УДК 539.32:539.893:669.017.3

ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ

А.И.Лотков, В.Н.Гришков, В.П.Лапшин

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
634021, г.Томск, пр. Академический, 2\1
E-mail:ispms@ispms.tomsk.su

Исследовано влияние высоких гидростатических давлений до 8 ГПа при температуре 298 К на барические зависимости объема и объемного модуля упругости B2-фазы монокристаллов сплава $Ti_{50}Ni_{48}Fe_2$, на фазовый состав и структуру сплава $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$. Показано, что сплавы претерпевают мартенситное превращение в R-фазу с незначительными объемными изменениями при ≈ 4 ГПа. Предложена и апробирована на сплаве $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$ схема получения при атмосферном давлении требуемого фазового состава в образцах сплавов на основе никелида титана путем их обработки высокими давлениями.

Общепризнанна перспективность материалов, обладающих эффектом памяти формы (ЭПФ), при использовании их в качестве новых конструкционных и функциональных материалов в отраслях экономики, функционирование которых сопряжено, с одной стороны, с высокими давлениями, температурами и механическими нагрузками, разрушающими агрессивными средами, а с другой – с необходимостью разработки и создания приборов и устройств, обеспечивающих эффективный контроль, управление, автоматизацию и экологическую безопасность установок и процессов, действующих в экстремальных условиях.

В основе ЭПФ лежат мартенситные превращения (МП), которые испытывают сплавы, – в частности, на основе никелида титана, – в некоторой области давлений, температур и концентраций компонентов. Поэтому, наряду с хорошо изученным ЭПФ в зависимости от температуры и внешних напряжений, к настоящему времени открыт и бароупругий эффект памяти формы [1].

Физической причиной, ответственной за МП в сплавах, является, как известно [2], снижение устойчивости высокотемпературной (аустенитной) фазы при уменьшении температуры и/или увеличении давления по отношению к сдвигу, что сопровождается аномальным поведением многих физико-механических свойств. Среди них наиболее значимыми для развития представлений о физической природе фазовых превращений и практического использования материалов с ЭПФ являются упругие свойства, которые, вместе с частотами фононных спектров, входят в критерии механической устойчивости кристаллической решетки сплавов.

До наших работ все исследования упругих свойств кристаллической решетки сплавов на основе никелида титана были проведены лишь при нормальном давлении [3, 4]. Было показано, что все сдвиговые и продольные упругие модули высокотемпературной β(B2)-фазы в поли- и монокристаллических сплавах на основе TiNi имеют аномальную температурную зависимость как перед β→R, так и перед β→B19′ превращением. Здесь R – ромбоэдрическая мартенситная фаза и B19′ – моноклинная фаза. Обнаружено так-

же, что накануне β→R и β→R→B19′ превращений кристаллическая решетка указанных сплавов близка к упругоизотропной и становится "мягкой" во всех основных кристаллографических системах.

Нами проведен цикл исследований [5-9] по влиянию высоких гидростатических давлений P = (0 ... 8) ГПа при температуре T = 298 К на упругие свойства B2-фазы монокристаллических сплавов $Ti_{50}Ni_{50-X}Fe_X$ (X = 2, 5, 10, 15 ат.%). Измерение проводили ультразвуковым импульсно-фазовым методом на частотах 3 и 5 МГц. Установлено, что в сплаве $Ti_{50}Ni_{48}Fe_2$ аномальную зависимость от давления перед B2→R превращением показывает только модуль упругости $C' = 1/2(C_{11} - C_{12})$; сдвиговой модуль C_{44} и специальный модуль упругости

$$Cs = C' + [(C_{44} - C') \sin^2\Theta s]/2,$$

где $\Theta s = \sin^{-1}[2(C_{11} + C_{12})/(3C_{11} + 5C_{12} + 2C_{44})]^{1/2}$, перед этим превращением изменяются по кривой с максимумом. Все измеренные продольные модули упругости перед B2→R превращением имеют нормальную зависимость от давления. В сплаве $Ti_{50}Ni_{45}Fe_5$ барические зависимости всех измеренных упругих модулей в исследованной области давления (0 ... 1,8) ГПа имеют такую же тенденцию, как и в сплаве $Ti_{50}Ni_{48}Fe_2$ перед превращением B2→R. Таким образом, видно, что обнаруженное поведение упругих модулей в B2-фазе исследованных сплавов в зависимости от давления перед B2→R превращением принципиально отличается от их поведения в B2-фазе этих сплавов в зависимости от температуры.

