

КАЧЕСТВЕННОЕ ОПИСАНИЕ ДВУХЭТАПНОГО ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В НИКЕЛИДЕ ТИТАНА

Мовчан А.А., Казарина С.А., Шелымагин П.В. *, Пузиков Т.В. *

*Институт прикладной механики РАН,
Москва, Ленинский проспект, 32а*

**Московский государственный авиационный институт (технический университет),
Москва, ГСП, Волоколамское шоссе, 4*

Сформулирован ряд гипотез относительно процесса изменения фазового состава никелида титана при двухэтапном фазовом превращении. На основании этих гипотез удалось качественно правильно описать известные эффекты, характерные для таких фазовых переходов.

Известно, что в никелиде титана, кроме термоупругого фазового превращения в мартенситное состояние с моноклинной кристаллической решеткой, обозначаемой как $B19'$ (далее, для краткости, M – переход) может наблюдаться еще и переход из аустенитной фазы с объемно-центрированной кубической решеткой ($B2$) в ромбоэдрическую фазу (R) и обратно (далее – R – превращение).

Экспериментальные данные о механическом поведении материалов при R – переходе, а также при двухэтапном R – и M – превращении, приведены в работах [1-9] и др. В основном они касаются активного изотермического деформирования и разгрузки, явления памяти формы при нагреве после активного изотермического деформирования. Значительно меньше исследованы процессы, происходящие в нагруженных образцах при их охлаждении и нагреве через интервалы температур прямого и обратного ромбоэдрического и двухэтапного превращений [7,9]. Имеющиеся в этой области результаты часто противоречат друг другу. Так, в [7] на основании экспериментальных данных сделан парадоксальный вывод о том, что максимальная деформация, генерируемая при прямом R – превращении убывает с ростом приложенных напряжений. В то же время, следуя данным [9], деформация полного прямого R – превращения возрастает с ростом приложенных напряжений. В [7] установлено, что если обратное превращение после прямого двухэтапного перехода $B2 \Rightarrow R \Rightarrow B19'$ осуществляется из полностью мартенситного состояния, то оно имеет одноэтапный характер. В то же время, если прямое двухэтапное превращение не доведено до конца, т.е. обратное превращение происходит из смешанного $B19'+R$ – состояния, то на кривой обратного перехода явно видны два этапа. Первый соответствует небольшому деформационному эффекту; деформации, связанные со вторым, происходящим при более низких температурах, существенно выше. В то же время, в экспериментах, описанных в [9], обратное превращение всегда, даже из двухфазного состояния происходило в один этап.

Обычно, при описании двухэтапных термоупругих превращений, как для прямых, так и для обратных переходов вводят температуры начала и окончания образования конечных продуктов реакции. Построить таким образом логически стройную и непротиворечивую модель в рамках линейных зависимостей температур перехода от действующих напряжений не удается. Поэтому авторам [4,6] приходится изменять направление линий обратного перехода в аустенитную фазу для высоких напряжений.

Анализ экспериментальных данных [1-9] приводит к следующим выводам:

1. При охлаждении образцов из никелида титана типа ТН-1 под действием небольших постоянных нагрузок прямое превращение состоит из двух этапов резкого возрастания деформаций и изменения электрического сопротивления, соответствующих ромбоздрическому и мартенситному превращениям. Этапы разделены безгистерезисным участком умеренного роста электрического сопротивления и смещений.

2. Ромбоздрическому превращению соответствует узкая (порядка 6°C) петля гистерезиса. Интервалы осуществления прямого и обратного ромбоздрического превращения также являются весьма узкими ($\approx 8^{\circ}\text{C}$).

3. При глубоком охлаждении и соответствующем двухэтапном прямом превращении ширина петли гистерезиса значительно увеличивается и может доходить до 60°C и выше. С ростом напряжений размер безгистерезисного участка сокращается и при достаточно больших напряжениях он вырождается в точку перегиба. Дальнейшее увеличение нагрузки приводит к тому, что еще до завершения перехода аустенита в ромбоздрическую фазу начинается образование мартенситной фазы и какие-либо следы R-перехода исчезают. Это приводит к уменьшению продолжительности участка ромбоздрического превращения и снижению соответствующей ему деформации, поскольку падение деформации за счет сокращения продолжительности превращения превалирует над ростом деформации за счет роста напряжений. Следует подчеркнуть, что в данном случае речь идет о неполном прямом ромбоздрическом превращении. Для достаточно большой нагрузки прямое превращение происходит в один этап, соответствующий мартенситному переходу.

