

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МЕТАЛЛОФІЗИКИ

На правах рукопису

КОЛОМИЦЕВ ВІКТОР ІЛІЧ

УДК 669.2:539.25:539.37:536.42

СТРУКТУРНІ ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В СПЛАВАХ
ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ $TiNi-Me$ ТА $Cu-Al-Me$

Спеціальність 01.04.13 – фізика металів

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Колом

Київ – 1996

AB 35.004

Дисертація є рукописом.

Робота виконана в Інституті металофізики НАН України.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,
професор Білоус М.В.

доктор фізико-математичних наук
Устинов А.І.

доктор фізико-математичних наук,
Печковський Е.П.

Провідна організація: Київський національний державний
університет ім.Т.Шевченко

Автореферат разісланий "22" травня 1996 р.

Захист дисертації відбудеться "26" серпня 1996р.
о 1400 на засіданні Спеціалізованої ради Д 01.75.01 в
інституті металофізики НАН України (252680, м.Київ-І42,
пр.Вернадського, 36, інститут металофізики НАН України).

Відруки на автореферат в двох примірниках, завірені
печаткою установи, просимо надсилати за адресою:

252680, м.Київ-І42, пр.Вернадського, 36,
інститут металофізики НАН України,
Вченому секретареві Спецради Д 01.75.01
д.ф.-м.н. Пішаку В.К.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці інституту
металофізики НАН України.

Вчений секретар
Спеціалізованої ради Д.01.75.01
доктор фіз.-мат. наук

В.Пішак ПІШАК В.К.

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

ЛНБ України ім.В.Стефаника



00753657 (X)

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

АКТУАЛЬНІСТЬ ТЕМИ: Фазові та структурні перетворення в твердому тілі є предметом постійної уваги дослідників як з фундаментальної точки зору, так і завдяки тій ролі, яку вони відіграють в формуванні практично важливих властивостей матеріалів. Створення нових матеріалів з покращеними властивостями можливе тільки в результаті глибокого вивчення процесів, що в них відбуваються, визначення фізичної природи явищ, встановлення закономірностей формування структури та її відображення у властивостях.

Вивчення мартенситних перетворень має багатолітню історію. Спершу введене для опису структури вуглецевої сталі поняття "мартенсит", а потім і поняття "мартенситні перетворення" були використані для опису зворотніх бездифузійних перетворень в широкому класі матеріалів (металічних і неметалічних). Роботи в цьому напрямку стали особливо актуальними після спостереження ефекту пам'яті форми Buehler et al. (1963, 1965) - здатності таких матеріалів до самовідновлення в процесі нагріву після деформування при низьких температурах початкового недеформованого стану. В основі цього явища лежить оборотна зміна геометричної форми областей матеріалу, що перетворюється, в процесі прямого та зворотного мартенситного перетворень. Перше правильне пояснення природи ефекту пам'яті форми дали De Lange and Zijderveld (1968), хоча вперше появу та зникнення термопружних кристалів мартенситу спостерігали Л.Г.Хандрос і Г.В.Курдюмов на сплаві Cu-Al-Ni (1949), а саме явище термопружної рівноваги фаз при фазових перетвореннях мартенситного типу одержало назву "ефект Курдюмова" (1980).

Практичне використання сплавів з ефектом пам'яті форми в різних галузях для розвитку нової техніки і нетрадиційних технічних рішень визначило особливу актуальність питань, що пов'язані з встановленням закономірностей деформаційної поведінки і параметрів спеціальних властивостей, взаємозв'язку між їх зміною та фазовими і структурними станами, які виникають при варіації зовнішніх умов (хімічного складу, термообробки, способів навантаження та ін.). Сполучення в одному матеріалі дифузійних фазових перетворень (впорядкування, виділення інших фаз) і бездифузійних, мартенситних перетворень дозволяє формувати композитну структуру суміші фаз, властивості якої відрізняються від властивостей індивідуальних складових. Визначення фізичної природи процесів, що відбуваються, встановлення взаємозв'язку між

структурою та властивостями - задача, рішення якої є базою для розробки фізичних основ формування структурних станів, які забезпечують оптимальні експлуатаційні характеристики матеріалу.

Велику пізнавальну цінність представляють дослідження динаміки кристалічної ґратки вихідної фази і реальної структури матеріалу при наближенні до температури фазового перетворення. Теоретично відомо, що системи з низькою ефективною розмірністю ґратки, в яких відбуваються фазові перетворення першого роду, характеризуються зміною фізичних властивостей і структури, які інтерпретуються як проявлення ангармонізму в результаті зкорельованих флуктуацій. Щодо матеріалів, в яких відбуваються мартенситні перетворення, є ряд експериментальних робіт, в котрих сповіщають про спостереження в інтервалі температур перед мартенситним перетворенням аномалій фізичних властивостей, мікроструктурних змін типу модульованих структур, дифракційних ефектів типу дифузного розсіяння і надструктурного відбиття. Очікується, що в системах, в яких вектори зворотної ґратки близькі до діаметрів $2k_F$ уплонених частин поверхні Фермі, в силу бездифузійності і кооперативного характеру переміщення атомів при мартенситних перетвореннях, повинні спостерігатися зкорельовані колективні флуктуації в вигляді модульованих по амплитуді зміщень атомів з "рівноважних положень". Природа полів зміщень та реальна структура матеріалу перед мартенситними перетвореннями залишаються предметом активних досліджень і дискусії. Перші роботи в цьому напрямку узагальнені K. Mukherjee (1968), потім періодично на міжнародних конференціях ISOMAT-75, 77, 79, 82, 86, 89, 92.

В реальних матеріалах мартенситні перетворення відбуваються в суттєво неоднорідній матриці, з неоднорідностями різної природи і масштабового рівня: концентраційні (типу виділення інших фаз), домени з різним типом та ступенем порядку, дефекти кристалічної будови, конкуруючі фазові переходи. Мартенситні перетворення в таких середовищах мають ряд особливостей, вивчення яких стало предметом інтенсивних досліджень, в тому числі і данної роботи.

Цікавим є також інший аспект в аналізі мартенситних перетворень в твердому тілі. Відомо, що в усіх кристалографічних теоріях мартенситного перетворення є вхідні параметри і вихідні величини. Як вхідні параметри вибирають відомості про тип кристалічної ґратки вихідної і кінцевої фаз, відповідність ґраток, параметри кристалічної ґратки, елементи зсуву з інваріантною

граткою, елементи двійникування в мартенситі. Тоді на виході отримують дані про габітусні площини, орієнтаційні співвідношення, деформацію форми, двійникову структуру. Накопичення експериментальних даних в такому ключі на реальних матеріалах є необхідною базою для перевірки модельних представлень.

Ціль і задачі роботи: Природа, кристалоструктурний механізм і закономірності формування структурних фазових станів в широкому інтервалі температур, їх взаємозв'язок з фізико-механічними властивостями в сплавах перехідних металів на основі нікеліда титана ($B2$) і міді ($B2 \rightleftharpoons DO_3, I2_I$).

Основні задачі, які необхідно було вирішити для досягнення вказаної цілі, можуть бути сформульовані таким чином:

1. Розглянути закономірності електронної будови сплавів з оцк-граткою маючи на увазі пошук особливостей, що приводять до підсилення взаємодії електрон-гратка та формування модульованих структур. Встановити умови виникнення та основні властивості хвиль спінової/зарядової густини (ХСГ/ХЗГ) в системах різної розмірності d ($d=1,2,3$). Вивчити закономірності і особливості проявлення аномалій макроскопічних фізичних властивостей при $B2 \rightleftharpoons n.c.B2 \rightleftharpoons c.B2 \rightleftharpoons BI9'$ переходах в сплавах $TiNi-Me$, характер впливу на них варіацій хімічного складу і зовнішніх впливів. В рамках моделі ХЗГ провести аналіз критичної поведінки фізичних властивостей при $B2 \rightleftharpoons n.c.B2 \rightleftharpoons c.B2 \rightleftharpoons BI9'$ переходах на предмет перевірки спроможності моделі.

2. Вивчити загальні закономірності і специфічні особливості структурних станів в широкому інтервалі температур, в тому числі еволюцію мікроструктурних станів та дифракційні ефекти при $B2 \rightleftharpoons n.c.B2 \rightleftharpoons c.B2 \rightleftharpoons BI9'$ переходах в сплавах з оцк-граткою системи $TiNi-Me$; встановити реальну кристалічну структуру, морфологію і мікроструктуру цих станів.

3. Вивчити закономірності фазових структурних змін в сплавах $TiNi-Me$ при варіації хімічного складу (відхилення від стехіометричного складу, легування) і шляхи структурних змін при термообробці в інтервалі температур $250-800^\circ C$; встановити їх вплив на еволюцію станів при $B2 \rightleftharpoons n.c.B2 \rightleftharpoons c.B2 \rightleftharpoons BI9'$ переходах.

4. Встановити закономірності впливу хімічного складу (легування), термічної обробки та умов навантаження на параметри фізико-механічних властивостей сплавів $TiNi-Me$ (реактивні напруги, зворотна деформація, критичні напруги фазових переходів,

температурні інтервали перетворень і їх гістерезис, демпфуюча здатність), а також встановити взаємозв'язок з виникаючими фазовими і структурними станами.

5. Вивчити процеси впорядкування в сплавах системи Cu-Al-Me, визначити їх вплив на параметри мартенситних перетворень, встановити їх зв'язок з чи відображення в поведінці фізико-механічних властивостей.

6. Вивчити процеси розпаду і процеси виділення частинок інших фаз в сплавах системи Cu-Al-Me, встановити їх відгук в параметрах мартенситних перетворень.

7. Встановити закономірності зміни сил міжатоомної взаємодії і енергії зв'язку в сплавах TiNi при введенні 3d, 4d, 5d перехідних елементів, вплив на параметри $B2 \rightleftharpoons \text{н.с.} B2 \rightleftharpoons B19'$ переходів як функції чисел заповнення d-оболонки.

Наукова новизна: В дисертаційній роботі систематично досліджено фазові і структурні стани, які виникають в сплавах систем Ti-Ni-Me і Cu-Al-Me з оцк-граткою в широкому інтервалі варіацій хімічного складу і температури. При виконанні роботи одержано ряд нових наукових результатів і нових закономірностей. З них найбільш важливими можна вказати на наступні:

- в сплавах TiNi-Me еволюція мікроструктурних станів і дифракційні ефекти йдуть по однаковій схемі: вихідна B2 фаза $\rightleftharpoons$ несумірна структура в B2 фазі $\rightleftharpoons$ сумірна структура чи R фаза і перериваються мартенситним перетворенням в структуру B19' на різних стадіях розвитку. Повнота їх проявлення контролюється взаємним положенням характеристичних температур цих переходів, які в свою чергу є функціями хімічного складу і структурного стану β -матриці, що перетворюється;

- структурні стани "несумірна фаза" і "сумірна фаза" з задовільної точністю описуються в рамках моделі хвиль зарядової густини як динамічні утворення з обмеженим часом життя в несумірній фазі і з нескінченним часом життя в сумірній фазі. Ці модульовані структури представляють собою домени з обмеженою довжиною модуляції, їх внутрішня структура описується суперпозицією несумірних хвиль зміщення з хвильовими векторами $q_1 = I/3(I + \delta_1)G_{110}$, $q_2 = I/3(I + \delta_2)G_{112}$ і $q_3 = I/3(I + \delta_3)G_{111}$ повздовжної поляризації і певних фазових співвідношень.