Настоящая работа посвящена изучению объемных свойств, фазовому составу и структуре сплавов $Ti_{50}Ni_{48}Fe_2$ и $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$ – другому кругу вопросов, важных для понимания физической природы сплавов, испытывающих мартенситные превращения при изменении давления.

Указанные сплавы приготовлены из высокочистых исходных компонентов (иодидный титан; электролитический никель марки Н-0; железо, очищенное в водороде). Способ приготовления сплава $Ti_{50}Ni_{48}Fe_2$, монокристаллических образцов и режим их термомеханической обработки, а также методики измерения температур мартенситных превращений и объемных свойств в условиях воздействия гидростатического давления, описаны ранее [6-7]. Поликристаллический сплав $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$ использовался только для изучения фазового состава и структуры после обработки высокими гидростатическими давлениями. Из слитка электроискровым способом вырезали квадратные образцы со стороной 10 мм и толщиной 1 мм, которые, для снятия механических напряжений, отжигали при температуре 1073 К в течение 1 часа при остаточном давлении $P < 10^{-3}$ Па и закаливали в воду комнатной температуры. До и после термообработки образцы химически чистили в растворе $3HNO_3+1HF+1H_2O$. Барообработку образцов осуществляли при давлениях 1.2, 2.5, 4.0, 5.0, 7.0, 8.2 ГПа по схеме "гидростатическое нагружение от P = 0 до требуемого значения давления – выдержка 10 мин. – разгрузка". На каждую ступень давления использовали несколько образцов, не участвовавших ранее в эксперименте.

На рис.1 представлены приведенные экспериментальные зависимости $V(P)$ и изотермического объемного модуля упругости $B_T(P) \equiv B(P)$ (точки) в интервале давлений (0 ... 8) ГПа. Кривые 1, 3 и 4 – соответствующие зависимости, рассчитанные по универсальному уравнению состояния [10,11]:

$$P(X) = \frac{3B_0(T_0)}{X^2}(1 - X)\exp[\eta_0(T_0)(1 - X)], \quad (1)$$

$$B(X) = \frac{B_0(T_0)}{X^2}\left\{2 + [\eta_0(T_0) - 1]X - \eta_0(T_0)X^2\right\}\exp[\eta_0(T_0)(1 - X)]. \quad (2)$$

Здесь $X \equiv (V/V_0)^{1/3}$; $\eta_0(T_0) = \frac{3}{2}\left\{(\frac{\partial B}{\partial P})_0(T_0) - 1\right\}$ – параметр ангармонизма. Значок "0" обозначает опорную величину: $P_0 = 10^{-4}$ ГПа – атмосферное давление, $T_0 = 300$ K; $B_0(T_0) = 146{,}1$ ГПа и $(\partial B/\partial P)_0(T_0) = 4{,}33$ для интервала (0 ... 5,4) ГПа (кривая 3); $B_0(T_0) = 157{,}9$ ГПа и $(\partial B/\partial P)_0(T_0) = 2{,}22$ для интервала (5,4 ... 8) ГПа (кривая 4).

Из рис.1 видно, что объемный модуль упругости сплава $B(P) = -V(\partial P/\partial V)_T$ линейно увеличивается с ростом давления. Однако, начиная с 4 ГПа, $B(P)$ отклоняется от линейной зависимости, что, по нашему мнению, свидетельствует об изменениях в структуре сплава, которые, накапливаясь, приводят к появлению излома на кривой B(P) при P = 5,4 ГПа (показан вертикальной стрелкой). Можно предполагать, что указанные структурные изменения являются результатом мартенситного превращения B2→R. Обоснования такому предположению состоят в следующем.

