

УДК 669.295'24

©1998 г. Л.Л. Мейснер, В.П. Сивоха, О.Б.Перевалова, О.В. Мехоношин

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА МОРФОЛОГИЮ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ
СПЛАВА $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{10}$

Электронно-микроскопическим и рентгенодифракционным методами исследованы микроструктура и фазовый состав сплава $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{10}$, изучены особенности его атомно-кристаллической и тонкой структур, сформировавшихся после применения двух термообработок, различающихся только скоростями охлаждения образцов после отжига при одинаковой температуре. Сделан вывод о сильном влиянии скорости охлаждения на полноту мартенситного превращения (МП). Учитывая, что в сплавах на основе никелида титана изменение химического соотношения компонентов Ni и Ti является главным рычагом в управлении МП, можно предполагать, что неполное МП в закаленном сплаве и, напротив, почти полное МП в медленно охлажденном сплаве являются следствием различия химического состава исходной фазы B2, установившегося после образования вторичных фаз.

В ранних работах [1 — 4] авторами изучены мартенситное превращение (МП) $B2 \rightleftharpoons B19'$ и обусловленные им особые неупругие свойства, в частности эффект памяти формы (ЭПФ) в системе сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50-x}\text{Zr}_x$. Согласно этим и полученным в ряде других работ¹ [5,6] результатам сплавы, соответствующие данному разрезу, при содержании в них Zr от 10 до 20 ат. % проявляют «высокотемпературный» ЭПФ в интервале температур МП. Температуры МП и ЭПФ повышаются с увеличением содержания циркония в сплаве и сильно зависят от исходной термической обработки этого материала в аустенитном состоянии.

Цель настоящей работы — исследовать влияние изменения режима исходной термообработки на фазовый состав, морфологию превращающихся фаз, температуру и полноту МП в сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{10}$.

Материал и методика эксперимента. Сплав $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{10}$ приготовлен из высокочистых йодидных титана и циркония, никеля марки НО электродуговой плавкой в атмосфере аргона многократным переплавом. Сплав гомогенизировали при 1223 К в течение 1 сут в вакуумной печи. Для исследования после нагрева от 1073 К в течение 1 ч одну часть образцов закалывали в воде, другую — охлаждали с печью.

Структуру и фазовый состав образцов изучали при комнатной температуре методами просвечивающей дифракционной электронной микроскопии на тонких фольгах на электронном микроскопе «Tesla BS-540» и рентгеновской дифрактометрии на ДРОН-3,0 с исполь-

зованием монохроматизированных $\text{Cu } K_\alpha$ - и $\text{Fe } K_\alpha$ -излучений.

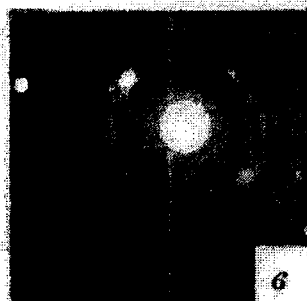
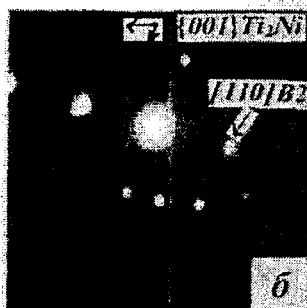
Температуры прямого и обратного МП определяли четырехточечным методом по температурным зависимостям электросопротивления $\rho(T)$.

Результаты эксперимента. Согласно [1 — 4] интервал прямого и обратного МП $B2 \rightleftharpoons B19'$ в сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{10}$ расположен между 330 и 420 К. Поэтому ожидалось, что при комнатной температуре ($T_{\text{комн}} = 293$ К) сплав должен находиться полностью в мартенситном состоянии. Однако совместные рентгеновские и электронно-микроскопические исследования показали, что структурные состояния сплава в условиях разных исходных термообработок не соответствуют ожидаемым и существенно различаются между собой. Так, в результате закалки образцов от 1073 К в воде зафиксирована высокотемпературная фаза B2, сохранившаяся при $T_{\text{комн}}$ почти во всем объеме образца. После медленного охлаждения образцов с печью от той же температуры равновесное состояние сплава при $T_{\text{комн}}$ в основном его объеме характеризуется мартенситной фазой со структурой B19'.