- вперше встановлено, що введення аналогів титану (V, Y, Zr, Nb, Hf, Ta) приводить до подавлення $B2 \rightleftharpoons \text{н.с.} B2 \rightleftharpoons c.B2$ (R-фаза)

переходів, що пов'язане з руйнуванням особливостей поверхні Фермі, оскільки рівні легуючих елементів розміщуються в зоні зв'язуючих станів і викликають сильну варіацію густини станів якраз на рівні Фермі. Введення аналогів нікеля приводить до більш плавних варіацій температур переходів і інших фізичних величин, звужуючи, однак, температурну область флуктуацій ХЗГ.

Практична значимість: В роботі побудовано діаграми стабільних та метастабільних станів сплавів TiNi-Me і Cu-Al-Me , встановлено закономірності варіацій фізико-механічних властивостей в залежності від термомеханічної передісторії, виявлено їх зв'язок з фазовими і структурними переходами.

Встановлені в дисертації загальні закономірності можуть бути використані як фізична основа при розробці нових сплавів з пам'ятю форми, при виборі хімічного складу традиційних сплавів з ефектом пам'яті форми на основі міді і нікеліду титана, при виборі способів їх термічної обробки для формування структурних станів, які забезпечують заданий рівень ефекта пам'яті форми і фізико-механічних властивостей матриці і сплава в цілому. А також при конструюванні приладів та виробів, дія яких оснований на експлуатації ефекта пам'яті форми і/чи експлуатації аномалій інших фізичних і механічних властивостей при фазових переходах.

Положення, що виносяться на захист:

1. В сплавах системи TiNi-Me фазові переходи вихідна B2 фаза $\Leftrightarrow$ несумірна структура $\Leftrightarrow$ сумірна структура (R-фаза) реалізуються як квазіодномірні ($m=-1$, $d=2$ і $m=-3/2$, $d=1$) стани хвиль зарядової густини. Величина пайерлсовської щільності Δ і частка електронів f , які зайняті в формуванні хвиль зарядової густини, є певними функціями температури, тиску, хімічного складу сплаву і умов попередньої обробки.

2. Закономірності дифракційних ефектів і мікроструктурні особливості при фазових переходах $B2 \rightleftharpoons$ несумірна структура $\rightleftharpoons$ сумірна структура (R-фаза) $\rightleftharpoons$ мартенситна фаза $B19'$ в сплавах системи $TiNi-Me$ визначаються формуванням модульованих хвилями зарядової густини станів з визначеними хвильовими векторами $\vec{q}_1 \approx 2\vec{k}_F$, що відповідають умові нестингу поверхні Фермі.

3. Оптимальне сполучення фізико-механічних властивостей і параметрів ефекту пам'яті форми при оборотних фазових перетвореннях $B2 \rightleftharpoons$ н.с. $\rightleftharpoons$ с.(R) $\rightleftharpoons$ $B19'$ в сплавах системи $TiNi-Me$ досягається шляхом формування певних структурних станів, які утворюються при виділенні фаз з надлишковим вмістом нікелю і зміні ступені порядку в β -матриці.

4. Закономірності зміни фізико-механічних властивостей і параметрів мартенситних перетворень в сплавах системи $Cu-Al-Me$ визначаються стадіями протікання процесів впорядкування $A2 \rightleftharpoons B2 \rightleftharpoons DO_3(L2_1)$ та старіння при варіації режимів термічної обробки і є причиною проявлення ефектів перемінного гістерезису та стабілізації мартенситу.

5. Ефективність впливу легування $3d-, 4d-, 5d$ -металами на температури мартенситних перетворень в сплавах перехідних металів з оцк-структурою визначається енергією зв'язку атомів легуючого елемента з локальним оточенням в ґратці і є характерною функцією чисел заповнення електронами d -оболонки в кожному ряду.

Особистий внесок автора. В дисертаційній роботі узагальнено результати досліджень, виконаних безпосередньо автором, одержаних під його керівництвом або в кооперації з колегами. Постановка роботи, формулювання цілей і задач проводились автором; представлений матеріал не містить ідей і розробок колег, в співавторстві з якими написано наукові роботи.

Апробація роботи: Основні результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на:

- Міжнародних конференціях по мартенситним перетворенням ISOMAT:Київ, 1977р.; Нара, 1986р.; Сідней, 1989р.; Лозана, 1995р.
- II Республіканській конференції "Применение электронной микроскопии в материаловедении...", Івано-Франківськ, 1979г.,
- Всесоюзних конференціях і нарадах по мартенситним перетворенням в твердому тілі: Київ, 1980р.; Воронеж, 1982р.; Томськ, 1985р., 1989р.; Косов-Київ, 1991р.
- XII Всесоюзній конф. по електронній мікроскопії, Суми, 1982р.
- X, XI Всесоюзних конференціях по фізиці міцності та пластичності металів і сплавів. Куйбишев, 1983р., 1986р.
- III Міжнародній конференції "Мідь і її сплави: структура, властивості, використання": Вісла(Польща), 1986р.
- Всесоюзних конференціях "Влияние высоких давлений на вещество": Одеса, 1986р., Київ, 198 р.
- Республіканських конференціях по фізиці тонких плівок і старінню матеріалів: Івано-Франківськ, 1988р.; Черкаси, 1992р.
- XIV, XV, XVI Міжнародних конференціях по кристалографії, Пешин (Польща), 1990р., 1992р., 1994р.
- Всесоюзній школі "Дифракция электронов в электронной микроскопии и ее задачи", Звенигород, 1989р.
- Всесоюзній нараді по використанню рентгенівських променів для дослідження матеріалів, Черноголовка, 1986р.
- Міжнародній конференції EUREKA, Стокгольм, 1992р.
- XXIX Міжреспубліканському семінарі "Актуальные проблемы прочности". Псков, 1993р.
- I-й Міжнародній школі по аналітичній електронній мікроскопії в матеріалознавстві, Краків, 1994р.
- Міжнародній конференції Матеріали з пам'ятю форми SMM-94. Пекін, 1994р.
- Європейській конференції по мартенситним перетворенням ESOMAT-94. Барселона, 1994р.

Публікації: По темі дисертації опубліковано більше 70 робіт, основний її зміст відображено 35 роботах, список яких подано в кінці автореферату.

СТРУКТУРА І ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Дисертаційна робота побудована слідуєчим чином. Вона складається з вступу, п'яти оригінальних глав і обговорення на 414 сторінках машинописного тексту, включаючи 120 рисунків і 20 таблиць, списку 410 цитованих літературних джерел.

У вступі розглядається стан питання про мартенситні перетворення в твердому тілі, передмартенситних явищах і структурних станах, роль варіацій хімічного складу і структурного стану матриці, про міжатомну взаємодію, обґрунтовується актуальність робіт в даному напрямку. Сформульовані ціль, постановка задачі дисертації, визначено місце питань, що розглядаються, в загальній проблемі. Приведено основні результати, що представляють наукову і практичну цінність роботи. Приведено положення, що захищаються, та формулювання наукового напрямку.

В першій главі "Електронна структура, хвилі спінової/зарядової густини і транспортні властивості сплавів з пам'ятю форми системи TiNi-Me в області фазових структурних переходів" розглядається електронна структура оцк сплавів з пам'ятю форми на предмет пошуку особливостей, що витікають з або є відповідальними за взаємодію електрон-гратка, аналізуються умови появи і основні властивості ХСГ/ХЗГ, приведені результати експериментальних досліджень і аналіз транспортних властивостей сплавів TiNiMe при $B2 \rightarrow n.s. + c.(R)$ переходах з позицій моделі ХСГ/ХЗГ.

Важливість пошуку особливостей електронної будови слідує з того факту, що в системах, в яких відбуваються фазові переходи першого роду, можливе підсилення міжатомної взаємодії за рахунок дальнодіючих сил непрямої взаємодії через електрони провідності і утворення надструктур, вектори оберненої ґратки яких близькі до діаметрів поверхні Фермі, $\vec{q}_1 \sim 2\vec{k}_F$. Типи структур, що виникають, дуже різні, визначаються характером і конкретними параметрами взаємодії електрон-гратка: гетерогенна або доменоподібна структура з амплітудною і/або фазовою модуляцією, гомогенна структура.

В даній роботі основна увага приділяється випадку виникнення хвиль спінової/зарядової густини, позаяк в сплавах на основі нікелиду титана спостерігаються характерна надструктура і температурні зміни фізичних властивостей (електроопору, магнітної сприйнятливості). Обговорено критерії реалізації ХСГ/ХЗГ в модельному випадку і в реальних матеріалах. Наявність протяжних

ділянок поверхні Фермі з вектором нестінгу $\vec{q}_1 \approx 2\vec{k}_F$ є однією з об'єктивних ознак можливості реалізації ХСГ/ХЗГ. В цьому випадку задача стає одномірною або квазіодномірною. Обмінна взаємодія електронів провідності, яка описується введенням самоузгодженого потенціалу виду $V(\vec{r}) = V_0 \cos(\vec{q}_1 * \vec{r} + \varphi)$, приводить до паралельного розположення спінів електронів типу

$$\rho^+(\vec{r}) = (1/2) \rho_0 [1 + \varphi \cos(\vec{q}_1 * \vec{r} + \varphi)],$$

$$\rho^-(\vec{r}) = (1/2) \rho_0 [1 + \varphi \cos(\vec{q}_1 * \vec{r} - \varphi)],$$

де φ - дольова модуляція. Випадку "чистих ХЗГ" відповідає $\varphi=0$.

Періодична просторова модуляція заряду $\rho(\vec{r})$ викликає зворотню реакцію ґратки: в електричному полі, зв'язаному з $\rho(\vec{r})$, проходять періодичні зміщення іонів в нові рівноважні положення: $u(\vec{q}_1, \vec{r}) = u_{q_1} \sin(\vec{q}_1 * \vec{r} + \varphi)$. $u_q = (\vec{q}/q^2)$. В загальному випадку вектор $\vec{q}_1$ або довжина хвилі λ_1 несумірні з ґратков основної структури. Але їх величина змінюється при варіації температури і коли λ_1 стає кратною періоду ґратки базової структури, відбувається перехід до сумірного структурного стану. Нова періодичність приводить до відкриття на рівні Фермі енергетичних (пайерлсовських) щілин, Δ , для $\vec{q}_1 = 2\vec{k}_F$, що знижує кінетичну енергію станів нижче рівня Фермі.

