

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВА НА ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ СИСТЕМЫ Ti-Ni-Nb

Попов Н. Н., Прокошкин С. Д.*, Сысоева Т. И., Ларькин В. Ф., Костылев И. В.

Российский Федеральный Ядерный Центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, Саров Нижегородской обл.

porov@astravniicf.ru

* Московский государственный институт стали и сплавов, Москва

Введение

Использование традиционных сплавов с памятью формы (СПФ) системы Ti–Ni–Fe для создания термомеханических муфт (ТММ), обеспечивающих термомеханическое соединение (ТМС) трубопроводов и деталей конструкций, ограничено [1–3]. В основном, это связано с тем, что технология его использования достаточно сложна, поскольку ТММ из сплава Ti–Ni–Fe необходимо деформировать, хранить и устанавливать при криогенных температурах. Вместе с тем, в последнее время было обнаружено, что температуру деформации, хранения и установки ТММ можно существенно повысить за счет дополнительного легирования никелида титана ниобием [4, 5]. При этом свойства сплава можно изменить таким образом, чтобы деформацию, наводящую ЭПФ, проводить при температурах от минус 50 °C до минус 90 °C, а восстановление формы (т.е. «срабатывание» муфты) – при нагреве выше комнатной температуры. Это открывает возможность создания муфт из СПФ, способных к длительному хранению при комнатных температурах до их использования.

В публикациях [5–12] описаны структура, свойства и применение СПФ Ti–Ni–Nb в качестве материала ТММ. Однако оптимизация составов указанных сплавов по свойствам до сих пор отсутствует, основные исследования проведены на практически случайно выбранных композициях 44Ti–47Ni–9Nb (ат. %) [5–11] и 45Ti–45Ni–10Nb (ат. %) [5]. В связи с этим, требуется проведение систематического исследования сплавов системы Ti–Ni–Nb с целью оптимизации их по функциональным свойствам для конкретных условий службы. Поэтому целью данной работы являлось проведение исследования по влиянию химического и фазового состава четырех сплавов системы Ti–Ni–Nb на функциональные и механические свойства, с целью дальнейшего использования их в качестве материала для создания надежных и легкоразборных термомеханических соединений.

Материалы и методика исследований

Исследования проводились на четырех сплавах системы Ti–Ni–Nb разного состава (табл. 1).

Таблица 1. Химический состав сплавов системы Ti–Ni–Nb

№ сплава	Ti, ат. %	Ni, ат. %	Nb, ат. %
1	45,0	45,0	10,0
2	44,0	47,0	9,0
3	44,0	44,5	11,5
4	43,5	47,0	9,5

Сначала литые заготовки сплавов в виде дисков нагревали в электропечи при 850 °C (~30 мин) и прокатывали с обжатием ~0,4 и последующим охлаждением на воздухе для рекристаллизации и измельчения зерна аустенита. Далее образцы охлаждали в жидким азотом для реализации мартенситного превращения, после чего проводили закалку от 800 °C (выдержка ~30 минут) в воду для одной партии образцов и высокотемпературную механическую обработку (ВТМО) с деформационной прокаткой при 800 °C с обжатием ~0,3 и немедленным охлаждением в воде для другой. Термомеханическую обработку использовали с целью улучшения комплекса функциональных и механических свойств.

Рентгеноструктурные исследования проводили на рентгеновском дифрактометре в излучении, генерируемом медным анодом. Исследование по влиянию химического состава материала на механические свойства сплавов, а также измерение температур возникновения и окончания интенсивного роста реактивных напряжений и определение их максимального значения проводили на испытательной машине UTS-100K.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Фазовый состав и температуры фазовых переходов. В результате рентгенофазового анализа сплавов системы Ti–Ni–Nb, было установлено, что фазовый состав всех сплавов одинаков: при комнатной температуре основной структурной составляющей является никелид титана NiTi (B2-аустенит, имеющий решетку, упорядоченную по типу CsCl) (см. Рис.). Другая фаза, присутствующая в значительном количестве – ниобий Nb, имеющий ОЦК решетку. Кроме линий основных фаз на рентгенограммах присутствует слабая линия {511} "паразитной" фазы Ti_2Ni (ГЦК решетка). Эта фаза образуется в условиях неравновесной плавки и мало изменяется при дальнейшей обработке. Проведение термомеханической термообработки не вызывает изменения фазового состава.