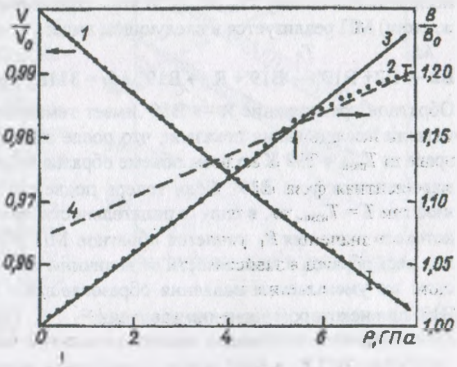

Рис.1 Зависимости нормированнных значений объема V и объемного модуля упругости B от давления в сплаве $Ti_{50}Ni_{48}Fe_2$; точки – эксперимент, линии – расчет по универсальному уравнению состояния

В исследуемом сплаве температура начала B2→R (T_R) составляет 281 K при атмосферном давлении. Известно [3], что T_R совпадает с минимумом на кривой $C'(T)$, в то время как минимум $C_{44}(T)$ находится при $T < T_R$. Аналогично этому, но уже при повышении давления, $C'(P)$ имеет минимум при P = 4 ГПа, а минимум $C_{44}(P)$ приходится на P = 5,4 ГПа [7]. Такое поведение барических зависимостей упругих постоянных и имеющиеся данные, что в сплаве близкого состава ($Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$) dT_R/dP = +4,5 K/ГПа [12], позволяют нам предположить, что в нашем сплаве превращение B2→R наступает в окрестности $P \approx 4$ - 5,4 ГПа при температуре исследования 298 K.

Известно также [3], что превращение B2→R сопровождается малой величиной объемного эффекта, который составляет ≈ 0,4 %. Этим можно объяснить, по-видимому, и тот факт, что экспериментальные зависимости $V(P)$, $B(P)$ и соответствующие им расчетные по универсальному уравнению состояния хорошо совпадают друг с другом во всем диапазоне давлений (0 ... 8) ГПа (рис.1). В то же время теоретические зависимости $V(P)$ и $B(P)$, поскольку они не предназначены для описания каких-либо фазовых превращений, не "чувствуют" происходящих изменений в сплаве (рис.1). Структурные изменения, происходящие в сплаве $Ti_{50}Ni_{48}Fe_2$ под действием давления выше 4 ГПа в результате B2→R превращения, можно было бы наблюдать прямыми методами непосредственно при наложенном на образец давлении. Однако мы не имели соответствующей аппаратуры и поэтому были лишены возможности провести прямые наблюдения. Поэтому нами была разработана и применена схема проведения эксперимента, суть которой состоит в следующем:. Для того, чтобы зафиксировать R-фазу высокого давления при P = 0, мы воспользовались, во-первых, гистерезисным характером МП

R↔B19′, и, во-вторых, тем, что, согласно [12], в сплаве $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ dT_R/dP = +4,5 К/ГПа, dM_H/dP = –17 К/ГПа, $dA_H/dP \approx dM_H/dP \approx dM_K/dP$. Здесь $M_H(M_K)$ – температура начала(конца) МП R→B19′, $A_H(A_K)$ – температура начала(конца) обратного превращения B19′→ R. Тогда, выбрав сплав с соответствующими M_H, A_H и M_K так, чтобы температура исследования, $T_{изм.}$, удовлетворяла условию $M_K < T_{изм.} < A_H$ и полагая справедливыми значения вышеприведенных производных для выбранного сплава (их абсолютные значения различаются по различным источникам [12, 13]), можно надеяться получить R-фазу при изотермическом повышении давления и обратного МП B19′→R, которая останется и после снятия давления до $P = 0$ и прямого МП R→B19′.

Описанная схема становится вполне понятной, если обратиться к выбранному для исследования сплаву $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$. В этом сплаве последовательность прямых (при охлаждении) МП реализуется в следующем виде:

$$B2 \xrightarrow{M_H} B2 + B19' \xrightarrow{T_R} B19' + R \rightarrow B19',\ M_H = 311K,\ T_R = 306K,\ M_K = 281K.$$