В трьохмірних металічних сполуках утворення хвиль спінової/зарядової густини менш ймовірно, але не виключено, особливо в сплавах на основі перехідних металів зі складною поверхнею Фермі і при наявності незаповненої d-оболонки. Така можливість реалізується і в сплавах на основі TiNi. Потенційні можливості перехідних металів і їх сполук в утворенні станів ХСГ/ХЗГ добре видно, якщо хвильовими функціями електронів взяти спін-орбіталі. По Slater (1974), причина спінової поляризації полягає в тому, що присутність незаповненої d-оболонки і незкомпенсованного магнітного моменту в ній, викликає обмінну взаємодію з електронами на s-орбітах і їх енергетичне розщеплення. В результаті s-електрони з спіном $\uparrow$, наприклад, будуть втягнуті в область низкої ефективної потенціальної енергії біля d-оболонки в більший мірі, ніж електрони зі спіном $\downarrow$, їх зарядова густина буде відтягнута від ядра.

Виконано аналіз доступних даних про електронну будову і топологію поверхні Фермі нікеліду титана і сплавів на його основі. В цілому, розрахунки електронної структури і колективізованої електронної сприйнятливості, які виконані D.A. Papaconstantopoulos et al. (1973, 1982, 1984), В.В. Немошкаленко та ін. (1972, 1983),

М.Л.Міллер-А.В.Жалко-Титаренко та ін.(1987,1988,1993), R.Bruinsma (1982), В.Е.Єгоровський та ін. (1982,1984,1985,), В.Б.Лапін - В.Е.Єгоровський (1989), G.-L.Zhao et al.(1989), І.І.Наумов та ін. (1991), В.І.Анісімов та ін. (1987), D.H.Le et al.(1991), показують: топологія поверхні Фермі в сплавах TiNi-Me така, що є ряд ділянок, які співпадають при перенесенні на вектори $\vec{q}_1 \sim \vec{q}_2$ (110), $\vec{q}_2 \sim \vec{q}_3$ (112), $\vec{q}_3 \sim \vec{q}_4$ (111), а також не виключені для $\vec{q}_4 \sim \vec{q}_5$ (210), $\vec{q}_5 \parallel (321)$, $\vec{q}_6 \sim \vec{q}_2$ (110). Таким чином, можливі надструктури повинні характеризуватися цими $\vec{q}_i$ як основними векторами оберненої ґратки надструктури або як їх складові. Втрата кубічної симетрії дозволяє рух зон і перерозподіл електронів для того, щоб знизити електронну енергію. Для того, щоб вклад такого перерозподілу був суттєвим, важливо, щоб густина станів на рівні Фермі і константа електрон-фононного зв'язку були достатньо великими. Присутність особливостей енергетичної зонної структури може виступити в цьому випадку як "підсилювач" ефекту - обмінно-підсилені взаємодії.

Представлено результати вимірів транспортних властивостей в області температур фазових переходів.

Встановлено, що температурні зміни повного електроопору при $B2+n.c.B2+c.B2$ (R-фаза) переходах описуються виразом, типовим для переходів пайерлсовського типу:

$$\rho(T)_\Pi = \rho_0(I + \alpha\Delta T) + \rho_f(T) + \rho_0 \exp(-\Delta(T)/2kT)$$

або в іншій інтерпретації для щільової провідності:

$$\sigma(T)_\Pi = \sigma_0(T) \{I - \phi(T) + \phi(T) \exp(-\Delta(T)/kT)\}$$

Питомий електроопір в стані β -фази, ρ_0 , береться при реперній температурі ($\sim 200^\circ\text{C}$) вище температури утворення неспіврозмірної фази, $T_I (=T_{IC})$ (мал. I). Флуктуації ХЗГ $\rho_f(T)$ проявляються в відхиленні $\rho_\Pi(T)$ від лінійної залежності при $T < T_I$, а їх температурні варіації описуються як $(d\rho_f/dt) \sim t^{*m}$, де $t^* = (T - T_0)/T_0$, $T_0 = T_R^{Cor}$, а $m = -\frac{3}{2}, -1, -\frac{1}{2}$ в залежності від розмірності, $d=3, 2, 1$, кінцевих дозволених станів процесу розсіювання електронів або, іншими словами, від типу дотикання кусків поверхні Фермі в точці контакту. Вклад від щільової провідності, при переході в співрозмірну фазу при $T = T_R^{Cor}$ де T_R^{Cor} визначається з залежності $(d \log \rho / d(I/T)) + I/T$, контролюється активацією енергією $\Delta(T)$ і долею електронів, які приймають участь в формуванні енергетичної щілини $\phi(T)$.

Встановлено, що перехід н.с.В2+с.В2 проходить в декілька етапів, які рееструються по появі окремих піків або розмиттю головного піка залежності ($d\log\rho/d(1/T)$) на інтервалі температур поблизу T_R^{Cor} і інтерпретуються як послідовне "включення" процесів з різними q_1 або зміна їх координатії (мал.1.2).

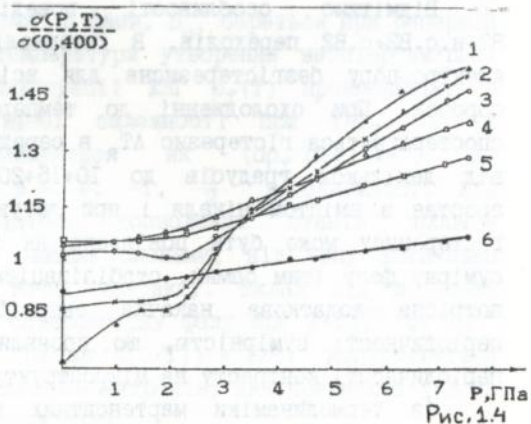
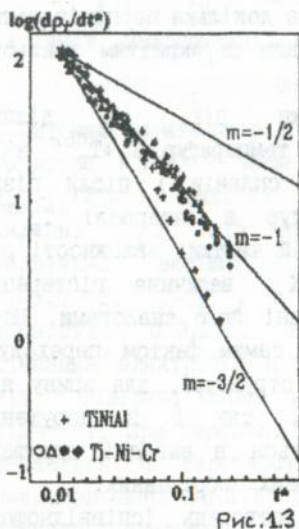
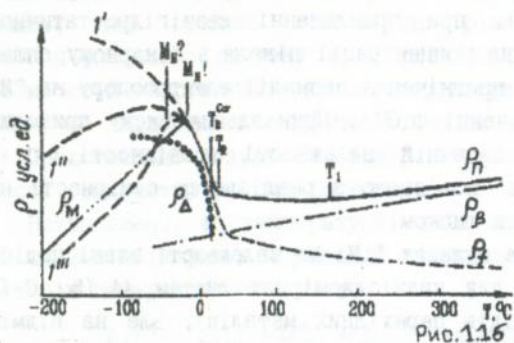
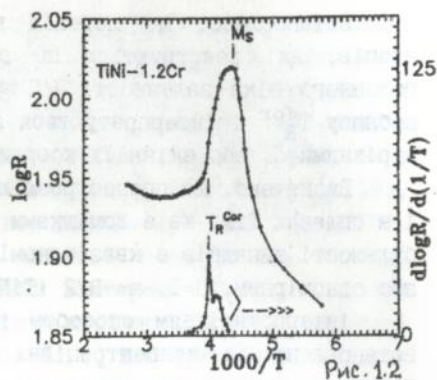
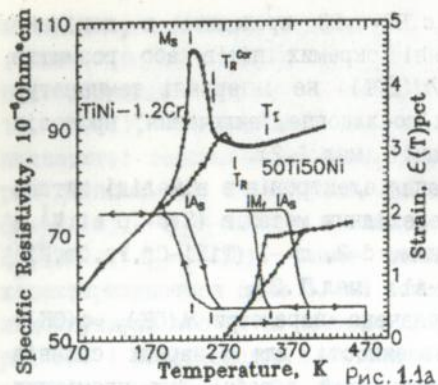
Визначено, що процес розсіювання електронів в нікеліді титана і в сплавах TiNi-Me з домішками перехідних металів (2+5+10 at.%) в більшості випадків є квазіодномірним, $d=2$, $m=-1$ (TiNi-Cr, Fe, Co, Ni) або одномірним, $d=1$, $m=-3/2$ (TiNi-Al) (мал.1.3).

Інтерполяційним способом визначено параметри $\Delta(OK)$, $\phi(OK)$; встановлено їх концентраційні залежності для бінарних сплавів Ti-Ni, варіації при легуванні, термічній обробці при проміжних температурах (250+700°C), при прикладанні квазігідростатичного тиску до ~8ГПа. Збільшення концентрації нікеля в бінарному сплаві вище 52at.% приводить до пригнічення аномалії електроопору на ~20% при майже постійному значенні $\phi(OK)$. Прикладення тиску приводить до появи мінімуму на баричній залежності провідності, $\sigma + P$ (мал.1.4), при $P \approx 2$ ГПа, що пов'язано з реалізацією сумірності при зміні параметра ґратки під тиском.

Одержані в роботі на сплавах TiNi-Me залежності зовні подібні аналогічним залежностям для квазіодномірних систем (A-I5, C-I5, три- и тетра- халькогенідів перехідних металів), але на відміну від них - величина скачка електроопору на декілька порядків менше. Ця різниця обумовлена значним просторовим перекриттям хвильових функцій електронів на сусідніх вузлах.

Відмітимо особливості поведінки $\rho(T)$ на ділянці В2+н.с.В2+с.В2 переходів. В інтервалі температур $T_1 + T_R^{\text{Cor}}$ зміна електроопору безгістерезисна для всіх сплавів і після різних обробок. При охолодженні до температур в інтервалі $T_R^{\text{Cor}} + M_H$ спостерігається гістерезис ΔT_R в середній частині залежності $\rho(T)$ від декількох градусів до 10+15+20 К: величина гістерезису зростає з вмістом нікеля і при легуванні його аналогами. Поява гістерезису може бути пов'язана як з самим фактом переходу в сумірну фазу (тим самим, стабілізацією структури, для зриву якої потрібна додаткова накачка енергії), так і з порушенням періодичності сумірністю, що проявляється в вигляді порушення періодичності контрасту на мікроструктурних зображеннях.

