

УДК 669.24:669.25

МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НЕОДНОРОДНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ СИСТЕМЫ TiNi—V

А. С. Илюшин, А. Г. Хунджуа, М. М. Муслим
(кафедра физики твердого тела)

Показано, что в неоднородных твердых растворах, формирующихся в процессе распада пересыщенной метастабильной B2-фазы, существенно меняются такие характеристики мартенситных превращений, как точки переходов, гистерезис, последовательность превращений.

Эффекты памяти формы, обусловленные мартенситными фазовыми превращениями, наблюдаются во многих металлических сплавах. Наиболее интересными с точки зрения применения являются никелид титана и сплавы на его основе. Легирование никелида титана позволяет регулировать температурный интервал формовосстановления, однако здесь препятствием является незначительная растворимость большинства элементов в никелиде титана. Закалка из жидкого состояния дает возможность повысить растворимость и получать пересыщенные однофазные твердые растворы с кристаллической структурой. Такие твердые растворы могут распадаться, становясь неоднородными, и менять свои свойства в процессе эксплуатации изделий как в области повышенных температур, так и при естественном старении. Следует отметить, что применение изделий из никелида титана в медицине [1] накладывает жесткие условия на неизменность характеристик в течение длительного времени эксплуатации при 36,6 °С.

В настоящей работе исследовано влияние естественного старения на структурное состояние и мартенситные превращения в сплавах $Ti_{48}Ni_{48}V_4$ и $Ti_{46}Ni_{46}V_8$, полученных закалкой жидкости со скоростью 10^6 К/с по стандартной методике [2]. Характеристические мартенситные точки определялись методом низотемпературной рентгеновской дифрактометрии в интервале температур 5–300 К.

По данным электронной микроскопии непосредственно после закалки из жидкого состояния сплавы представляют собой однофазные твердые растворы с упорядоченной ОЦК B2-структурой. В процессе охлаждения в этих сплавах протекают мартенситные превращения в ромбоэдрическую R- и моноклинную B19'-мартенситные фазы, начинающиеся при температурах соответственно T_R и M_s . Характеристические температуры и последовательности превращений при охлаждении приведены в таблице.

Сплав		T_R (К)	M_s (К)	Последовательность превращений
$Ti_{48}Ni_{48}V_4$	закаленный	245	225	$B2 \rightarrow R \rightarrow R + B19'$
	состаренный	270	235	$B2 \rightarrow R + B2 \rightarrow R \rightarrow R + B19' \rightarrow B19'$
$Ti_{46}Ni_{46}V_8$	закаленный	235	—	$B2 \rightarrow R'$
	состаренный	255	210	$B2 \rightarrow R + B2 \rightarrow R + B2 + B19' \rightarrow R + B19'$

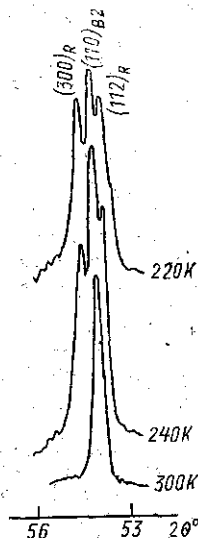
После старения сплава в течение трех лет при комнатной температуре были обнаружены изменения в положении мартенситных точек на температурной шкале; меняются и последовательности превращений при охлаждении и нагреве (см. таблицу).

На рисунке приведены фрагменты дифрактограммы в области линии $(110)_{B2}$, снятые при охлаждении естественно состаренного сплава $Ti_{48}Ni_{48}V_4$ и соответствующие основным стадиям последовательности превращений. В процессе охлаждения линия $(110)_{B2}$ уширяется вследствие ромбоэдрического искажения решетки, связанного с формированием R-мартенсита. При 220 К отчетливо виден дублет R-мартенсита: линии $(300)_R$ и $(112)_R$ (индексы даны в гексагональном базисе [3]) и центральный пик $(110)_{B2}$. Наличие двухфазного состояния B2+R (равновесного или квазиравновесного) в состаренных сплавах никелида титана с переходными металлами не наблюдается [3], что наряду с повышением точки T_R и реализацией второго превращения в моно-

клинный мартенсит $B19'$ говорит об изменениях в кристаллической структуре исходной высокотемпературной $B2$ -фазы. Такие изменения, по-видимому, связаны с расслоением $B2$ -фазы на два твердых раствора— $B2(1)$ и $B2(2)$ с той же о.д.к. структурой, которые различаются составом. Такое расслоение $B2$ -фазы возникает за счет объемной диффузии при естественном старении пересыщенного твердого раствора, полученного в экстремальных условиях закалки из жидкого состояния.