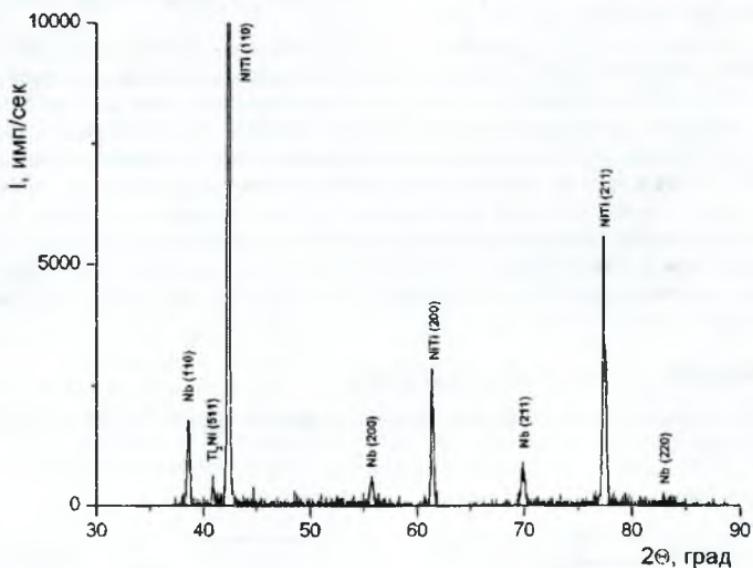


Рис. Типичная дифрактограмма сплавов №1–4 системы Ti–Ni–Nb при температуре 20°C.

При охлаждении образцов в результате происходящего мартенситного превращения картина меняется. При этом аустенит (B2) почти полностью переходит в мартенсит (B19'). Также замечено, что в интервале превращения отсутствует и промежуточная R-фаза (с ромбоздрической решеткой). Таким образом, в сплавах №1–4 при охлаждении происходит одностадийное мартенситное превращение по типу B2→B19', что согласуется с результатами работы [4]. При нагреве от температур ниже конца прямого мартенситного превращения в сплаве развивается обратное мартенситное превращение. Зарегистрированные методом рентгеноструктурного анализа температуры фазовых переходов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Температуры фазовых переходов образцов сплавов №1–4 системы Ti–Ni–Nb в зависимости от состава и вида обработки

№ сплава	Обработка	Температуры фазовых переходов, °C			
		M_s	M_f	A_s	A_f
1	Исходное состояние	-50	-125	-50	+10
	Закалка 800 °C, 30 мин, вода	-30	-80	-25	+20
	ВТМО	-30	-85	-30	+20
2	Исходное состояние	<-196	-	-	-
	Закалка 800 °C, 30 мин, вода	<-170	-	-	-
	ВТМО	<-196	-	-	-
3	Исходное состояние	<-196	-	-	-
	Закалка 800 °C, 30 мин, вода	-115	-160	-100	-42
	ВТМО	-130	<-170	-110	-40
4	Исходное состояние	<-196	-	-	-
	Закалка 800 °C, 30 мин, вода	<-170	-	-	-
	ВТМО	<-196	-	-	-

В результате проведения экспериментов по определению характеристических температур мартенситных превращений замечено, что обработка сплавов №1 и №3 по режимам закалки и ВТМО сдвигает температурный интервал прямого мартенситного превращения M_s – M_f в сторону положительных температур (особенно при закалке). При этом в сплаве №3 температуры M_s и M_f гораздо ниже, чем в сплаве №1. Интервалы обратного превращения A_s – A_f после закалки и ВТМО близки. Сплавы №2 и №4, имеющие повышенное содержание никеля относительно титана, практически не проявляют мартенситного превращения при охлаждении вплоть до температуры жидкого азота, как в исходном состоянии, так и после закалки и тем более после ВТМО. Это делает данные сплавы неперспективными с точки зрения наведения в них деформации для последующего проявления эффекта памяти формы.

Методом полуколичественного фазового анализа было определено количественное содержание фаз в исследуемых сплавах №1–4 (табл. 3). Установлено, что повышенное содержание никеля в сплавах приводит к увеличению образования паразитной фазы Ti_2Ni . Так, в сплавах №2 и №4 количество фазы Ti_2Ni в 2–2,2 раза выше, чем в сплавах №1 и №3.