Із термодинаміки мартенситних перетворень (співвідношення Клапейрона-Клаузіуса) слідує, що величина теплового ефекту



Теплота, произв. единицы

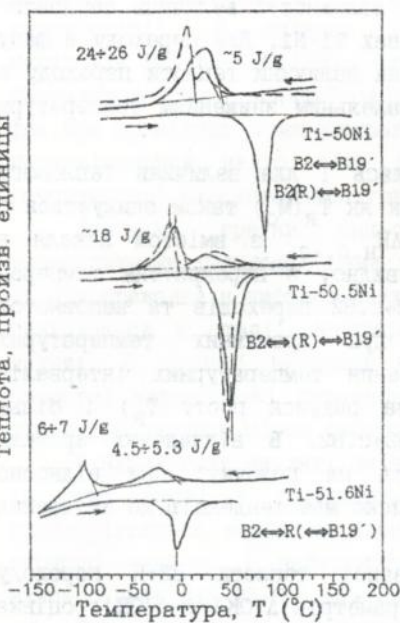


Рис.2.1

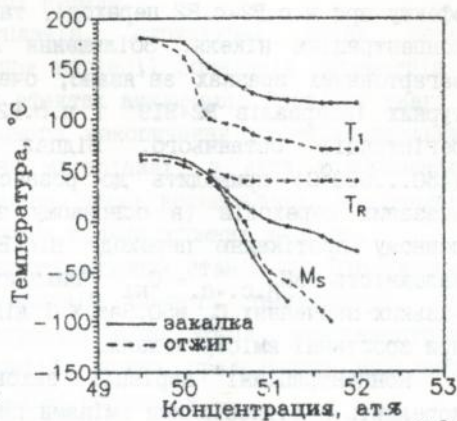


Рис.2.2

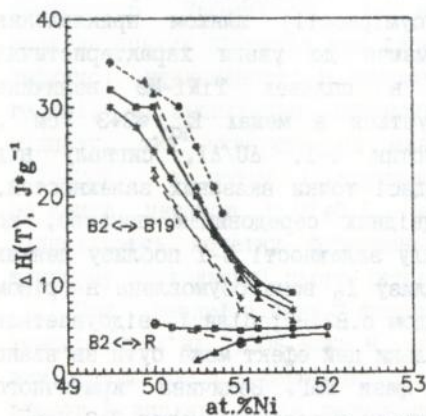


Рис.2.3

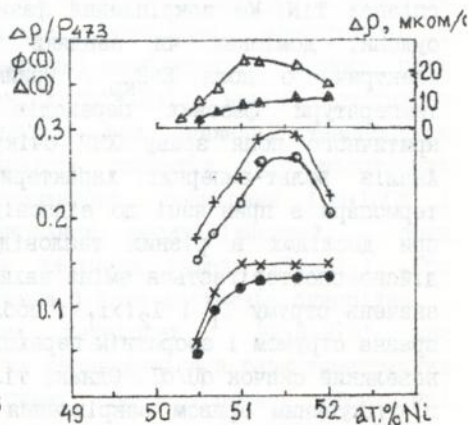


Рис.2.4

зменшується (зростає) з пониженням (зростанням) температури переходу. На мал. 2 представлено узагальнені, з врахуванням даних літературних джерел, концентраційні залежності величини теплового ефекту при фазових переходах в сплавах Ti-Ni. Для переходу в фазу B19' дійсно спостерігається зменшення величини теплоти переходу з вмістом нікеля, яке корелює з паралельним зниженням температури мартенситного перетворення.

Аналогічна залежність очікувалась і для величини теплового ефекту при н.с.B2+c.B2 переході, так як $T_R(M_0)$ також знижується з концентрацією нікеля. Збільшення $\Delta H_{\text{н.с.} \rightarrow \text{с.}}$ з вмістом нікеля в загартованих зразках зв'язано, очевидно, з перекриттям температурних інтервалів B2+B19' і н.с.B2+c.B2 переходів та неповнотою реєстрації останнього. Відпал при проміжних температурах (450...500°C) приводить до рознесення температурних інтервалів вказаних переходів (в основному за рахунок росту T_R) і більш повному протіканню переходу н.с.B2+c.B2. В відпалених зразках залежність $\Delta H_{\text{н.с.} \rightarrow \text{с.}} + C_{\text{Ni}}$ "виходить на полочку" при відносно низьких значеннях $C_{\text{Ni}} \approx 50.3 \text{ ат.}\%$ і дійсно має тенденцію до зменшення при зростанні вмісту нікеля.

Концентраційні варіації захованої теплоти B2+R переходу корелюють з відповідними змінами параметрів $\Delta(OK)$ і $\phi(OK)$; оцінка вкладу від електронної теплоємності, при відсутності структурного переходу, дає величину $\sim 0.3 + 0.5$ від експериментальних значень.

Здійснено спробу перевірки гіпотези про можливість зриву в сплавах TiNi-Me закріплення фази ХЗГ (на дефектах кристалічної будови, домішках чи завдяки сумірності) шляхом прикладення електричного поля $E > E_{\text{кр.}}$. Приймаючи до уваги характеристичні температури фазових переходів в сплавах TiNi-Me величина критичного поля зриву ХЗГ очікується в межах $E_{\text{кр.}} \approx 2 + 3 \text{ Vcm}^{-1}$. Аналіз вольт-амперних характеристик $U-I$, $\Delta U/\Delta I$, сигналу від термопар в прив'язці до відповідної точки вказаних залежностей, при дослідях в різних тепловідвідних середовищах показав, що дійсно спостерігається зміна нахилу залежності $U-I$ поблизу деяких значень струму I_1 і $I_2 (> I_1)$: поблизу I_2 вона обумовлена нагрівом зразка струмом і зворотнім переходом с.B2+B2; біля I_1 відбувається невеликий скачок dU/dI . Однак, тільки цей ефект може бути зв'язано з очікуваним зривом закріплення фази ХЗГ. Величина "критичного поля зриву $E_{\text{кр.}}$ " поблизу I_1 знаходиться в розумних межах $2 + 3 \text{ Vcm}^{-1}$.

В другій главі "Фазові структурні переходи в сплавах TiNi-Me" викладено результати вивчення еволюції мікроструктурних станів при варіації температури, хімічного складу, термомеханічної передісторії. В сплавах TiNi-Me реалізується послідовність переходів $B2 \rightarrow (R) \rightarrow B19'$ (2Н). Для того, щоб запобігти накладенню на "передмартенситні ефекти" дифракційних ефектів від виділень інших фаз при проміжних температурах (Ti_3Ni_4 (х-фаза), Ti_2Ni_3 , $TiNi_3$), за нормалізований взято стан одержаний загартуванням з області гомогенності високотемпературної β -фази.

Динаміка ґратки оцк-сплавів, структурні зміни перед мартенситними перетвореннями при варіації зовнішніх параметрів і їх відображення в дифракційних ефектах викликають постійну увагу і знаходяться в стадії неперервного накопичення експериментальних даних. В процесі вивчення на матеріалах, в яких відбуваються зворотні мартенситні перетворення, було встановлено, що реальна структура значною мірою спотворена полями атомних зміщень.

В загальному вигляді зміни структурних станів при охолодженні (в тому числі в передмартенситній області температур), які спостерігаються методами електронної мікроскопії, рентгеноструктурного аналізу і нейтронографії, можна представити наведеною нижче схемою для $B2 \rightarrow R$ і $B2 \rightarrow (R) \rightarrow B19'$ переходів.

При високих температурах β -фаза являє собою однорідний твердий розчин із впорядкованих по типу $B2$ (CsCl) областей розмірами до $1 \mu k$ і ступенем порядку ~ 0.8 . Температура впорядкування T_{B2} знаходиться в межах $870 \pm 930^\circ C$. В області температур $750 \pm 800^\circ C$ і нижче розсіяння електронів і рентгенівських променів має характерні особливості - розмиті піки дифузної інтенсивності в положеннях $\sim n/7(32I)$, вузькі, достатньо гострі, з зростанням інтенсивності при зниженні температури відпаду, які вказують на наявність спочатку дрібномасштабних ($\sim 10 \pm 30 \text{ \AA}$), а потім і крупномасштабних, розмірами $100 \pm 150 \text{ \AA}$ і об'ємною часткою 0.01 ± 0.1 , виразних неоднорідностей - вони відповідають початку формування частинок х-фази (Ti_3Ni_4). При швидкому проходженні цього інтервала β -фаза достатньо однорідна.

При бездифузійних фазових переходах $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ при температурах на $\sim 100 K$ вище M_s , яка визначається з резистометричних вимірювань або з деформаційних кривих, спостерігаються дифракційні ефекти в вигляді тяжів дифузного розсіяння вздовж $\langle 110 \rangle^*$, $\langle 211 \rangle^*$, $\langle 321 \rangle^*$, які неперервно переходять один в інший при нахилі зразка.

Загалом, вони формують в оберненому просторі площини $\{III\}$ дифузного розсіювання, яким в прямому просторі можна поставити у відповідність поле незкорельованих зміщень атомів в напрямках $\langle III \rangle$ з хвильовими векторами переважно на гранях зони Брилюєна, оскільки додаткові відбиття або радіальне розмиття основних вузлів оберненої ґратки практично відсутні.

Наступна стадія - перехід B2-несумірна B2 фаза при $T = T_1$ і поступовому наближенні до температури T_R зверху. На цьому етапі дифракційні зміни характеризуються пониженням інтенсивності дифузного розсіювання в площинах $\{III\}$ оберненої ґратки і появі достатньо чіткої послідовності нерозщеплених надструктурних рефлексів в положеннях типу $\frac{1}{3}(II0)$ і, можливо, $\frac{1}{3}(II2)$. Домінуючими є рефлекси $\frac{1}{3}(II0)$. Схему розташування надструктурних рефлексів для ряду основних перерізів оберненої ґратки наведено на мал.3.1. Ретельні виміри відстаней між центрами ваги надструктурних рефлексів на електронोगрамах показують, що вони зміщені з точних позицій таким чином, що кожному типу надструктурних рефлексів можна встановити у відповідність свій параметр несумірності $\delta_1 = 1 - \frac{3q_1}{G_1}$. В загальному випадку величини δ_1 є функціями хімічного складу сплава (мал.3.2), їх температурні варіації незначні. Мікроструктурні зміни на цьому етапі полягають в появі доменоподібної сітки, яка обмежує області розмірами до $\sim 2000\text{\AA}$ і яку на темнопольних зображеннях якраз в $\frac{1}{3}(II0)$ рефлексах видно найбільш чітко на фоні однорідного підсвітлення.

Надструктурні рефлекси присутні в нульовому ряді і їх присутність обумовлена не тільки подвійною дифракцією. Часто інтенсивність надструктурних рефлексів в нульовому ряді вища, ніж в сусідніх. Спостерігається навіть підсилення $\frac{1}{3}(II0)$ рефлексів в рядах, що проходять через нульовий вузол на електронोगрамах тонких ділянок краю фольги, де вклад ефектів подвійного або багатократного розсіювання зменшується.

При зниженні температури до $T \leq T_R^{Cor}$ відбувається перехід несумірна фаза + сумірна (R-) фаза. При цьому переході спостерігається майже скачкоподібне розщеплення і відносне переміщення як $\frac{1}{3}$ надструктурних рефлексів, так і β -фазних рефлексів (мал.3.1). З'являються рефлекси типу $\frac{1}{3}(III)$.