Обратное превращение R → B19′ имеет температуры A_H = 317 К, A_K = 340 К. Рентгеновские исследования показали, что после охлаждения ниже M_K и последующего отогрева до $T_{изм.}$ = 293 К во всем объеме образца исследуемого сплава присутствует только мартенситная фаза B19′. Если теперь подвергнуть образец гидростатическому давлению при $T = T_{изм.}$, то, в силу отрицательности производной dA_H/dP, при достижении некоторого значения P_1 начнется обратное МП B19′→R, которое охватит часть объема или весь образец в зависимости от величины приложенного давления. При изотермическом же уменьшении давления образовавшаяся R-фаза начнет превращаться в фазу B19′ при некотором значении давления $P_2 < P_1$. Однако здесь важно заметить, что и при $P = 0$ останется в образцах некоторое количество R-фазы высокого давления, так как полностью МП R → B19′ может завершиться лишь при отрицательном давлении (опять же в силу отрицательности dM_K/dP и тому обстоятельству, что $M_K < T_{изм.}$).

В реальном эксперименте исследования фазового состава образцов после обработки гидростатическим давлением в интервале (0 … 4) ГПа показали, что после снятия давления в них наблюдается только мартенситная фаза B19′, как и в исходном состоянии (рис.2,*а*). Появление незначительного количества (≈3 %) R-мартенсита после обработки давлением 2,5 ГПа (рис.3), обусловлено, по-видимому, локальными искажениями вблизи накопленных под действием давления различного типа дефектов кристаллического

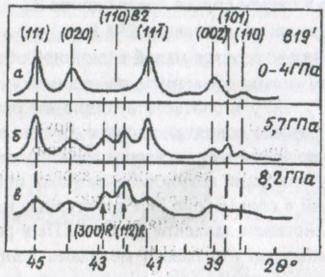

Рис.2. Фазовый состав образцов сплава $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$ после обработки гидростатическим давлением до 4,0 ГПа (а); 5,7 ГПа (в) и 8,2 ГПа (в).

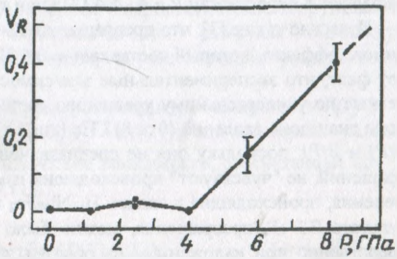

Рис.3. Объемная доля R-фазы в образцах сплава $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$ в зависимости от обработки гидростатическим давлением.

строения B19′-фазы. При нагреве образцов до 310-315 К полученный таким образом R-мартенсит бесследно исчезает.

Наиболее значительные изменения фазового состава образцов наблюдали после обработки давлениями 5.0, 7.0 и 8.2 ГПа (рис.2,*б,в*). На дифрактограммах этих образцов появляется хорошо видимый дублет R-мартенсита, пиковая и интегральная интенсивность которого (рис.2) и, следовательно, объемная доля R-фазы (рис.3) возрастают при увеличении давления. После декомпрессии от 8.2 ГПа объемная доля R-мартенсита равна 0,4 ± 0,05. Это заметно больше, чем при охлаждении от M_H до T = 293 К при атмосферном давлении, (0,1 – 0,15).

Результаты позволяют оценить, что $(dA_H/dP)_{293K} \approx -(6 \pm 0,5)$ К/ГПа для того объема образцов, который испытывает МП B19′→R непосредственно вблизи 4 ГПа. Используя это значение и полагая, что $(dA_H/dP)_{293K} \approx (dA_K/dP)_{293K} \approx (dM_K/dP)_{293K}$ (на том же основании, что и для сплавов Ti(Ni, Fe)) построена T—P диаграмма МП в сплаве $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$ (рис.4). Из рис.4 видно, что основной объем образцов должен превратиться в R-мартенсит в интервале давлений (7 … 8,5) ГПа. Кроме того, двухфазный состав сплава после обработки давлением выше 4 ГПа (рис.2,*б,в*) указывает на то, что при снятии давления происходит частичное превращение R → B19′.