По результатам количественного фазового рентгеноструктурного анализа закаленные образцы сплава имеют следующий фазовый состав, об. %: $<90B2 + \sim 5B19' + \sim 5\text{Ti}_2\text{Ni} + <3 \text{Ni}_{10}(\text{Ti}, \text{Zr})_7$. Здесь фаза B2 имеет упорядоченную по типу CsCl структуру с периодом элементарной ячейки $a = 0,3039 \pm 0,0005$ нм, фаза B19' — ромбоэдрическую структуру с периодами $a = 0,302 \pm 0,001$, $b = 0,407 \pm 0,001$, $c = 0,475 \pm 0,001$ нм и углом моноклинности $\beta = 99,92^\circ$, Ti_2Ni —

¹ Krupp GmbH. Essen: Pat. DE 4006076. Cl. Fried 1990.

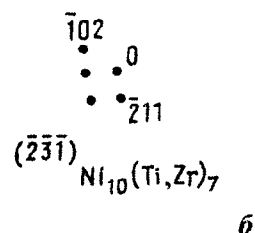
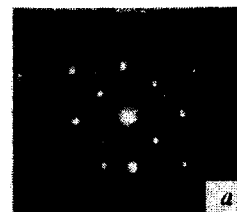
фаза на основе ГЦК-решетки с периодом ячейки $a = 1,133 \pm 0,001$ нм, $\text{Ni}_{10}(\text{Ti,Zr})_7$ — фаза на основе интерметаллида $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$, имеющего простую ромбическую решетку с периодами элементарной ячейки $a = 1,250 \pm 0,001$, $b = 0,921 \pm 0,001$, $c = 0,933 \pm 0,001$ нм.



Фиг.1. Светлопольное изображение (а) и электронограммы (б, в) закаленного сплава $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{10}$

Светлопольное изображение микроструктуры фазы B2, содержащей частицы фазы Ti_2Ni , и соответствующие им микродифракционные картины в закаленном сплаве показаны на фиг.1. Как видно, отдельные объемы ($\sim 2,5 \cdot 10^{-13}$ см³) фазы B2 содержат выделения фазы Ti_2Ni в виде нанокристаллических включений размерами 3 — 9 нм, распределенных либо статистически равномерно, либо объединенных «в строчку». Вероятность наблюдения таких микрообъемов мала, поэтому объемная доля фазы Ti_2Ni в закаленном образце не превышает 0,03

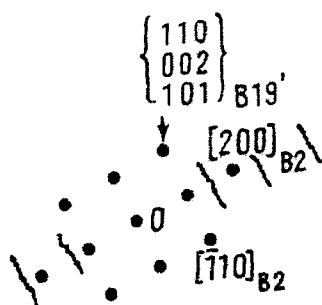
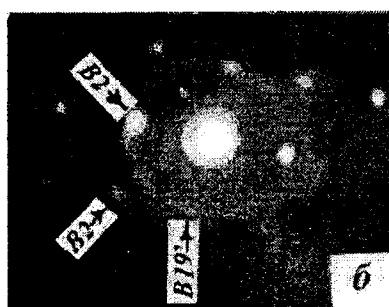
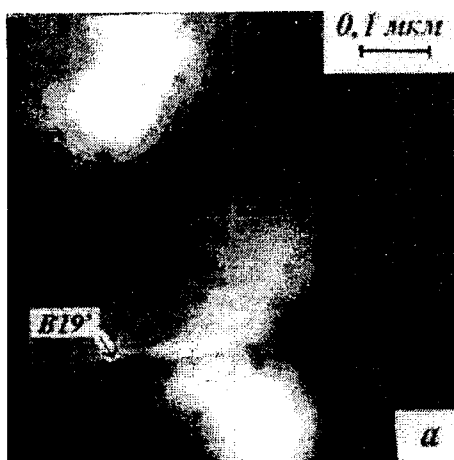
— 0,05, что согласуется и с данными рентгеноструктурного анализа. На микродифракциях (фиг. 1, б, в) помимо основных брэгговских рефлексов, соответствующих B2-структуре, имеет место картина диффузного рассеяния в виде распределенных упорядоченным образом (в виде сетки) тяжей, которая обусловлена наличием и морфологическими особенностями фазы Ti_2Ni .