Відмічено, що важливою особливістю є розщеплення надструктурних рефлексів і рефлексів від β -фази в нульовому ряді, величина якого корелює з початковими параметрами несумірності δ_1 у

відповідних напрямках оберненої ґратки. Кінцевим результатом дифракційних змін є утворення накладених сіток розщеплених β рефлексів в положеннях, сумірних по відношенню до відповідних розщеплених β -фазних рефлексів (мал.3.1).

На мікроструктурних зображеннях спостерігається поява твидоподібного контрасту від перетину колоній голкоподібних частинок-доменів, які розташовуються перпендикулярно відповідному напрямку $\langle 110 \rangle^*$. На темнопольних зображеннях в розщеплених β рефлексах видно домени-голки переважно однієї орієнтації. Є декілька масштабних рівнів їх просторового розподілу і формування макроструктури. Колонії голкоподібних доменів, що чергуються, при зниженні температури утворюють об'єкти більш складної форми. Ширина внутрішніх доменів-голок змінюється, але середньостатистично існує зворотна кореляція між розмірами доменів-голок вздовж головних осей в межах крупномасштабних утворень і параметрами $\delta_1, \delta_2, \delta_3$ (мал.3.2; 3.3). В сплавах, для яких параметри δ_1 близькі до нуля, домени-голки трансформуються в відносно крупні домени майже прямокутної форми. Зроблено припущення, що існує деяке критичне значення параметра несумірності $\delta_{\text{кр.}}$, нижче якого стабілізується β -фаза, модульована сумірною хвилею зміщень, а вище - спостерігається утворення доменів-голок різної орієнтації і різної кінцевої морфології.

Встановлено закономірності температурних змін профіля, інтенсивності, місцеположення, варіацій півширини рентгенівського відбиття при $B2 \rightarrow R$ переході. Виділено і проаналізовано особливості рентгенівського відбиття, що зв'язані з утворенням несумірної і сумірної структур, та вивчено вплив на них термічної обробки. Накопичення експериментальних даних і постановка задачі передбачали аналіз результатів рентгенівських досліджень для перевірки ряду моделей утворення R -фази (наприклад, моделей ω -подібних та іншого типу хвиль атомних зміщень оцк-ґратки).

При фотографічному методі реєстрації встановлено ряд особливостей радіального і азимутального розщеплення лінії $(110)_\beta$ (мал. 4, сплав $Ti-50.7Ni$). При зниженні температури суцільна лінія $(110)_\beta$ розщеплюється, стає переривчастою і хвилястою (хвилясті ділянки на рентенограмах відрізняються відстанню між лініями с. $B2(R)$ -фази та мартенситної фази, останні в даному випадку є реперними). Переривчастість обумовлена невідомим протіканням переходів $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ в зернах різної орієнтації наявності

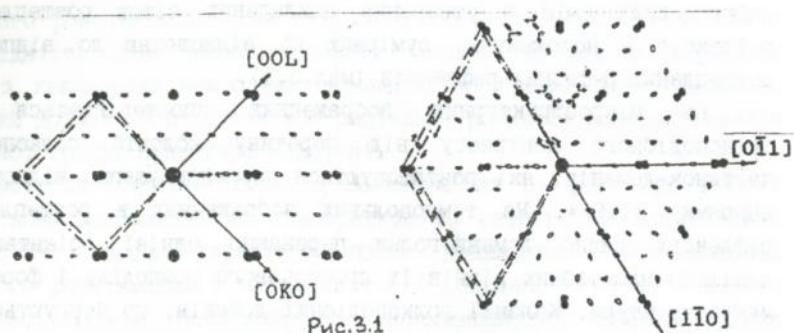


Рис.3.1

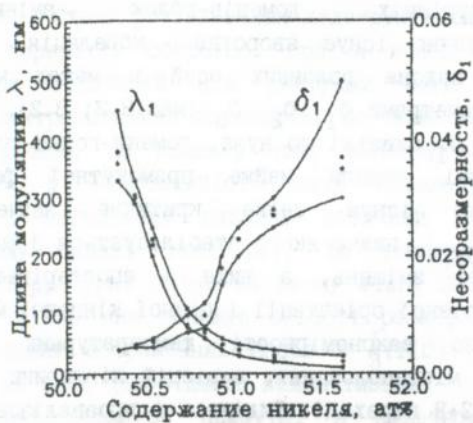


Рис.3.2

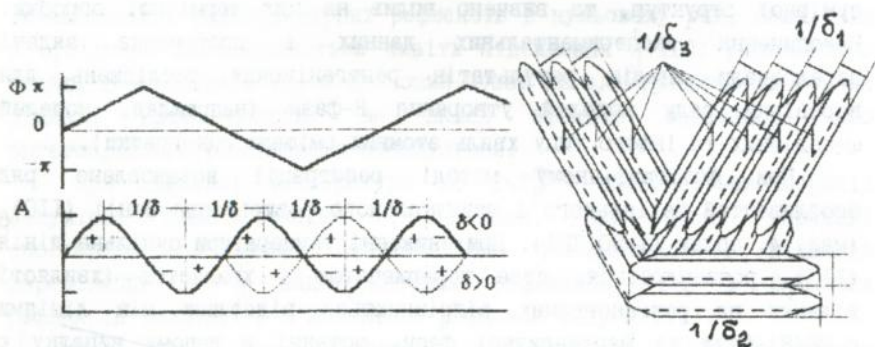


Рис.3.3

орієнтаційного зв'язку між кристалічними ґратками цих фаз. Хвилястість не є ефектом форми зразка (зразки циліндричної форми, діаметром 0.6 ± 0.8 мм), інакше він би спостерігався і на лініях мартенситної фази. Хвиляста форма ліній в цій області температур відображає утворення структурних станів, відмінних від елементарної ромбоєдричної R-фази. Слід зазначити, що лінії β -фази більш високого порядку майже не розщеплені, але також стають переривчастими та хвилястими.

Деталі зміни форми, інтенсивності, півширини, положення ліній с.В2(R)-фази одержано з вимірів на ДРОН-2 і ДРОН-3 при варіації температури в зразках різного хімічного складу. В загартованому від 1000°C зразку сплава Ti-50.7Ni при охолодженні до M_N (після початкового нагріву *in situ* до $\sim 250^\circ\text{C} > A_R$) роздвоєння лінії $(II0)_\beta$ практично не фіксується незважаючи на збільшення півширини B в три і більше разів (мал.4.3). Пікова інтенсивність відбиття знижується в три-чотири рази (мал.4.2), в той час, коли при ромбоєдричній деформації вздовж просторової діагоналі очікується, що сімейство шести площин $(II0)_\beta$ розпадається на два з однаковою кількістю площин в кожному (по 3) і відповідним зниженням інтенсивності в 2 рази. Інтегральна інтенсивність має тенденцію до незначного зростання (мал.4.3).

Інтерпретація структури R-фази як строго ромбоєдричної вимагає зміни кута ромбоєдричності α з температурою, при умові, що півширина лінії при перетворенні також є змінною. Формально можна побудувати залежність, аналогічну відомим із літератури [Хачин (1978), Монасевич (1979), Ling-Karlow (1980)], і показати, що кут ромбоєдричності змінюється від 90° при $T \sim T_R$ до $\sim 89.4^\circ$ при $T \sim M_N$.

Фур'є-аналіз і реконструкція огинаючої лінії $(II0)_\beta$ при раді спрощень (за основу взято форму і півширину лінії $(II0)_\beta$ при $T \approx 150^\circ\text{C}$ в стані β -фази) показує присутність п'яти складових (мал.4.4). Для меншого числа складових (наприклад, двох, як для моделі ромбоєдричної структури) треба допустити розбиття тіла матриці на домени з тим, щоб потім забезпечити дисперсію і наростання статичних (утворення R-фази) і динамічних зміщень, які відповідають за зміщення і ріст ширини ліній. Аналіз подібної моделі виконано В.Г.Пушиним та ін. (1987) на сплаві Ti-51Ni з $T_R \approx 10^\circ\text{C}$, де динаміка структурних змін побудована на зміщеннях атомів по $\langle III \rangle$ з переважною кореляцією в площинах $(II0)$ (PCC2 при перетворенні B2-B19') і/або $(II2)$ (PCC1 при переході в R-фазу).



Рис.4.1

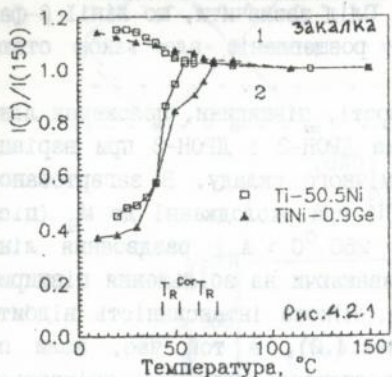


Рис.4.2.1

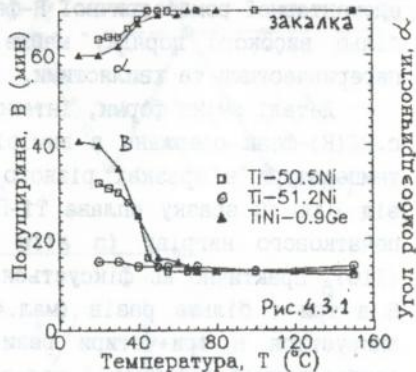


Рис.4.3.1

Угол ромбоздричности, α

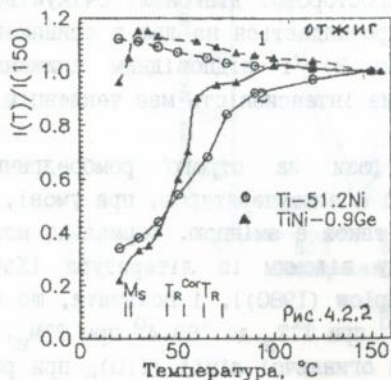


Рис.4.2.2

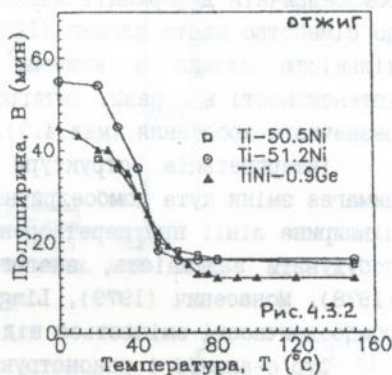
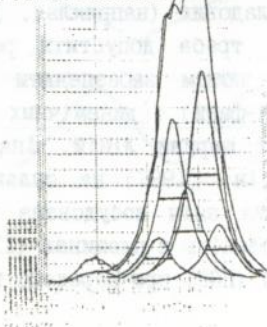


Рис.4.3.2

$B = \text{Const} (\approx 13' + 15')$
(5 КОМПОНЕНТ)
17:67:39:86:22



$B = f(T) (13' + 30')$
(2 КОМПОНЕНТЫ)
53:64

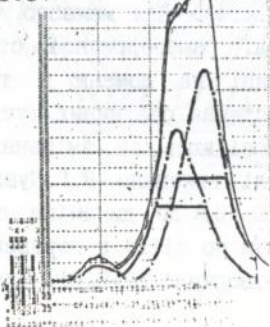


Рис.4.4

В дисертації проведено критичний аналіз різних моделей кристалоструктурних станів і очікуваних дифракційних ефектів: моделей гомогенного і негомогенного зсуву по системі (II2)(III) [Wang (1971), Nagasawa (1971)]; хвиль атомних зміщень [Moine et al. (1982)] і варіантів хвиль зарядової густини [Коломицев (1981, 1983, 1986, 1989), Єгорушкін, Ляпін та ін. (1982, 1984, 1992), Hwang et al. (1984)]; релаксації модульованою ґраткою [Yamada et al. (1986, 1989, 1991)]; моделі зародкоутворення [Кондратьєв-Пушин-Хачин (1989)]; ω -подібних зміщень [Sandrock-Perkins (1971), Gupta (1974), Монасевич (1979)].