Таблица 3. Процентное соотношение фаз в сплавах №1–4 системы Ti–Ni–Nb

№ сплава	NiTi, вес %	Nb, вес %	Ti ₂ Ni, вес %
1	86,4	11,3	2,5
2	85,2	10,3	4,6
3	85,1	12,5	2,4
4	84,1	10,6	5,3

ИВ. № 327213

Термомеханические характеристики. Функциональные характеристики восстановления формы исследуемых сплавов № 1–4, такие как температуры начала A_s ЭПФ и окончания A_f восстановления формы определяли, варьируя величину наведенной деформации изгиба ε_i при температурах, лежащих в области температур M_s .

По мере увеличения деформации ε_i , наведенной в сплаве № 1 при температуре -50°C , интервал температур восстановления формы $A_s - A_f$, который в отсутствии наводящей ЭПФ деформации лежал ниже комнатной температуры, смещается в сторону положительных температур (см. табл. 4). Это явление наблюдается после всех исходных обработок (закалка, ВТМО), но обеспечивает формовосстановление в различных интервалах температур $A_s - A_f$. В сплавах №2 и №4, как это и предполагалось, не удалось навести деформацию ЭПФ. В ходе наводящей ЭПФ деформации при максимально низкой температуре -95°C образцы преждевременно разрушались. В закаленном сплаве №3 обратимую деформацию удалось навести при температуре -90°C . Однако в этом сплаве не удалось получить высокотемпературный ЭПФ, и восстановление формы происходит ниже комнатной температуры. Попытки повысить температурный интервал восстановления формы за счет увеличения наведенной деформации приводят к разрушению образцов.

Таблица 4. Зависимость характеристических температур формовосстановления A_s и A_f от величины наведенной деформации изгиба для сплавов №1 и №3

№ сплава	Вид обработки	Величина наведенной деформации ε_i , %	Характеристические температуры формовосстановления, $^{\circ}\text{C}$	
			A_s	A_f
1	Закалка	4,5	-20	+30
		6	+10	+35
		9,5	+20	+45
		15	+25	+70
	ВТМО	5,1	-5	+25
		9,2	+10	+40
		14,1	+20	+70
3	Закалка	1	-90	-35
		5,5	-80	-25

Результаты, полученные при восстановлении формы после деформации, наведенной растяжением закаленных образцов сплава №1 (табл. 5), выявляют такую же тенденцию изменения критических точек температур с ростом величины наведенной деформации ε_i .

Таблица 5. Зависимость характеристических температур формовосстановления A_s и A_f от величины наведенной деформации растяжения для сплава №1

№ сплава	Вид обработки	Величина наведенной деформации ε_i , %	Характеристические температуры формовосстановления, $^{\circ}\text{C}$	
			A_s	A_f
1	Закалка	3	12	30
		4	13	35
		8	43	73

Механические характеристики. Исследование по влиянию химического состава материала на механические характеристики проводили на микрообразцах (рабочий диаметр равен 2 мм) сплавов №1–4, подвергнутых закалке. Образцы сплава №1 деформировали при температуре -45°C , а сплавов №2–4 – при температуре -196°C . Скорость деформации равнялась $1,2 \times 10^3 \text{ c}^{-1}$. Результаты исследований показали (см. табл. 6), что механические свойства материалов сильно зависят от их химического состава. Величина относительного удлинения в сплаве №2 на 25%, а в сплаве №4 на 45% ниже, чем в сплавах №1 и №3. Это вызвано тем, что в сплавах №2 и №4, близких по химическому составу, количество частиц фазы Ti_2Ni в 2–2,2 раза выше, чем в сплавах №1 и №3. Частицы фазы Ti_2Ni не испытывают мартенситного превращения, что вызывает снижение пластических свойств. В свою очередь, снижение пластичности приводит к уменьшению величины максимально наводимой деформации, от которой зависят значения реактивных напряжений [3], обратимая деформация, степень восстановления формы и температурный интервал формовосстановления [13]. Причем, чем больше величина наведенной деформации, тем выше уровень перечисленных характеристик. Таким образом, увеличение количества фазы Ti_2Ni в сплавах №2 и №4 приводит к ухудшению комплекса функциональных свойств.

