr.

одинаковых значений $\gamma_{B19' \rightarrow B2}$ требуется приложить значительно большие усилия в данных сплавах, чем в случае сплавов $Ti_{50-x}Ni_{50}Zr_x$ (рис.4, кр.3 и 4, соответственно). При этом, величина приложенных напряжений τ_c , при которых происходит разрушение сплава, понижается с увеличением содержания Zr (рис.4, кр.5). Это означает, что уве-

И, наконец, сплав $Ti_{50}Ni_{40}Zr_{10}$ (рис.2, кр.4) накапливает около $\sim 0,5 - 1\%$ деформации $\gamma_{(B19' \rightarrow B2)_{max}}$, затем хрупко разрушается при $\tau \cong 330$ МПа.

Изменение температур накопления и возврата деформации в зависимости от величины внешних напряжений представлено на рис.3. Из анализа этих зависимостей и сопоставления их с кривыми $\gamma_p(\tau)$ накопления пластической деформации можно сделать следующие, на наш взгляд полезные, заключения:

1) Температурные интервалы накопления $\gamma_{B2 \rightarrow B19'}$ и возврата $\gamma_{B19' \rightarrow B2}$ расширяются с увеличением внешних напряжений, если содержание Zr в сплаве не превышает 4 ат.% (рис.3, кр.1-6.). Одновременно с этим процессом происходит интенсивное накопление пластической составляющей деформации γ_p .

2) При содержании Zr в сплаве более 4 ат.% положение и длина выше обозначенных интервалов не зависят от величины приложенных напряжений (рис.3, кр.7-12). Что касается γ_p , то она не накапливается при таких условиях.

Иными словами, сказанное означает, что в данных сплавах температуры МП проявляют высокую чувствительность по отношению к пластической деформации, сопровождающей мартенситную перестройку в B2-фазе.

Рис.4 иллюстрирует основные деформационные параметры ЭПФ в зависимости от концентрации Zr и в сравнении с некоторыми аналогичными параметрами для сплавов $Ti_{50-x}Ni_{50}Zr_x$. Так, максимальное достигаемое значение $\gamma_{(B19' \rightarrow B2)_{max}}$ в данных сплавах сильно зависит от содержания Zr и уменьшается до $\sim 1\%$ при концентрации Zr, равной 10 ат.% (рис.4, кр.1), тогда как аналогичная характеристика у сплавов $Ti_{50-x}Ni_{50}Zr_x$ не зависит от содержания Zr (рис.4, кр.2). Для достижения

личение содержания Zr приводит к понижению предела прочности в этих сплавах. При этом, величина макроскопического модуля сдвига растет (рис.4, кр.6).

Из полученных результатов ясно, что с увеличением содержания Zr в исследуемых сплавах происходит изменение механических свойств сплавов, а именно – понижение их пластичности и повышение хрупкости. Об этом же свидетельствуют результаты фрактографического исследования. На всех фрактограммах сплавов $Ti_{50}Ni_{50-x}Zr_x$ наблюдается хрупкое разрушение материала путем сколов вдоль кристаллографических плоскостей, тогда как для сплавов $Ti_{50-x}Ni_{50}Zr_x$ более типичным является вязкое разрушение по границам зерен.

Таким образом, легирование TiNi цирконием вместо никеля приводит к выпадению заметного количества вторичных фаз при содержании легирующего элемента около 4 %, уменьшению полноты МП, охрупчиванию материала, уменьшению предела прочности исходной В2-фазы и росту температурного гистерезиса ЭПФ. Следствием всего этого становится вырождение ЭПФ в сплавах данного разреза.

Список литературы

1. Лотков А.И., Хачин В.Н., Гришков В.Н., Мейснер Л.Л., Сивоха В.П. Сплавы с памятью формы. в кн.: Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов. Новосибирск: Наука. 1995. Т.2. С.202-213.
2. Meisner L.L., Sivokha V.P. Deformation of crystal lattice in the process of martensitic transformation in alloys of $Ni_{50}Ti_{50-x}Zr_x$. // J. de Phys. IV Col. C8. 1995. Vol.5. P.765-769.
3. L. Meisner, V. Sivokha. Formation features of the fine structure of the $Ni_{50}Ti_{40}Zr_{10}$ alloy under different thermal treatment.// Physica B. 1999. 262. P.49-54.
4. Л.Л. Мейснер, В.П. Сивоха. Мартенситные превращения в сплавах TiNi-TiZr. // Физ. мет. и металловед., 1999, Т.88, № 6, С.59-62.
5. Л.Л. Мейснер, В.П. Сивоха, Ю.П. Шаркеев, С.Н. Кульков, Б.П. Гриценко. Пластическая деформация и разрушение ионно-модифицированного сплава $Ni_{50}Ti_{40}Zr_{10}$ с ЭПФ на мезо- и макро- уровнях. //ЖТФ. 2000. Т.70, Вып.1. С.32-36.