Показано, що при опису структури в рамках амплітудно - фазової модуляції найбільш адекватна відповідність дифракційним ефектам і мікроструктурним станам досягається при припущенні, що R-фаза представляє собою конгломерат доменів виду "розтяг+стиск" вдовж відповідних $\vec{q}_1$, хвилі зміщень $\vec{q}_1$ несумірні з періодом основної структури і мають переважно повздовжню поляризацію.

Встановлено, що в зразках, загартованих з області гомогенності β -фази або після термічної обробки при проміжних температурах, мікроструктурні зміни і дифракційні ефекти відбуваються по одній схемі, а повнота їх проявлення контролюється взаємним положенням характеристичних температур T_I , $T_R(T_R^{Cor})$, M_H . В результаті зміни хімічного складу та структурного стану β -матриці при термічній обробці відбуваються закономірні зміни температур переходів, а також параметрів δ_1 і морфології R-фази.

В випадку послідовності B2 $\rightarrow$ BI9' (переважно реалізується в сплавах з $M_H > T_{комн}$) основним дифракційним ефектом в передмартенситній області температур є поява надструктурних рефлексів $\frac{1}{2}(hkl)$. Проведено аналіз умов їх появи (відмічається, що попередній нагрів фольги в колоні мікроскопа до $T > A_K$ приводить до стабілізації стану з $\frac{1}{2}$ рефlekсами і пониженню $M_H < T_K$), місцеположення (в сумірних положеннях в рядах через основні вузли оберненої ґратки чи закономірно зміщені, особливості появи в різних перерізах оберненої ґратки), форми, температурних варіацій інтенсивності і показано, що треба розрізняти як найменш три типи $\frac{1}{2}(hkl)$ рефлексів і їм відповідних мікроструктурних станів.

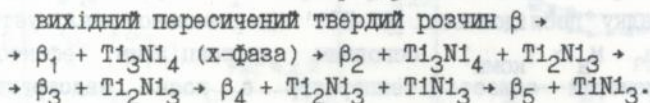
Перші - надструктурні рефлекси, які розташовані практично в сумірних положеннях, одержано від мікрообластей розмірами менш 15Å, просторово однорідно розподілених по β -матриці. Формально вони можуть бути описані з позицій набору хвиль атомних зміщень в

гратці по типу виникаючої мартенситної фази та інших хвиль зміщень, локалізованих в малих об'ємах. Можливо, вони приводять до утворення гетерогенної структури типу ПСС2 (Пушин-Хачин-Кондратьев (1989)). Але, враховуючі попередній нагрів фольги, найбільш сприятливою є модель упорядкування упроваджених атомів кисню, вуглецю та ін. [Wu et al. (1988), Goo et al. (1984)].

Другі - надструктурні рефлекси поблизу положень $\frac{1}{2}(110)$, зміщені з ліній рядів вихідної структури і неспівпадаючі по другому порядку відображення з рефлексами основної структури, отримані від крупномасштабних областей типу протягнутих пластин і відповідають двійниковим варіантам кристалів мартенситної фази, які виникають в квазидвовірному випадку тонкої фольги (товщина фольги $\sim 500+1000\text{\AA}$).

Треті - з'являються після попередньої термічної обробки, їх форма і інтенсивність залежать від умов відпалу, T і t , вони відповідають виділенням округлої або приплюснutoї форми розмірами ~ 10 нм і більше, є фазами виділення Ti_2Ni_3 і/або $TiNi_3$.

Встановлено, що в сплавах на основі нікеліда титана при термічній обробці при проміжних температурах ($250+800^\circ\text{C}$) проходить послідовне виділення фаз з надлишковим вмістом нікеля і його аналогів. Встановлено закономірності морфологічних і кристалографічних змін на різних стадіях їх утворення і росту. Шляхи реакцій при відпалі в сплавах основі $TiNi$ можна представити діаграмами "властивість + температура + час" або схемою:



В бінарних сплавах $Ti-Ni$ з $C_{Ni} \leq 50.2\text{ат.}\%$ не виникає фаз з надлишком нікеля.

Встановлено, що в потрійних сплавах $TiNi-Me$ (Me - малі домішки $3d$, $4d$, $5d$ металів) процеси виділення відбуваються за аналогічною схемою. Утворення х-фази в загальному випадку спостерігається в сплавах з $\eta \geq 1.0$, де $\eta = C_{Ni}/(C_{Ti} + C_{Me})$ при добавці аналогів титана, $\eta = (C_{Ni} + C_{Me})/C_{Ti}$ при добавці аналогів нікеля. З ростом вмісту нікеля або його аналогів збільшується об'ємна доля і густина просторового розподілу частинок х-фази в β -матриці (середня відстань між частинками однієї орієнтації зменшується).

Процес виділення в $TiNi-Me$ розпочинається з утворення багатоваріантної гетерогенної структури, зародки розподілені в

β -матриці рівномірно. Гетерогенність структури видно з спостережень окремих частинок α -фази (сплави Ti-50.5+50.7at.%Ni) з контрастом типу "кавове зерно" і лінією його зникнення $\langle 110 \rangle^*$. Взаємодія пружних полів навколо окремих частинок при їх високій густині приводить до специфічного контрасту.

Встановлено закономірності дифузного розсіювання на початкових стадіях утворення α -фази і дифракції електронів від композита " β -матриця + розвинуті частинки α -фази":

- піки дифузної інтенсивності локалізовані на вузлах добре розвинутих рефлексів α -фази, їх ширина $\Delta q_1 \sim 2\pi/D_1$ корелює з розмірами $D_1 \approx 15$ nm розсіючих областей на темнопольних зображеннях;
- набори надструктурних рефлексів розділяють вектори оберненої ґратки в напрямку $\langle 321 \rangle_\beta^*$ на сімь еквідистантних частин; статистично інтенсивність $1/7(321)$ рефлексів в рядах однакова, що вказує на високий ступінь дальнього порядку в частинках; рефлекси β - і α -фаз другого і третього порядку добре співпадають, що вказує на високий ступінь когерентності і відповідності ґраток, чітке орієнтаційне співвідношення між ґратками цих фаз;

- β -матриця і частинки α -фази мають спільні площини $\{100\}$ і $\{110\}$ і спільну вісь $\langle 111 \rangle$ таку, що для неї є два набора рефлексів (два варіанта відповідності ґраток), тобто, є 8 варіантів частинок α -фази в β -матриці; найбільш ймовірно, що частинки α -фази лежать в площинах (III), ніж (II), їх коротка вісь співпадає з $\langle 111 \rangle_\beta$.

Вплив виділень інших фаз на $B2 \rightarrow (R) \rightarrow B19'$ перетворення опосередковано через зміну хімічного складу β -матриці, утворення орієнтованих полів напружень навколо виділень, а також в результаті прямої взаємодії кристалів мартенситу з частинками різних лінійних розмірів.

Особливості морфології та мікроструктури мартенсита в присутності виділень інших фаз і їх відображення у властивостях матеріалу обговорюється в відповідних розділах дисертації.

В третій главі "Механічні властивості сплавів TiNi-Me і деформаційна поведінка в області фазових структурних переходів $B2 \rightleftharpoons R \rightleftharpoons B19'$ " представлено результати експериментальних досліджень деформаційної поведінки, демпфуючих властивостей, змін спеціальних параметрів (фазового рівня текучості σ_f , реактивних напружень σ_p , оборотної деформації ϵ_0 та ін.) при варіації хімічного складу і структурного стану матеріалу, в залежності від термомеханічної передісторії і умов навантаження. Задача пошуку фізичних

закономірностей тісно зв'язана з практичною задачею - пошуком оптимальних технологічних прийомів виплавки, переробки і обробки сплавів, направлених на стабілізацію експлуатаційних параметрів.

Для всього класу матеріалів з пам'ятю форми відомим є зниження фазового рівня текучості σ_f при наближенні до температури M_H зверху і утворення мартенситної фази в полі зовнішніх напружень (мал.5). В сплавах з B2-B19' перетворенням, якщо температура досліду достатньо висока, ближче до M_H , поряд з утворенням мартенситу і його переорієнтацією при одноосному навантаженні проходить генерація незворотніх дефектів в β -фазі і поява остаточної деформації (після нагріву вище A_K). Можлива генерація незворотніх дефектів і в мартенситі. При наближенні до M_H переважним механізмом деформації стає канал фазового переходу B2-B19', що проявляється в зростанні відповідної стадії на кривій деформування. Але навіть після деформації при оптимальних умовах (температура деформування знаходиться біля і нижче M_H), на механізм деформації шляхом фазового перетворення накладається генерація незворотніх дефектів. Дольовий вклад останніх стає значним при деформації в стані мартенситної фази вище 3%. Залишкова деформація росте приблизно лінійно з ростом деформації до ~4%, потім з'являється нелінійний вклад. Частина залишкової деформації обумовлена стабілізацією мартенсита, оскільки при нагріві до $T \approx 300 + 350^\circ\text{C}$ вона трішки зменшується. Сліди мартенситної фази після примусової деформації на $\varepsilon_3 > 3\%$ спостерігаються рентгенографічно до $\sim 300^\circ\text{C}$ (основне зворотне МП закінчується до $\sim 180^\circ\text{C}$). Підвищення температурного інтервалу зворотного МП відбувається на стадіях примусової деформації до ~2%.