Таблица 6. Влияние химического состава на значения основных механических характеристик образцов сплавов №1–4 системы $\text{Ti}-\text{Ni}-\text{Nb}$

№ сплава	Кол-во об-разцов	σ_{ϕ} , МПа	$\sigma_T^{M\text{ПФ}}$, МПа	σ_B , МПа	$\delta_{\text{ост}}$, %
1	3	150	570	650	8,0
2	3	*	410	570	6,0
3	3	170	720	820	8,0
4	3	*	370	570	4,5

* – для данных сплавов фазовый предел текучести не проявляется; σ_{ϕ} – фазовый предел текучести; $\sigma_T^{M\text{ПФ}}$ – предел текучести материала с памятью формы (на 2 участке пластического течения); σ_B – предел прочности; $\delta_{\text{ост}}$ – относительное остаточное удлинение.

Реактивные напряжения. Влияние химического состава на развитие реактивных напряжений проводили на сплавах №1–4, отличающихся содержанием Ni и Ti , и Nb (см. табл. 1). Закаленные образцы сплава №1 деформировали при температуре -45°C , а сплавов №2–4 – при температуре -196°C . Скорость деформации равнялась $1,2 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$. Начальную деформацию для образцов исследуемых сплавов выбирали по результатам механических испытаний, и она была на 2% меньше деформации, соответствующей разрушению образцов. Анализ полученных данных показал зависимость значений реактивных напряжений и температур их роста от химического состава материалов (см. табл. 7).

Таблица 7. Влияние химического состава на средние значения максимальных реактивных напряжений и температуры их роста в сплавах №1–4 системы $\text{Ti}-\text{Ni}-\text{Nb}$

№ сплава	Кол-во образцов	ε , %	A_s' , $^{\circ}\text{C}$	A_f' , $^{\circ}\text{C}$	σ_r^{max} , МПа
1	3	8	30	130	550
2	3	4,5	-155	-70	400
3	3	7,5	-80	0	540
4	3	4	-160	-80	370

При сравнении показателей табл. 1 и 7 следует, что увеличение количества никеля в сплавах №2 и №4 приводит к резкому снижению показателя максимального реактивного напряжения. Кроме того, характеристические температуры развития термомеханических напряжений у образцов сплавов №2, №3 и №4 находятся в области отрицательных температур. Это связано с тем, что в сплавах данного состава (согласно [13]) даже при температуре -196°C содержится большая доля остаточного аустенита ($>50\%$), поэтому при нагреве реактивные напряжения начинают генерироваться уже в области отрицательных температур. При сравнении данных табл. 6 и 7 видно, что снижение предела текучести в сплавах №2 и №4 вызывает понижение уровня максимального реактивного напряжения.

Выводы

1. Показано, что сплавы №1–4 системы Ti–Ni–Nb разного химического состава имеют одинаковый фазовый состав, который состоит из трех фаз: никелид титана NiTi , ниобий Nb и "паразитная" фаза Ti_2Ni , при этом количественное содержание перечисленных фаз не одинаково.

2. Выявлено, что с увеличением величины наводимой деформации, интервал температур обратного мартенситного превращения сплава №1 смещается в сторону более высоких температур и лежит, в основном, выше комнатной температуры. В сплавах №2 и №4 не удалось навести деформацию для последующего проявления ЭПФ. В сплаве №3 высокотемпературный ЭПФ не достигается, и восстановление формы происходит ниже комнатной температуры.

3. Установлено, что увеличение количества никеля в сплавах №2 и №4 приводит к резкому снижению показателей пластичности, а также величины максимального реактивного напряжения.

4. Проведенное исследование показало, что состав сплава №1 является самым перспективным, с точки зрения использования его в качестве материала термомеханических муфт, так как его срабатывание происходит при нагреве выше комнатной температуры, а показатели механических свойств и реактивных напряжений достигают достаточно высоких значений.