4. На кривых обратного превращения под действием небольших напряжений и при невысоких степенях охлаждения (τ е. из смешанного $B19'+R$ - состояния) в координатах деформация - температура этапы обратного $B19' \Rightarrow R$ и $R \Rightarrow B2$ переходов не различаются. В то же время по кривым зависимости электрического сопротивления от температуры, построенным для достаточно высоких степеней охлаждения ненагруженных образцов, видно, что сначала происходит переход из мартенситной фазы в ромбоздрическую, за которым сразу следует переход из ромбоздрической фазы в аустенитную. Если же действуют достаточно высокие механические напряжения, то обратный переход из ромбоздрической фазы в аустенитную предшествует превращению из мартенситной фазы в аустенитную.

5. Температуры начала и конца реакции прямого и обратного ромбоздрического и мартенситного превращений, линейно возрастают с ростом приложенных напряжений. Скорость роста температур начала и конца ромбоздрического превращения одинаковы и значительно (примерно в три раза) меньше скорости роста температуры начала прямого мартенситного превращения.

6. Существует единая зависимость от напряжений температуры начала образования мартенситной фазы при прямом превращении, независимо от того, из какой фазы - аустенитной или ромбоздрической этот переход осуществляется.

7. Существует единая зависимость от напряжений температуры начала перехода из мартенситной фазы при обратном превращении, независимо от того, в какую фазу, аустенитную или ромбоздрическую осуществляется превращение.

Анализ экспериментальных данных позволяет сформулировать качественную модель двухэтапного фазового превращения в никелиде титана, основанную на следующих предположениях.

Под прямым фазовым превращением будет пониматься такое, при котором степень симметрии кристаллической решетки снижается, под обратным - повышается. Таким образом, переходы $B2 \Rightarrow R$, $B2 \Rightarrow B19'$, $R \Rightarrow B19'$ являются прямыми, а $B19' \Rightarrow R$, $B19' \Rightarrow B2$, $R \Rightarrow B2$ - обратными превращениями. Превращения из одной и той же фазы в разные конечные состояния можно сравнивать по степени изменения симметрии кри-

сталлической решетки. Так, переход $B2 \Rightarrow B19'$ сильнее изменяет симметрию, чем $B2 \Rightarrow R$, а $B19' \Rightarrow B2$ сильнее, чем $R \Rightarrow B2$. В количественном плане такие сравнения могут производиться по величинам разности химических потенциалов соответствующих фаз.

Для прямого превращения принимается, что:

- 1.1. Температурно - силовые условия начала и завершения образования некоторой фазы не зависят от того, из какой структуры эта фаза образуется.
- 1.2. Если одновременно возможны два различных фазовых перехода из одного и того же исходного состояния, отличающихся по конечному продукту, то осуществляется тот из них, который сильнее меняет симметрию кристаллической решетки.
- 1.3. Если одновременно происходит фазовый переход из двух различных структур в одну, то в процессе такого перехода отношение между количественными мерами этих структур сохраняется постоянным.

Предположения, принимаемые для обратного превращения в определенном смысле двойственны тем, которые сформулированы для прямого превращения.

2.1. При обратном превращении существует единая температура начала и единая температура окончания перехода из некоторой исходной фазы, независимо от того, в какую структуру происходит переход.

2.2. Если температурно - силовые условия позволяют осуществить обратное превращение из одной фазы в две различные структуры, фазовый переход между которыми в данных условиях не возможен, то осуществляется то из преобразований, которое меньше меняет симметрию кристалла.

2.3. Если одновременно возможно обратное фазовое превращение из низкосимметричной фазы в промежуточную и из промежуточной в еще более симметричную, то промежуточное превращение в определяющих уравнениях можно не учитывать, считая, что сразу осуществляется переход из первой фазы в последнюю.

