

УДК 669.295; 669.245; 539.26

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУР МАРТЕНСИТНО-АУСТЕНИТНОГО ПЕРЕХОДА СПЛАВА НА ОСНОВЕ TiNi МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА

© Н.Н. Попов, Н.Д. Севрюгина, М.Ю. Сидоркин, И.В. Севрюгин

Россия, Саров, Российский Федеральный Ядерный Центр – ВНИИ экспериментальной физики

Popov N.N., Sevryugina N.D., Sidorkin M.Yu., Sevryugin I.V. Study of martensite-austenite transformation temperatures of TiNi – based alloy using X-ray phase analysis. On «Rigaku» diffractometer D_{max}/RC , using a low-temperature attachment, the x-ray phase studies of TiNi-based alloy samples of TN1 type have been carried out aiming at defining more precisely the kinetics and the sequence of martensite transformation and the characteristic temperatures of this transformation as well. It was noted that the x-ray phase method considered to be direct and more sensitive provides a more broad interval of hysteresis along the temperature scale than the data obtained by the alloy manufacturer using the indirect methods. Moreover, a tendency to decrease of the characteristic temperatures was observed, which depended on the increase of a number of complete heating-cooling cycles and on the change of phase transmission sequence.

В настоящее время материалы, обладающие эффектом памяти формы, широко используются в технике. В связи с этим возникает проблема точного контроля температур фазовых переходов и последовательности мартенситных превращений, что и явилось целью данной работы.

Исследования проводили на образцах сплава TN1, вырезанных из прутка диаметром 110 мм. Согласно сертификату, полученному в ВИЛСе, химический состав материала данного прутка был следующий: Ti - 44,8 %, Ni - 55,1 %, Fe - 0,03 %, Si - 0,1 %, Co - 0,2 %, C - 0,01 %.

Данная статья посвящена исследованию температур мартенситно-аустенитного перехода сплава на основе TiNi методом рентгенофазового анализа.

По литературным данным [1, 2] в зависимости от предварительного воздействия различных факторов и вариаций химического состава в сплавах системы Ti-Ni мартенситно-аустенитные превращения развиваются по нескольким схемам. Наиболее распространенные схемы превращений приведены в работе [3]. В данной работе для исследований использовался сплав марки TN1 в отожженном состоянии. Для этого сплава мартенситные превращения развиваются по следующей схеме:

нагрев: $B19' \rightarrow B2$;
охлаждение: $B2 \rightarrow B2+B19' \rightarrow R+B19' \rightarrow B19'$.

Для экспериментов по рентгенофазовому анализу от прутка диаметром 110 мм отрезали электроискровым методом 3 образца с размерами $18 \times 18 \times 2$. Затем образцы шлифовали для удаления поверхностного слоя, загрязнённого примесями при электроискровой резке. По сведению многих авторов [1, 3], основным способом нейтрализации наклёпанного слоя никелида титана является отжиг при температуре $500-800^\circ \text{C}$ в течение 0,5 - 1 ч.

Для предотвращения окисления поверхности образца отжиг проводили при давлении $(1-6) \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст. Однако проведённые фазовые исследования образца непосредственно после отжига показывают наличие остаточного наклёпанного слоя, характеризующегося собственными температурами переходов в диапазоне от -60°C до 0°C . Поэтому для полного снятия поверхностного наклёпанного слоя использовали травление раствором азотной и плавиковой кислоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Уточнённое исследование температур мартенситно-аустенитного перехода сплава TN1 проводили на рентгеновском дифрактометре D_{max}/RC фирмы «Rigaku» с

Характеристики температуры, полученные рентгенофазовым методом в ходе трех циклов нагрев-охлаждение, и данные изготовителя

Таблица 1.