Фиг.2. Электронограмма (а) и схема расположения рефлексов фазы $\text{Ni}_{10}(\text{Ti,Zr})_7$ (б) в закаленном сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{10}$

Объемная доля фазы $\text{Ni}_{10}(\text{Ti,Zr})_7$ также не превышает 0,03. Получить светлопольное изображение фазы $\text{Ni}_{10}(\text{Ti,Zr})_7$ не удалось, однако о ее существовании свидетельствуют рефлексы на микродифракции (фиг.2, а, б), принадлежащие плоскости обратной решетки $(\bar{2}\bar{3}\bar{1})$ фазы $\text{Ni}_{10}(\text{Ti,Zr})_7$. Поскольку рефлексы данной фазы имеют значительно меньшую интенсивность, чем рефлексы основной фазы B2, отсюда следует, что фаза $\text{Ni}_{10}(\text{Ti,Zr})_7$ является мелкодисперсной с размерами отдельных частиц не менее 100 нм. При размерах частиц < 100 нм на микродифракции появляются дебаевские кольца, состоящие из рефлексов исследуемой фазы, чего в данном случае не наблюдалось.

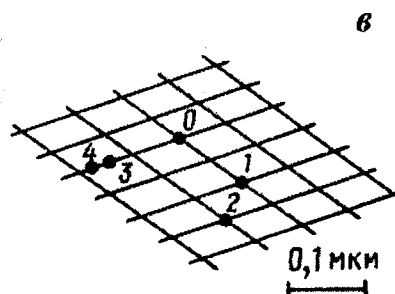
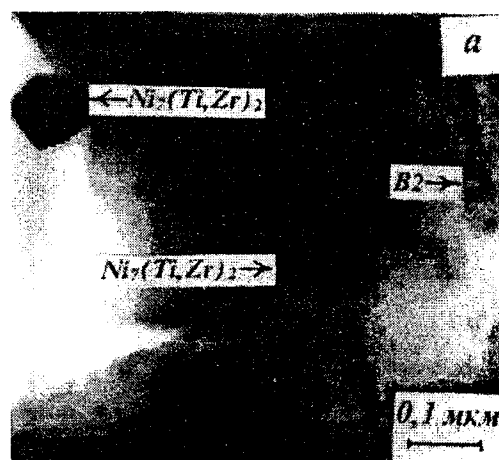
Мартенсит B19', содержание которого вследствие закалки высокотемпературного состояния оказалось незначительным, существует в образце в виде прослоек линзовидной формы с поперечными размерами около 20 и продольными размерами около 100 — 200 нм. На фиг. 3, а приведено светлопольное изображение микроструктуры, где наряду с мелкодисперсными частицами фазы Ti_2Ni присутствует B19'-мартенсит в виде прослоек в основной B2-матрице. Соответствующая микродифракция (фиг. 3,



Фиг.3. Светлопольное изображение (а), электронограмма (б) и схема расположения рефлексов B2 и B19' фаз (в) медленно охлажденного с печью сплава $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{10}$

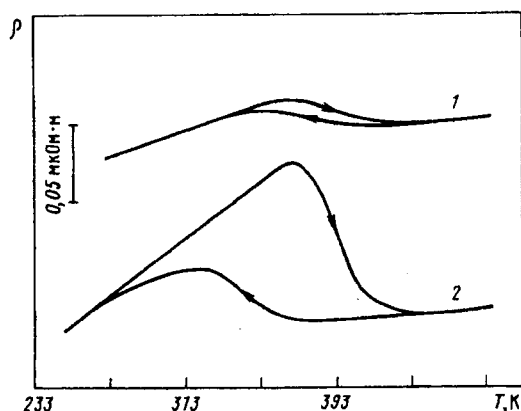
б) содержит интенсивные рефлексы фаз как B2, так и B19'. Кроме того, данная микродифракция имеет диффузные дебаевские кольца и тяжи вблизи рефлексов фазы Ti_2Ni (фиг. 3, в), что обусловлено нанокристаллическостью данной фазы.

Образцы сплава, охлажденного с печью, согласно рентгенофазовому анализу имеют следующий фазовый состав, об. %: $\sim 10\text{B2} + \sim 80\text{B19}' + \sim 5\text{Ti}_2\text{Ni} + <3\text{Ni}_7(\text{Ti,Zr})_2$. Основная фаза, определяющая свойства сплава и содержащаяся в нем в объеме ~ 80 об. %, — это мартенсит со структурой B19' ($a = 0,294 \pm 0,001$, $b = 0,408 \pm 0,001$, $c = 0,470 \pm 0,001$ нм, $\beta = 99,92^\circ$). Остаточная фаза B2 в количестве ~ 10 об. % распределена в мартенситной матрице либо в виде узких локализованных ламелей с четкими пло-