Следуя первым пунктам сформулированных предположений, существуют следующие 8 характерных температур фазовых переходов:

R_s^+ , R_f^+ – температуры начала и окончания образования ромбоэдрической фазы при прямом превращении;

M_s^+ , M_f^+ – температуры начала и окончания образования мартенситной фазы при прямом превращении (не зависящие от того, из какой фазы, аустенитной, или ромбоэдрической мартенситная фаза образуется);

M_s^- , M_f^- – температуры начала и окончания перехода из мартенситной фазы при обратном превращении (не зависящие от того, в какую фазу, ромбоэдрическую или аустенитную происходит переход).

R_s^- , R_f^- – температуры начала и окончания перехода из ромбоэдрической фазы при обратном превращении.

Принципиальным отличием предлагаемой системы характерных температур от общепринятых схем является то, что для обратного превращения вводятся не температуры образования конечного продукта, а температуры исчезновения исходной структуры.

Как для прямого, так и для обратного превращения предполагается, что характерные температуры превращений являются линейной возрастающими функциями интенсивности напряжений:

$$R_s^+ = R_s^{0+} + k_R^+ \sigma_s, \quad R_f^+ = R_f^{0+} + k_R^+ \sigma_f, \quad R_s^- = R_s^{0-} + k_R^- \sigma_s, \quad R_f^- = R_f^{0-} + k_R^- \sigma_f, \quad (1)$$

$$M_s^+ = M_s^{0+} + k_M^+ \sigma_s, \quad M_f^+ = M_f^{0+} + k_M^+ \sigma_f, \quad M_s^- = M_s^{0-} + k_M^- \sigma_s, \quad M_f^- = M_f^{0-} + k_M^- \sigma_f. \quad (2)$$

В соответствии с экспериментальными данными [9] предполагается, что величины коэффициентов пропорциональности k для температур с индексами s и f равны. Бо-

лее того, в первом приближении можно принять $k_R^- \approx k_R^+ = k_R$, $k_M^- \approx k_M^+ = k_M$, причем значения коэффициентов с индексом М примерно в 3 раза больше, чем значения коэффициентов с индексом R.

Для никелида титана, в котором содержание никеля на 0,2 % превышает равноатомный состав, следуя экспериментальным данным [9]

$$R_s^{0+} = 46^\circ\text{C}, R_f^{0+} = 38^\circ\text{C}, R_s^{0-} = 42^\circ\text{C}, R_f^{0-} = 50^\circ\text{C}, \quad (3)$$

$$M_s^{0+} = 5^\circ\text{C}, M_f^{0+} = -30^\circ\text{C}, M_s^{0-} = 35^\circ\text{C}, M_f^{0-} = 45^\circ\text{C},$$

$$k_R = 0.073, k_M = 0.264.$$

На рис.1 в координатах $\sigma_1 - T$ изображены соответствующие данным (3) линии начала и окончания прямых превращений (пунктир соответствует ромбоэдрическому, а сплошные линии – мартенситному превращениям).

Пусть

$$\sigma_1 = \frac{R_f^{0+} - M_s^{0+}}{\Delta k}, \quad \sigma_2 = \frac{R_s^{0+} - M_s^{0+}}{\Delta k},$$