В сплавах з надлишком нікеля або його аналогів реалізуються B2+R-B19' і B2+R послідовності фазових переходів. Після гартування від температур вище 900°C вклад від B2+R перетворення на деформаційних кривих $\sigma + \varepsilon$ реєструється слабо, частіше по зміні нахилу; самі криві деформації мають такий же вигляд, як і для сплавів з B2-B19' перетворенням. Відсутність або слабе проявлення стадії від B2+R переходу в загартованих зразках пов'язане як з малою величиною макроскопічної деформації при цьому переході, так і близькістю характеристичних температур M_H і T_R .

Встановлено, що дві стадії деформаційного зміцнення, які відповідають $B2 \rightleftharpoons R$ і $B2(R) \rightleftharpoons B19'$ переходам, можна спостерігати практично в будь-якому бінарному сплаві після відповідних режимів

термічної обробки (наприклад, для Ti-(50.6+50.8)Ni - $T=400+450^{\circ}\text{C}$, $t \geq 300$ хв.), а також петлю надпружності при B2+R переході, при критичній нарузі до $\sim 7.5 \text{ кг/мм}^2$ і величині оборотної деформації до $\sim 0.5\%$. Відмінність залежності напруга + деформація для температур дослідів $T > M_N$, тобто для перетворення в фазу B19', в зразках після відпалу є формування плато з майже постійним напруженням σ_{Φ} , довжиною 3+4%, проявлення ефекта надпружності при $T > A_K > T_R$.

Встановлено закономірності поведінки спеціальних параметрів (реактивних напружень σ_r , оборотної деформації $\varepsilon_{обр.}$) в залежності від умов навантаження. Показано, що при заданій температурі деформування (нижче M_N) залежність реактивних напружень від ступеню заданої деформації має максимум при $\varepsilon_z \approx 2-3\%$ і зменшується на 5+10% при $\varepsilon_z \approx 5+6\%$. Максимум σ_r зміщується в сторону більших ступнів деформації при $T_{досл.} \rightarrow M_N$ знизу. При фіксованій заданій деформації реактивні напруження тим більше, чим ближче до M_N температура деformaції. Збільшення заданої деформації і зниження температури деформування в стані мартенситної фази приводять до стабілізації мартенситу і зміщення A_N на $30+40^{\circ}\text{C}$ і більше.

Порівняння величин реактивних напружень σ_r й умовного рівня текучості $\sigma_{0.2}$ або σ_{Φ} показує, що перші значно нижче. Причина, ймовірно, та ж, що і в ефекті Баушингера. В даному випадку, на етапі попередньої примусової деформації в матеріалі відбувається генерація дефектів, а при повторних циклах навантаження або при термоциклуванні під навантаженням або в полі напружень, що генеруються, їх рух полегшується.

В процесі неперервного охолодження/нагріву під статичним навантаженням (одноосне навантаження або трьохточковий згин) фіксуються стадії накоплення деформації (мал. 5), які зв'язані з $B2 \rightleftharpoons (R) \rightleftharpoons B19'$ переходами. Величина і температурні інтервали їх проявлення в загальному випадку контролюються хімічним складом і структурним станом β -матриці, а також величиною навантаження.

При дослідіах на кручення спостерігається декілька піків ВТ, які класифікуються шляхом порівняння температур їх локалізації з характеристичними температурами фазових переходів, визначених незалежно по кривим згину або електроопору. Типові температурні зміни декременту коливань при $B2 \rightleftharpoons (R) \rightleftharpoons B19'$ переходах (мал.6.1) можна представити слідуючим чином:

- на гілці охолодження: пік 1 відповідає прямому мартенситному перетворенню $B2 \rightarrow B19'$; пік 2 відповідає $B2 \rightarrow R$ переходу (проявляється

при більш високих температурах, в сплавах з підвищеним вмістом нікеля, після термообробки); пік 3 локалізований при $T < -100^{\circ}\text{C}$.

- на гілці нагріву: піки 1' і 2' відповідають зворотнім переходам $B19' \rightarrow B2(R)$ і $B2(R) \rightarrow B2$, гістерезис першого від 30°C до сотень градусів в залежності від хімічного складу сплава і термомеханічної обробки, другого - досягає $10+20^{\circ}\text{C}$ після відпалу при проміжних температурах; пік 3' співпадає з положенням піка 3 на гілці охолодження і, по J.Zhu-R.Gotthardt (1988), є зв'язаним з процесами релаксаційного характеру, а не фазових переходів.

Пік 4 на гілці нагріву при $50+70^{\circ}\text{C}$ (вище A_K) значно менше піків при фазових переходах, зменшується при циклічній зміні температури через інтервали перетворень, зміщується на $\sim 10^{\circ}\text{C}$ в сторону більш високих температур. Величина піка 4 практично не залежить від амплітуди коливань, на відміну від основних мартенситних піків. Допустимою здається запропонована в роботах В.О.Ліхачова та ін. схема генерації природних (які не потребують перебудови при зміні симетрії кристалічної ґратки) дефектів при багатократних циклах фазових переходів мартенситного типу. В електронному мікроскопі спостерігаються дислокаційні ансамблі, що наслідуються β -фазою з мартенситу при зворотному перетворенні, високоенергетичні в β -фазі, які розпадаються в ній або анігілюють.

Протікання в сплавах на основі TiNi ряду фазових переходів при високих температурах, відповідні зміни пружних властивостей матриці, в якій відбуваються $B2 \rightleftharpoons R \rightleftharpoons B19'$ переходи, відображаються практично на всіх макроскопічних характеристиках сплавів. Залежності структурно-чутливих параметрів - характеристичних температур переходів, міцності (мікротвердості), величини реактивних напружень, накоплюваної та зворотної деформації, декременту коливань та ін. - від температури або тривалості відпалу характеризуються кривими з екстремумами (мал.6.2). Наявність екстремумів визначається зміною структурного стану матеріалу: впорядкуванням атомів на вузлах ґратки, хімічного складу матриці при виділенні інших фаз (Ti_3Ni_4 , Ti_2Ni_3 , $TiNi_3$, Ti_2Ni), рекристалізації. Їх рознесення для кожної властивості по різних температурним інтервалам старіння - вибірковістю впливу на ту чи іншу властивість різних стадій цих процесів.

Так, встановлена кореляція між структурними змінами в матеріалі при термообробці, варіаціями декременту коливань, інших макроскопічних величин. Окрім морфологічних особливостей (зміна

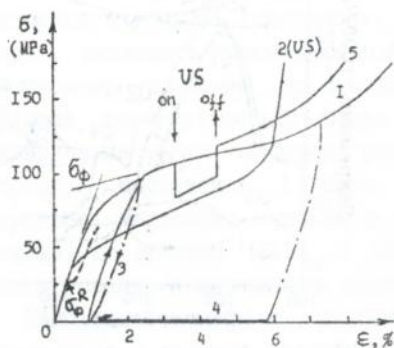


Рис. 5.1

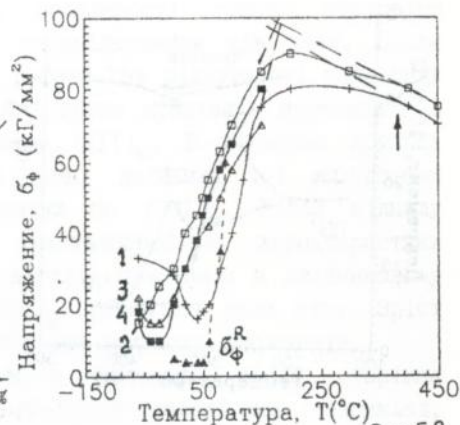


Рис. 5.2

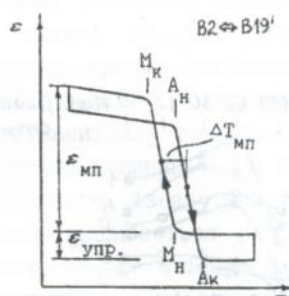


Рис. 5.3

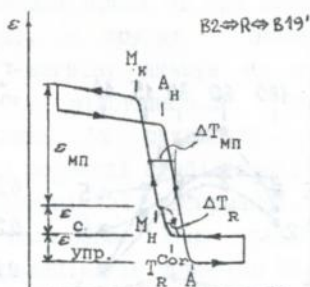


Рис. 5.4

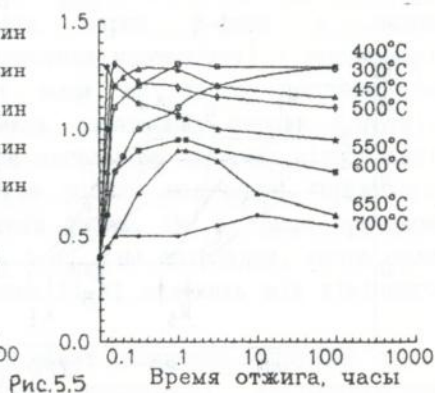
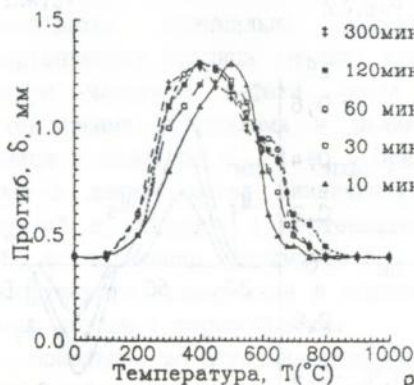


Рис. 5.5

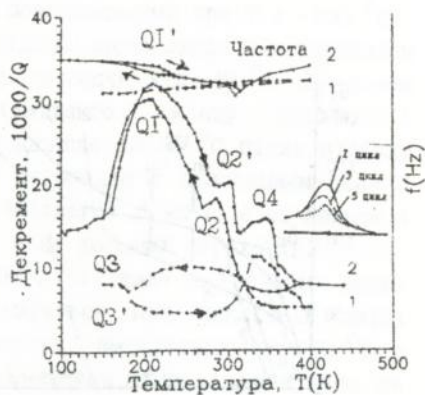
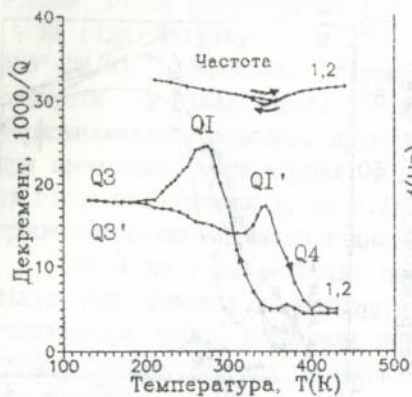


Рис. 6.1

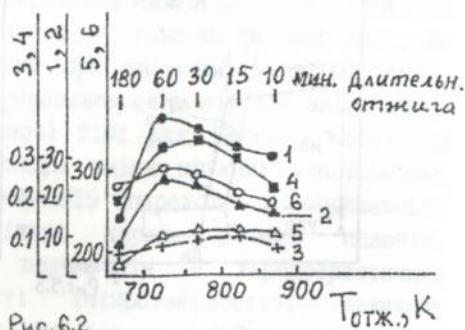
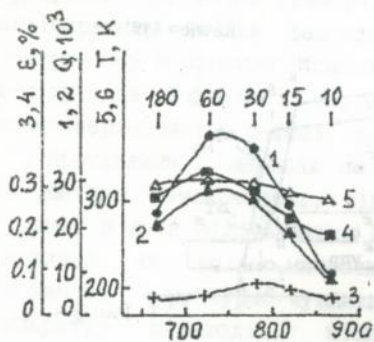