	Данные изготовителя	Образец К			Образец Н			Образец НК		
		Номер цикла			Номер цикла			Номер цикла		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3
$A_m, ^\circ\text{C}$	55	56	53	50	48	44	42	61	54	52
$A_s, ^\circ\text{C}$	66	74	72	70	66	64	62	76	72	70
$M_m, ^\circ\text{C}$	44	42	40	38	36	36	33	40	38	38
$M_s, ^\circ\text{C}$	36	32	30	26	12	13	15	32	25	25

использованием K_α излучения Си анода. Полученные дифрактограммы подвергали стандартной обработке (сглаживание, вычитание фона, отделение линий $K_{\alpha 2}$) и по полученным данным определяли дифракционные пики и соответствующие им межплоскостные расстояния. Для получения уточнённых данных по измерению температур фазовых превращений каждый из трёх образцов подвергался трёхкратному циклу нагрева и охлаждения до полного превращения мартенсита в аустенит и наоборот. Образцы имели маркировку: К; Н; НК.

Параметром, отвечающим за процентное содержание фазы в материале, была взята относительная интенсивность пика брегговского отражения, соответствующая данной фазе после вычитания фона. Причём характеристические температуры определялись следующим образом:

1. За температуру начала мартенситного (или аустенитного) превращения берётся температура, при которой фиксируется превышение интенсивности брегговского отражения соответствующей фазы в 1,3 раза интенсивности фона.

2. За температуру конца мартенситного (или аустенитного) превращения берётся температура, при последующем повышении которой интенсивность брегговского отражения соответствующей фазы больше значимо не изменяется.

Нормировка интенсивности пика фазы производилась на интенсивность пика той же фазы, находящейся в полностью однофазовой области. В табл. 1 приводятся, исходя из приведённых выше условий, характеристические температуры для всех трёх образцов, полученные рентгенофазовым методом в ходе трёх циклов нагрев-охлаждение и данные изготовителя.

Здесь и далее на рис. 1 A_n , A_k - температура начала и конца образования аустенита соответственно, M_n , M_k - температура начала и конца образования мартенсита соответственно, R_n - температура появления R-фазы.

На основании этих данных можно заметить, что характеристические температуры образца Н заметно отличаются от двух других образцов. Скорее всего, это связано с небольшим отличием в химическом составе образца и предварительной подготовкой его, что нам не удалось зафиксировать. Разницу между характеристическими температурами, полученными рентгенофазовым методом, и данными изготовителя можно объяснить отличием двух методов, с помощью которых эти температуры фиксировались. Рентгенофазовый метод является прямым методом регистрации изменения фаз, а изготовители пользовались косвенным методом, подробно описанным в работе [4]. Соответственно, рентгенофазовый метод является более чувствительным и поэтому регистрирует более широкий гистерезис температур. Это видно из сравнения данных изготовителя и полученных нами:

данные изготовителя: $A_n - M_k = 19$, $A_k - M_n = 22$; определённые нами данные: $A_n - M_k = 26$, 36, 29, $A_k - M_n = 32$, 30, 36.

Кроме того, как было отмечено ранее, на характеристических температурах сказывается любая предыстория образца.

В ходе первой серии экспериментов было отмечено, что термоциклирование заметно влияет на

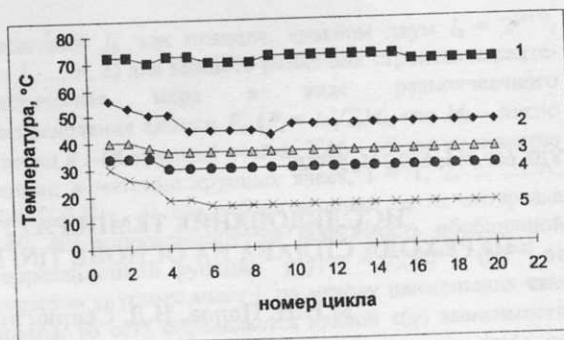


Рис. 1. Зависимость изменения температур мартенситно-аустенитных переходов от количества циклов нагрев-охлаждение. 1 - A_n ; 2 - A_k ; 3 - M_n ; 4 - M_k ; 5 - R_n .