$$\Delta k = k_M - k_R,$$

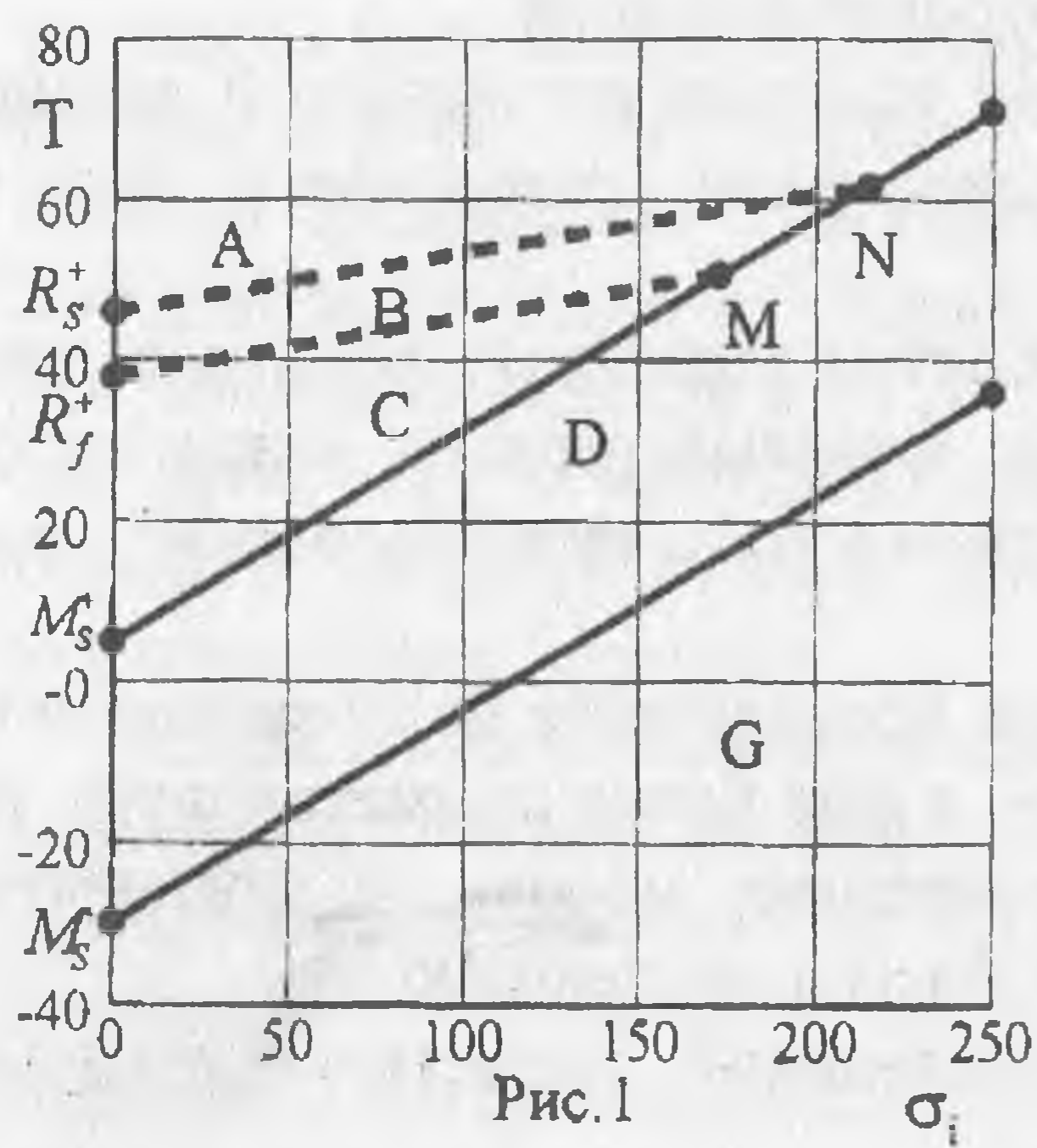


Рис.1

где σ_1 и σ_2 – абсциссы точек пересечения прямых $T = R_f^+$ и $T = R_s^+$ с прямой $T = M_s^+$. В области А прямых фазовых переходов не происходит. Область В соответствует переходу из аустенитной фазы в ромбоэдрическую (первый участок резкого роста деформаций и электрического сопротивления, с относительно небольшим деформационным эффектом). В области С прямой фазовый переход опять отсутствует (безгистерезисный участок). Как видно, продолжительность этого участка вдоль оси температур убывает с ростом приложенных напряжений, что соответствует экспериментальным данным. При $\sigma_1 = \sigma_1$ безгистерезисный участок превращается в точку перегиба М. В области D происходит переход из ромбоэдрической фазы в мартенситную (второй участок резкого роста деформаций и падения электрического сопротивления с высоким деформационным эффектом). Если точка, изображающая состояние материала пересекает линию $T = M_s^+$ между точками М и N, то прямое ромбоэдрическое превращение прерывается не завершившись и начинается переход аустенитной и ромбоэдрической фаз в мартенситную фазу. С ростом приложенного напряжения происходит движение точки пересечения от М к N. При этом температурный интервал осуществления ромбоэдрического превращения сокращается и соответствующая деформация, несмотря на рост напряжений, падает. Если точка, изображающая поведение материала, пересекает линию $T = M_s^+$ при $\sigma_1 \geq \sigma_2$, то прямое ромбоэдрическое превращение вообще отсутствует и сразу осуществляется прямое мартенситное превращение (предположение 1.2).