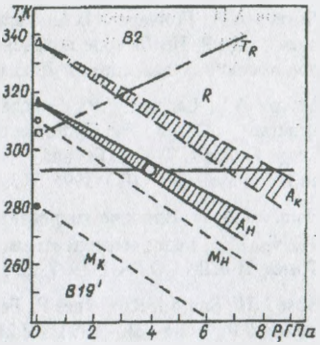

Рис.4. Вариант T-P диаграммы мартенситных превращений в сплаве $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$

Таким образом, полученные данные убедительно демонстрируют, что предложенная схема наблюдения R-фазы высокого давления в сплавах на основе TiNi при атмосферном давлении полностью подтверждается. Отсюда ясно, что сплав $Ti_{50}Ni_{48}Fe_2$ действительно претерпевает МП B2 → R при достижении давления 4 ГПа и T = 298 К, поскольку для этого сплава T_R = 281К, а dT_R/dP = +4,5 К/ГПа. При изотермическом же снятии давления образовавшаяся R-фаза не наблюдается при P = 0 вследствие узкого гистерезиса МП B2 ↔ R и незначительных объемных изменений, сопровождающих это превращение.

Список литературы

1. Лихачев В.А., Малинин В.Г., Овчаренко С.Я. Эффекты памяти формы, инициируемые всесторонним давлением / В сб.: Физ.прочн. и пластичн. мет. и сплавов. Тез.докл.13 Межд.конф., [Самара], 28 июня – 2 июля, 1992. Самара, 1992. С.229.

2. Кауфман Л., Коэн М. Термодинамика и кинетика мартенситных превращений // Т.4. М.: Металлургиздат, 1961. С.192 – 289.

3. Лотков А.И. Структурные и фазовые превращения в сплавах на основе никелида титана. Автореф. дисс. ...доктора физ.-мат.наук. Томск: СФТИ при ТГУ, 1991.

4. Никелид титана: Структура и свойства / В.Н.Хачин, В.Г.Пушин, В.В.Кондратьев. - М.: Наука, 1992. 160 с.

5. Лотков А.И., Гончарова В.А., Лапшин В.П., Гришков В.Н., Подлевских М.Н. Влияние гидростатического давления на упругие постоянные B2 - фазы сплава $Ti_{50}Ni_{48}Fe_2$ с эффектом памяти формы // Доклады РАН. 1993. Т.330, № 2. С. 191 - 193.

6. Лотков А.И., Гончарова В.А., Лапшин В.П., Гришков В.Н., Подлевских М.Н. Упругие свойства монокристаллического $Ti_{50}Ni_{48}Fe_2$ под давлением // ФТТ. 1993. Т.35, Вып.11. С. 2885 - 2890.

7. Лотков А.И., Гончарова В.А., Лапшин В.П., Чернышева Е.В., Гришков В.Н., Дмитриев Дм.Р. Необычное поведение упругих свойств B2 - фазы сплава $Ti_{50}Ni_{48}Fe_2$ при высоких давлениях // Доклады РАН. 1995. Т.343, № 2. С. 187 - 190.

8. Lotkov A.I., Lapshin V.P., Goncharova V.A., Chernysheva H.V., Grishkov V.N. and Dmitriev Dm. R. The Hydrostatic Pressure Effect on Elastic Properties of B2 - Phase Single Crystals $Ti_{50}Ni_{48}Fe_2$ and $Ti_{50}Ni_{45}Fe_5$ Alloys // J. de Physique IV (Col. C8, Suppl. au J. de Physique III). 1995. V.5. P. C8-729 - C8-734.

9. Лапшин В. П. Влияние гидростатического давления на упругие свойства сплавов $Ti_{50}Ni_{50-x}Fe_x$ перед мартенситным превращением B2→R. Автореф.дисс. ... к.ф.м.н. Томск: ИФПМ СО РАН, 1997. 22 с.

10. Rose J. H., Smith J. R., Guinea F., Ferrante J. Universal features of the equation of state of metals // Phys. Rev. B. - 1984. - V.29. - N.6. - P.2963 - 2969.

11. Vinet P., Smith J.R., Ferrante J., Rose J.H. Temperature effects on the universal equation of state of solids // Phys. Rev. B. - 1987. - V.35. - N.4. - P.1945 - 1953.

12. Закревский И.Г., Кокорин В.В., Черненко В.А., Качалов В.М. Мартенситные превращения в интерметаллиде $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ при высоких давлениях // Металлофизика. - 1987. - Т.9. - №1. - С.107 - 109.

13. Chernenko V.A. High Pressure Effects on the Martensitic Transformations // J. de Physique IV, Suppl. III. - 1995. - V.5. - P.C8-77 - C8-82.

318396

Библиотека ВГТУ