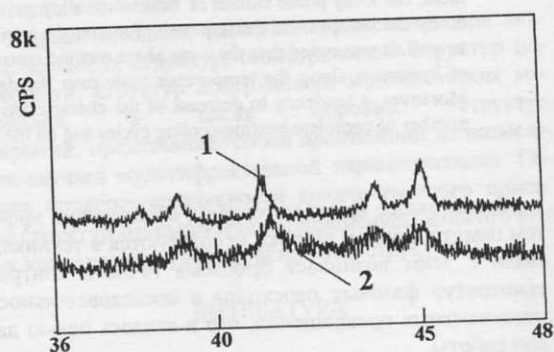


Рис. 2. Дифрактограмма, соответствующая полному мартенситу для 1-го и 20-го цикла. 1 - 1 цикл; 2 - 20 цикл.

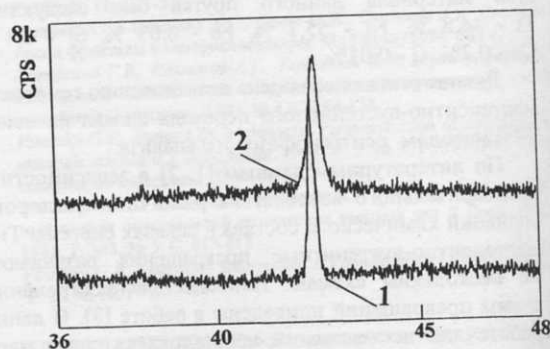


Рис. 3. Дифрактограмма, соответствующая полному аустениту для 1-го и 20-го цикла. 1 - 1 цикл; 2 - 20 цикл.

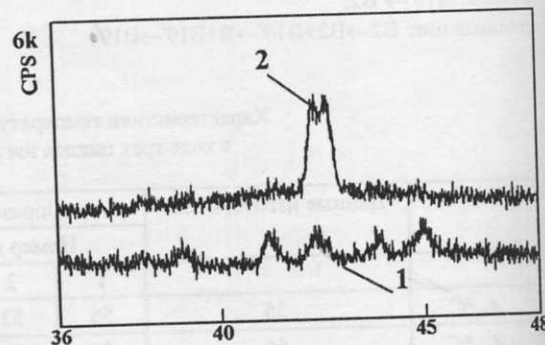


Рис. 4. Дифрактограмма, соответствующая появлению R-фазы для 1-го и 20-го цикла. 1 - 1 цикл; 2 - 20 цикл.

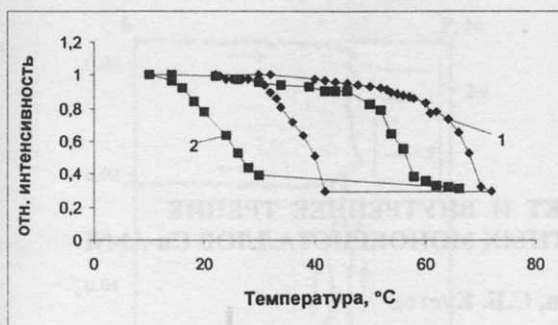


Рис. 5. Петля гистерезиса для мартенсита для 1-го и 20-го цикла. 1 - 1 цикл; 2 - 20 цикл.

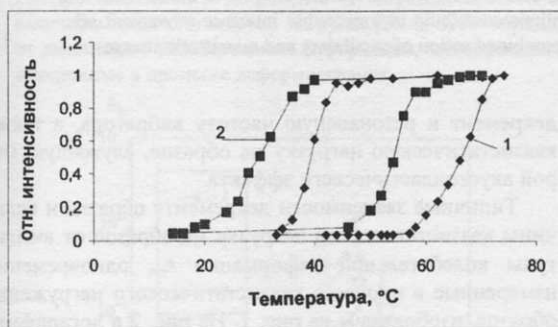


Рис. 6. Петля гистерезиса для аустенита для 1-го и 20-го цикла. 1 - 1 цикл; 2 - 20 цикл

характеристические температуры образцов, что видно из данных табл. 1.