Фиг.4. Светлопольное изображение (а), электронограмма (б) и схема расположения рефлексов фаз B2 и $\text{Ni}_7(\text{Ti,Zr})_2$ (в) медленно охлажденного с печью сплава $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{10}$

скими границами, либо в виде областей размерами $0,3 - 0,4$ мкм с размытыми межфазными границами (фиг. 4, а). Фаза $\text{Ni}_7(\text{Ti,Zr})_2$ содержится в матрице в виде частиц округлой формы с размерами около 100 нм. Заметим, что размеры и характер распределения в объеме частиц фазы $\text{Ni}_7(\text{Ti,Zr})_2$ в сплаве, медленно охлажденном с печью, и фазы $\text{Ni}_{10}(\text{Ti,Zr})_7$ в закаленном сплаве одинаковы. Микроструктура фазы Ti_2Ni подобна описанной выше для случая закаленных образцов. Фаза распределена в отдельных объемах основной мартенситной фазы в виде нанокристаллических частиц. На фиг. 4, б, в показана типичная для данного сплава микродифракционная картина. Здесь помимо рефлексов, принадлежащих плоскости (100) обратной решетки фазы B19' ($g_1 = [002]$,



Фиг.5. Температурные зависимости электро-сопротивления в сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{10}$ в закаленном состоянии (1) и после медленного охлаждения с печью (2)

$g_2 = [012])$, присутствуют рефлексы фаз B2 ($g_3 = [011]$) и $\text{Ni}_7(\text{Ti}, \text{Zr})_2$ ($g_4 = [330]$).

В работах [1, 3, 4] показано, что специфика температурных зависимостей электросопротивления $\rho(T)$ в интервалах прямого ($M_s \rightarrow M_f$) и обратного ($A_s \rightarrow A_f$) МП для сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50-x}\text{Zr}_x$ заключается в увеличении ρ при понижении температуры испытаний и его падении при последующем повышении температуры. Сравнение кривых $\rho(T)$ для закаленных и охлажденных с печью образцов (фиг. 5, кр. 1, 2) позволяет заключить, что МП осуществляется и имеет обратимый характер в сплаве после обоих видов термообработок. Однако полнота этого превращения в каждом случае оказывается различной.

Принимая во внимание, что величина относительного изменения $\rho(T)$ в интервале МП взаимосвязана с полнотой этого превращения в целом объеме образца, можно заключить, что незначительное увеличение электросопротивления с понижением температуры на кривой

$\rho(T)$ для закаленного сплава (фиг. 5, кр. 1) и, напротив, очень большое увеличение ρ для медленно охлажденного сплава (фиг. 5, кр. 2) вызваны тем, что в первом случае МП охватывает незначительное количество исходной фазы B2, а во втором — почти весь ее объем.

Этот вывод согласуется и с данными рентгеноструктурного фазового анализа и электронной микроскопии, согласно которым, как отмечалось выше, при $T_{\text{комн}}$ в закаленных образцах обнаружилось не более 5 об. % мартенсита, а в охлажденных с печью — около 80 об. %. Следует отметить, что закалка сплава приводит к расширению на 20 — 30 К температурных интервалов прямого ($|M_s - M_f|$) и обратного ($|A_s - A_f|$) МП и сдвигу температур прямого МП в область высоких температур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мейснер Л.Л., Сивоха В.П., Гришков В.Н. Неупругое поведение сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50-x}\text{Zr}_x$ при $B2 \rightarrow B19'$ мартенситном превращении // Изв. вузов. Физика. 1995. Т. 38. № 3. С. 37.
2. Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов: В 2 т. Новосибирск: Наука, 1995. Т. 2. С. 202.
3. Meisner L.L., Sivokha V.P., Grishkov V.N. The Martensitic transformations and the shape memory effect in $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50-x}\text{Zr}_x$ alloys // Shape Memory Materials '94. Beijing: Intern. Acad. Publ., 1994. P. 263.
4. Meisner L., Sivokha V. Deformation of crystal lattice in the process of martensitic transformation in alloys of $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50-x}\text{Zr}_x$ // J. Physique IV. Colloque C8, supplement au J. Physique III. 1995. V. 5. P. C8 -765.
5. Mulder J.H., Maas J.H., Beyer J. Martensitic transformations and shape memory effects in TiNiZr alloys // Intern. Conf. Martensitic Trans. (ICOMAT'92). California, 1992.
6. Moorlegghem W.Van. Abstract of the dissertation submitted for a defence to receive Ph.D.Degree. Kiev, 1994.