На рис. 2 изображены соответствующие данным (3) линии начала и окончания соответствующих обратных превращений. Пунктиром изображены линии начала и окончания обратного перехода из ромбоэдрической фазы, сплошной линией – начала и окончания перехода из мартенситной фазы. Введем обозначения:

$$\sigma_3 = \frac{R_f^- - M_f^-}{\Delta k}, \quad \sigma_4 = \frac{R_f^- - M_s^-}{\Delta k}, \quad \sigma_5 = \frac{R_s^- - M_s^-}{\Delta k}.$$

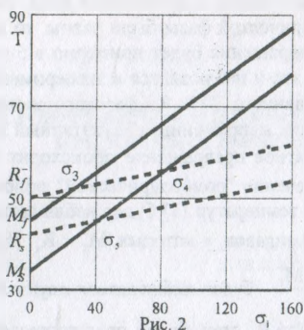


Рис. 2

Пусть напряжения, действующие при обратном превращении невелики ($\sigma_1 \leq \sigma_4$). В случае, если точка, изображающая состояние материала, пересекает линию $T = M_1^-$ при $\sigma_1 \leq \sigma_3$, обратный фазовый переход начинается с уменьшения объемной доли мартенситной фазы (если таковая имеется). При этом, до пересечения с линией $T = R_1^-$ возможен переход из мартенситной фазы как в ромбоэдрическую, так и в аустенитную фазы, превращение между которыми (т.е., переход ромбоэдрической фазы в аустенитную) не возможен в силу того, что изображающая точка находится ниже линии $T = R_2^-$. В силу предположения 2.2 в

этом случае происходит переход из мартенситной фазы в ромбоэдрическую. По достижении линии $T = R_1^-$ становится возможным переход из ромбоэдрической фазы в аустенитную. Следуя предположению 3.3, теперь переход $B19' \Rightarrow R$ прекратится и начнутся одновременные превращения $R \Rightarrow B2$ и $B19' \Rightarrow B2$. Мартенситная фаза полностью исчезнет по достижении точки, изображающей состояние системы, линии $T = M_1^-$. Ромбоэдрическая фаза полностью перейдет в аустенитную по достижении изображающей точкой линии $T = R_1^-$. В случае, если $\sigma_1 < \sigma_4$, то обратное превращение начинается с перехода ромбоэдрической фазы (если таковая присутствует) в аустенитную при пересечении точкой, изображающей состояние материала линии $T = R_2^-$. После пересечения изображающей точкой линии $T = M_1^-$ добавится еще и переход $B19' \Rightarrow B2$ (мартенсит будет переходить в аустенит в силу положения 3.3). Ромбоэдрическая фаза полностью исчезнет при пересечении линии $T = R_2^-$. Обратное превращение полностью завершится при пересечении линии $T = M_2^-$. В обоих рассмотренных случаях зоны ромбоэдрического и мартенситного фазовых переходов не будут разделяться и процесс обратного превращения будет выглядеть как одноэтапный.

Пусть теперь напряжения, действующие при обратном превращении, достаточно велики ($\sigma_1 \geq \sigma_4$, точка, изображающая состояние системы, находится правее точки пересечения прямых $T = M_1^-$ и $T = R_1^-$). Здесь поведение материала зависит от того, в каком (однофазном или двухфазном) состоянии он находится в точке начала обратного превращения. Если предшествующее прямое превращение проведено не до полного перехода в мартенситную фазу, т.е. материал состоит из мартенситной и ромбоэдрической фаз, то по достижении изображающей точкой линии $T = R_1^-$ начнется переход $R \Rightarrow B2$. Данному переходу будет соответствовать небольшой возврат деформаций, ограниченный сверху предельной деформацией ромбоэдрического превращения, которая для никелида титана примерно в пять раз ниже, чем предельная деформации мартенситного превращения под той же нагрузкой. После пересечения изображающей точкой линии $T = R_1^-$ ромбоэдрическое превращение завершится и начнется промежуточный участок, свободный от фазовых превращений, продолжительность которого вдоль оси температур возрастает с ростом приложенных напряжений. Мартенситное превращение ($B19' \Rightarrow B2$) начнется при пересечении изображающей точкой линии $T = M_1^-$ и закончится при пересечении линии $T = M_2^-$. Соответствующий деформационный эф-