Следует отметить, что расслоение $B2$ -фазы практически не проявляется на дифрактограммах, снятых при температурах выше T_R (например, в уширении линий $B2$ -фазы в состаренных сплавах по сравнению с закаленными. Тем не менее четко видно, что в процессе охлаждения один из твердых растворов испытывает превращение в R -мартенсит: $B2(1) \rightarrow R$ при T_R , а второй остается стабильным вплоть до температуры M_s , а при дальнейшем понижении температуры превращается в моноклинный мартенсит $B19'$ по схеме $B2(2) \rightarrow B2(2) + B19' \rightarrow B19'$. При этом $B2$ - и R -фазы в состаренном сплаве $Ti_{46}Ni_{46}V_8$ сосуществуют в широком температурном интервале $\Delta T \approx 45$ К.

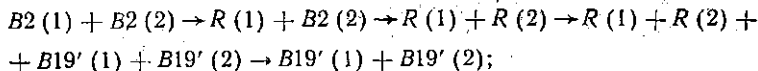
Вопрос о формировании $B19'$ -мартенсита из R -фазы в сплаве $Ti_{46}Ni_{46}V_8$ остается открытым, так как дифракционные линии R -фазы достаточно интенсивны и при 5 К и неясно, переходит ли часть R -мартенсита в мартенсит $B19'$.



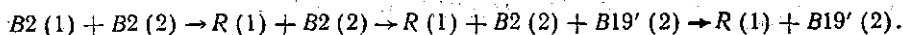
Фрагменты дифрактограммы сплава $Ti_{46}Ni_{46}V_8$, закаленного из жидкого состояния и состаренного в течение трех лет при комнатной температуре

Анализируя экспериментальные результаты, можно сделать вывод, что мартенситные превращения протекают в неоднородных твердых растворах с расслоением $B2$ -фазы в определенной степени независимо. Поэтому в первом приближении можно считать общую картину аддитивной суперпозицией двух последовательностей превращений, протекающих в твердых растворах различного состава — $B2(1)$ и $B2(2)$. При этом фазы, формирующиеся путем бездиффузионных мартенситных превращений из растворов $B2(1)$ и $B2(2)$, также будут отличаться составами, и если мартенситные фазы проиндексировать аналогичным образом, схемы превращений при охлаждении примут вид:

для естественно состаренного сплава $Ti_{46}Ni_{46}V_4$



для естественно состаренного сплава $Ti_{46}Ni_{46}V_8$



Следует подчеркнуть, что не все экспериментальные данные могут быть описаны в рамках аддитивной модели, позволяющей разобраться в последовательностях структурных превращений при охлаждении и нагреве. Например, аномальный температурный гистерезис превращения $B2 \leftrightarrow R$, наблюдаемый в естественно состаренных сплавах системы $TiNiV$ при термодиклировании, относится к неаддитивным явлениям, и, вероятно, объясняется релаксацией упругих напряжений на концентрационных неоднородностях расслоившегося $B2$ -твердого раствора. Аномальный температурный гистерезис подробно описан в работе [4].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Сплавы с эффектом памяти формы. М., 1990. [2] Илюшин А. С., Кокоев Г. Н., Хунджуа А. Г., Осипов Э. К. // *Металлы*. 1989. № 5. С. 115. [3] Goo E., Sinclair S. // *Acta Metallurg.* 1985. 33, N 9. P. 1717. [4] Хунджуа А. Г., Захарова М. И., Кокоев Г. Н. // *Металлофизика*. 1988. 10, № 6. С. 14.

Поступила в редакцию
27.10.93