Поэтому было проведено исследование зависимости изменений характеристических температур от количества полных циклов нагрев-охлаждение.

Эксперименты проводились на образце К, как наиболее типичном для данного сплава. На рис. 1 представлена зависимость изменений температур мартенситно-аустенитных переходов от количества циклов. Из этой зависимости можно сделать несколько выводов:

1. Температуры фазовых превращений по разному реагируют на термоциклирование. Одни заметно изменяются (как A_n и M_n), на другие оно почти не действует (как A_K).

2. Примерно через 5-10 циклов температуры выходят на стабильный уровень, и дальнейшее термоциклирование не приносит изменений.

3. Кроме того, видно, что термоциклирование расширяет область двухфазности и, следовательно, петлю гистерезиса, т. к. A_K практически не меняется, а M_K

уменьшилось на 15°

На рис. 2, 3 и 4 представлены дифрактограммы, характеризующие внутреннее состояние полного мартенсита, полного аустенита и появления R -фазы, соответственно снятые для первого и двадцатого цикла. При сравнительном анализе приведённых дифрактограмм можно отметить несколько наблюдаемых тенденций.

1. Термоциклирование повышает полноту $B2 \rightarrow R$ перехода (рис. 4). С нарастанием цикличности величина угла расщепления дуплетов при охлаждении нарастает, что указывает на прогрессирующее уменьшение угла ромбоэдричности, кроме того увеличивается интенсивность отражения R -фазы.

2. Произошла смена схемы мартенситного превращения. Теперь последовательность следующая: $B2 \rightarrow R \rightarrow R+ B19' \rightarrow B19'$, то есть в начале полностью формируется R -фаза, а потом только образуется моноклинная структура $B19'$.

3. При термоциклировании наблюдается фазовый наклёп, который уже после 20-ти циклов даёт заметные изменения (рис. 2 и 3). Это проявляется в снижении интенсивностей отражений как аустенита, так и мартенсита, в уширении дифракционных линий и в смещении межплоскостных расстояний дифракционных максимумов. Всё это свидетельствует о накоплении дефектов кристаллического состояния материала.

На основании снятых дифрактограмм для образца К построены графики, показывающие изменение содержания различных фаз (мартенсита, аустенита) в зависимости от температуры по полному циклу превращений для первого и двадцатого цикла. На рис. 5 приводится петля гистерезиса для мартенсита, рис. 6 - петля гистерезиса для аустенита. Они наглядно подтверждают сдвиг мартенситного преобразования в низкотемпературную область и уширение петли гистерезиса, особенно для мартенситной фазы. Отметим, что ранее в [5] нами было зафиксировано уменьшение на $8-10^\circ \text{C}$ температур восстановления формы муфт из сплава ТН1 после их 10-кратного дорнования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лихачев В.А., Кузьмин С.А., Каменцева З.П. Эффект памяти формы. Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1987. 216 с.
2. Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана. М.: Наука, 1992. 160 с.
3. Пушин В.Г., Хачин В.Н., Иванова Л.Ю. Особенности микроструктуры и фазовых превращений в тройных сплавах $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x$ с эффектом памяти формы // ФММ. 1994. Т. 77. Вып. 5. С. 130-154.
4. Определение температур мартенситных превращений в сплавах типа ТН методом измерения деформации при малых нагрузках: Методическая рекомендация / Испол. Ю.М. Лебедев, С.В. Олейников, С.Я. Петров. М.: ВИЛС, 1982. 16 с.
5. Попов Н.Н., Аушев А.А., Аушева И.Н., Севрюгин И.В. Влияние многократного дорнования и последующего нагрева на характеристики муфт из никелида титана // М и ТОМ. 1996. № 3. С. 33-35.