фekt зависит от величины той доли мартенситной фазы, которая содержалась в материале в момент начала обратного превращения, увеличиваясь с ростом этой доли. Так, если количественные меры мартенситной и ромбоэдрической фазы были равны, то деформационный эффект второго этапа обратного превращения будет примерно в 5 раз выше деформационного эффекта первого этапа, как это и наблюдается в эксперименте [7]. Таким образом, обратное превращение из смешанного $B19'+R$ - фазового состояния будет иметь одноэтапный характер для небольших напряжений и двухэтапный характер для напряжений, больших σ_4 . Если же обратное превращение происходит из чисто мартенситного состояния, несмотря на пересечение "ромбоэдрической" полосы из-за отсутствия R - фазы для значений характерных температур (3) будет наблюдаться одноэтапный обратный переход. В то же время, для сплавов, у которых $M_f^- < R_s^-$ [5,6]

для весьма малых напряжений, меньших $\sigma_6 = \frac{R_s^- - M_f^-}{\Delta k}$, будет наблюдаться двухэтап-

ный переход, причем высокодеформационный $B19' \Rightarrow R$ этап будет предшествовать низкодеформационному $R \Rightarrow B2$ - превращению. Для промежуточных напряжений $\sigma_6 < \sigma_1 < \sigma_4$ обратное превращение будет носить одноэтапный характер, а для $\sigma_1 > \sigma_4$ характер обратного превращения будет таким же, как и для материала с характерными температурами (3). Таким образом, сформулированные предположения позволяют качественно правильно описать известные явления, не выходя за рамки линейных зависимостей характерных температур превращений от напряжений.

Работа выполнена при финансовом содействии РФФИ (проект № 99-01-01187).

Список литературы

1. Хачин В.Н., Гюнтер В.Е., Монасевич Л.А., Паскаль Ю.И. Безгистерезисные эффекты "памяти" в сплавах на основе TiNi // ДАН СССР, 1977. Т. 234. №5. С. 1059-1062.
2. Miyazaki S., Otsuka K. Deformation and transition behavior associated with the R - phase in TiNi Alloys // Metallurgical Transactions A. 1986. - V. 17A, No 1. P. 53-63.
3. Miyazaki S., Otsuka K. Mechanical behavior associated with the premartensitic rhombohedral - phase transition in a $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ alloy // Philosophical Magazine A. - 1984. - V. 50. - No 3. - P. 393-408.
4. Lin P.H., Tobushi H., Tanaka K., Ikai A. Deformation properties of TiNi shape memory alloy // Japan Society Mechanical Engineering. International Journal. Ser. A. 1996. - V. 39. - No 1. P. 108-116.
5. Tobushi H., Kimura K., Sawada T., Hattori T., Lin P.H. Recovery stress associated with R-phase transformation in TiNi shape memory alloy (properties under constant residual strain) // Japan Society Mechanical Engineering. International Journal. Ser. A. 1994. - V. 37. - No 2. P. 138-142.
6. Tobushi H., Yamada S., Hachisuka T., Ikai A., Tanaka K. Thermomechanical properties due to martensitic and phase R- phase transformations of TiNi shape memory alloy subjected to cyclic loading // Smart Materials and Structure. - 1996. - V. 5. - No 6. - P. 788 - 795.
7. Stachoviak G.V., McCormic P.G. Shape memory behavior associated with the R and martensitic transformations // Acta Metallurgica. - 1988. - V. 36. - No 2. - P. 292-297.
8. Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана. Структура и свойства. М.: "Наука", 1992.- 161 с.
9. А.А. Мовчан, С.А.Казарина, А. Мозафари. Механические эффекты $B2 \Leftrightarrow R$ превращения в никелиде титана. XXXV семинар «Актуальные проблемы прочности». Псков. 14-19 сентября 1999 г.-Ч.1.- С. 156 –160.