Список литературы

- Попов Н.Н., Ларькин В.Ф., Кудрявцев А.В., Суворова Е.Б. Разработка опытных технологий неразборного и разборного термомеханического соединения трубопроводов муфтами из никелида титана // Сб. ст. VI междунауч.-техн. конференции "Кибернетика и высокие технологии XXI века". Воронеж. Россия. 2005. С.651-661.
- Shape Memory Materials. Ed. K. Otsuka, C.M. Wayman. Cambridge, 1999, 284 p.
- Shape Memory Alloys: Fundamentals, Modeling and Applications. Ed. V. Brailovski, S. Prokoshkin, P. Terriault, F. Trochu. Montreal, 2003, 851 p.
- Лихачев В.А., Шиманский С.Р. Влияние композиции TiNiNb на ее свойства и работоспособность // Деп. Статья №7865-84. ВИНИТИ, 1984. 17 с.
- V.A. Udoenko, P.L. Potapov, S.L. Prokoshkin et. al. Proc. Int. Symp. ISSMA '99, Quebec City, 1999, p. 503-510.
- Engineering Aspects of Shape Memory Alloys. Ed. T.W. Duering, K.N. Melton, D. Stockel, C.M. Wayman. London, 1990, 498 p.
- C.S. Zhang, L.C. Zhao, T.W. Duering, C.M. Wayman. Scripta Met. et Mater., 1990, v.24, p. 1807-1812.
- L.S. Zhao, C.S. Zhang. Proc. Int. Conf. ICOMAT-92, Monterey, 1992, p. 947-952.
- H. Horikawa, Y. Suzuki, A. Horie et al. Proc. Int. Conf. ICOMAT-92, Monterey, 1993, p. 1271-1276.

10. T. Onda, M. Piao, J. Bando, K. Otsuka. Advanced Materials' 93, V/B, Trans. Mat. Res. Soc. Jap., 1994, v. 18B, p. 1089-1092.
11. P.A. Besselink, R.C.L. Sachdeva. Journ. De Physique 4, 1995, v.5, p. 11-116.
12. W.Cai, J.F. Zheng, C.S. Zhang, L.C. Zhao. Proc. Int. Conf. SMST-97, Pasific Grove, 1994, p. 95-100.
13. Абрамов В.Я., Александрова Н.М., Боровков Д.В., Макушев С.Ю., и др. Структура и функциональные свойства термически обработанных сплавов на основе Ti-Ni-Nb с широким мартенситным гистерезисом // ФММ. 2006. т.101. №4 С. 436-446.

УДК (539.25+539.533):669.5

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И МИКРОТВЕРДОСТИ БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ ФОЛЬГ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЦИНКА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Лозенко В. В., Шепелевич В. Г.

Белорусский государственный университет, Минск
vera_loz@mail.ru

Цинковые сплавы имеют широкое применение в различных областях техники, благодаря хорошим литейным свойствам, коррозионной устойчивости и высокой прочности [1]. Известно, что упрочнение металла вызывается теми факторами, которые обуславливают повышение сопротивления движению дислокаций. К основным факторам относятся: образование твердого раствора, наличие зернистой структуры, выделение частиц второй фазы, увеличение плотности дислокаций [2].

Применение технологии сверхбыстрой закалки из расплава приводит к улучшению стандартных механических и эксплуатационных свойств цинковых сплавов, что вызвано более однородным распределением легирующих элементов, повышением их растворимости в твердом растворе, уменьшением размера частиц выделений второй фазы и зерна [3]. Однако создаваемые таким образом структуры в металлах являются термодинамически неравновесными и должны изменяться в процессе термической обработки. Следовательно, исследование закономерностей изменения структуры и свойств быстрозатвердевших фольг сплавов на основе цинка в результате отжига имеет научный и практический интерес. В работе представлены результаты исследования влияния термической обработки на структуру и микротвердость фольг бинарных сплавов на основе цинка, содержащих кадмий, медь, германий и индий.

Фольги исследуемых материалов получены кристаллизацией капли расплава (~0,2 г) на внутренней поверхности быстротвращающегося медного цилиндра с частотой 25 об/с. Скорость охлаждения расплава при этом была не менее 10^6 К/с [4]. Толщина исследуемых фольг изменялась от 30 до 80 мкм. Изучение поверхностной структуры образцов проводилось с помощью растрового электронного микроскопа LEO 1445 VP. Металлографический анализ был проведён с помощью инверсионного микроскопа OLYMPUS IX70. Составы используемых травителей: №1 – 10 г хромового ангидрида, 1 мл соляной кислоты, 100 мл воды; №2 – 15 мл серной кислоты, 1 мл гравиковой кислоты, 100 мл воды. Микротвердость H_p по Виккерсу измерялась с помощью прибора ПМТ-3 с относительной погрешностью измерения не более 5 %. Исследования проводились при нагрузке 20 г для всех образцов, время выдержки нагрузки 15 с. Изотермический отжиг исследуемых фольг проводился последовательно от комнатной температуры с интервалом в 20 °С и выдержкой 20 мин для каждой температуры.