Рис. 6.2

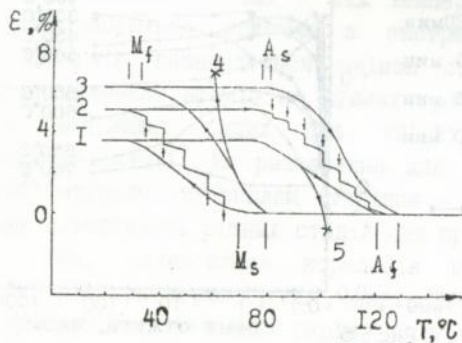


Рис. 6.3

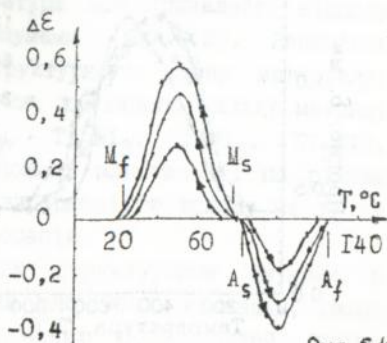


Рис. 6.4

середніх розмірів мартенситних кристалів), важливу роль в деформаційних властивостях відіграють особливості тонкої структури мартенситу і кристалоструктурні співвідношення між ними. Після гартування з області гомогенності β -фази, за відсутності зовнішніх впливів, виникають самоакомодаційні групи кристалів мартенситу в двійниковому положенні по площинам $(III)_M$. В відносно крупних кристалах спостерігаються більш тонкі двійники тої ж системи двійникування і/або дефекти укладки по $(OOI)_M$. Після відпалу морфологія мартенсита і його кристалографічні характеристики змінюються: мартенсит виникає в вигляді пластинок в двійниковому положенні по системі $(OII)_M$ і $(OOI)_M$, рухомість яких вища. Зріст довжини границь в мартенситі відповідає приросту декременту.

Найбільший приріст декременту коливань після старіння відбувається в зразках сплавів з $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ переходами (наприклад, в $Ti-51.6Ni$ приріст $\sim 20 \cdot 10^{-3}$), найменший ($\sim 7 \cdot 10^{-3}$) - в сплавах з послідовністю переходів $B2 \rightarrow B19'$, в яких вже після гартування декремент достатньо високий. В перших крива ВТ при нагріві лежить вище кривої ВТ при охолодженні, в других - нижче. Взаємне положення кривих охолодження і нагріву вказує на те, що при $B2 \rightarrow (B2(R)) \rightarrow B19'$ перетвореннях відбувається стабілізація міжмартенситних границь, зниження їх рухомості і зниження декременту коливань. При $B2 \rightarrow B2(R)$ переході стабілізації границь не відбувається із-за малої макроскопічної деформації, декремент коливань залишається приблизно постійним. Така градація є дещо умовною, та все ж існує певна кореляція між повнотою $B2 \rightarrow R$ переходу і характером температурних змін декременту в стані фази $B19'$.

Максимумам залежностей $\epsilon_{мп}$ і $\epsilon_{зпф}$ від температури відпалу відповідають оптимальні розміри зерен β -фази з малою розорієнтацією границь (великі кристали мартенситу) і оптимальні розміри частинок α -фази (коли вони ще легко поглинаються мартенситними кристалами в великих початкових зернах β -фази). Різниця в величині $\epsilon_{мп}$ і $\epsilon_{зпф}$ при загальному повному відновленні форми в даних умовах визначається різною величиною "пружного вороття" в вихідній і мартенситній фазах. Це є також причиною того, що положення максимумів $\epsilon_{мп}$ і $\epsilon_{зпф}$ не співпадає, тобто сили феропружного гальмування в сплавах $Ti-Ni$ залежать від хімічного складу сплава і термообробки.

Показано, що акустопластичний ефект (зниження напружень одноосної деформації при одночасному накладенні ультразвукових

коливань) в матеріалах, в яких відбуваються мартенситні перетворення, характеризується інтенсифікацією процесу якраз в інтервалі температур мартенситного перетворення. Імпульсне, $\tau=3$ с, прикладення ультразвукових коливань малої амплітуди ($\epsilon \leq 10^{-4}$) в процесі циклів охолодження/нагрів під статичним навантаженням приводить до найбільшої зміни довжини зразка в інтервалі температур прямого ($M_H + M_K$) і зворотного ($A_H + A_K$) мартенситного перетворень (мал.6.3;6.4). Приріст довжини задовільно описується співвідношенням $\Delta \epsilon^{(\beta \Rightarrow B19')} \sim x \cdot (1-x)$, де x -доля вихідної (або мартенситної) фази в процесі перетворення. Приріст при прямому перетворенні, $\Delta \epsilon^{\beta \Rightarrow B19'}$, більше приросту при зворотному, $\Delta \epsilon^{B19' \rightarrow \beta}$. Абсолютна величина прироста $\Delta \epsilon$ пропорційна амплітуді ультразвукових коливань при $\epsilon \leq 10^{-4}$. Асиметрія впливу ультразвукових коливань на деформаційну поведінку в інтервалі температур прямого і зворотного МП зв'язана з несиметричністю впливу напівперіодів "розтягнення-стиск" знакоперемінних напружень на утворення і стабілізацію мартенсита.

Накладення ультразвуку приводить до зниження напруження односторонньої деформації на величину $\Delta \sigma$; в ультразвуковому полі однієї і тієї ж амплітуди величина $\Delta \sigma$ залежить від температури і досягає найбільших значень в інтервалі температур двохфазності ($B2+B19'$). Ефективна довжина стадії псевдопружної деформації матеріалу в полі ультразвукових коливань зменшується. Подібно класичному акусто-пластичному ефекту величина скачка $\Delta \sigma$ при імпульсному включенні ультразвукових коливань пропорційна ϵ^{-1} , $\epsilon \sim$.

В четвертій главі "Структурні фазові перетворення в сплавах системи Cu-Al-Me" розглянуто результати експериментальних досліджень особливостей мартенситного перетворення в матриці з неоднорідностями; структурних станів, які реалізуються при варіації хімічного складу, режимів гартування і режимів термообробки в стані вихідної і/або мартенситної фаз. Основна увага приділялась встановленню закономірностей фізичних процесів, взаємозв'язку між змінами структури і властивостей, в тому числі процесів упорядкування $A2 \Rightarrow B2 \Rightarrow DO_3 (L2_1)$, виділенню інших фаз і їх ролі в ефектах змінного гістерису і стабілізації мартенситу.

На основі експериментальних досліджень структури і властивостей сплавів Cu-Al-Me по розпісам $C_{Al} \approx \text{const}$, $M_S \approx \text{const}$ і $e/a \approx \text{const}$ (мал.7.1), побудовано діаграми стабільних (мал.7.3) і метастабільних (мал.7.4) станів, представлена самоузгоджена

картина зв'язку параметрів мартенситного перетворення з фазовими/структурними станами при варіації хімічного складу і варіації режимів термічної обробки.

Сплави з пам'ятю форми на основі міді відносяться до числа зв'язаних, стабільність яких контролюється правилами Ім-Розері і в цьому відношенні діаграми стабільних α -, β -, γ - станів вивчені достатньо добре. В шкалі електронної концентрації e/a фазові границі $(\alpha+\beta)/\beta$ і $\beta/(\beta+\gamma)$ практично співпадають в широких концентраційних інтервалах. При високих температурах, $\sim 850^\circ\text{C}$, твердий розчин має неупорядковану оцк ґратку, $A2$, при зниженні температури область її стабільності зменшується і ґрупується навколо лінії $e/a \approx 1.48$. Так, в сплавах Cu-Al-Zn потрібний евтектоїдний склад лежить на квазібінарному розрізі $\text{Cu}_{76}\text{Al}_{24} - \text{Cu}_{52}\text{Zn}_{48}$, с $e/a \approx 1.48$. Температура евтектоїдного розпаду $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$, T_3 , для бінарного сплаву Cu-Al складає $\sim 565^\circ\text{C}$ і в загальному випадку знижується при введенні третього компонента. Встановлені концентраційні і температурні інтервали співіснування α -, β -, γ - фаз. Наші результати добре узгоджуються з емпіричним виразом для границь $(\alpha+\beta)/\beta$ і $\beta/(\beta+\gamma)$, запропонованим в роботах О.Зотова, С.Кондратьєва, Г.Ярославського (1990).

Швидким гартуванням з області гомогенності можна зберегти β -фазу до температур нижче T_3 . Але в цьому випадку вона є метастабільною і в ній відбувається ряд перетворень - впорядкування, мартенситне перетворення, можливо, концентраційне розшарування.

Сплави системи Cu-Al-Me показують високу рухомість атомів компонентів майже до кімнатної температури. В неупорядкованій високотемпературній оцк фазі $A2$ при зниженні температури відбувається перерозподіл атомів компонентів і в матеріалі встановлюється далекий порядок спочатку по типу $B2$ (β_2 -фаза, впорядкування по першому координаційному прошарку), потім по типу DO_3 або $I2_1$ (β_1 -фаза, впорядкування по другому координаційному прошарку). Характер розподілу атомів по вузлам кристалічної ґратки задається ймовірностями P_1^A їх заповнення в узагальненій ґратці. Узагальнена ґратка (вузли пронумеровані $i=1,2,3,4$) складається з чотирьох взаємопроникаючих ґцк-ґраток подвійного періоду, вставлених одна в іншу по $1/4\{III\}$ (мал.7.2). В усіх випадках реальне заповнення вузлів ґратки контролюється фактичною концентрацією в сплаві елемента А, що розглядається.

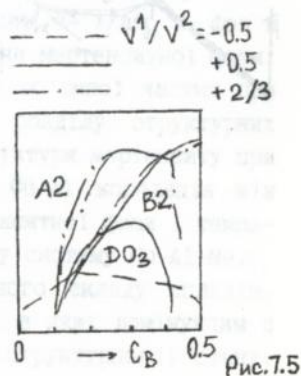
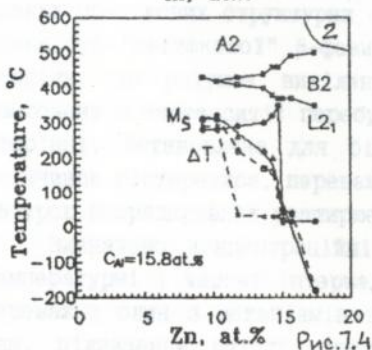
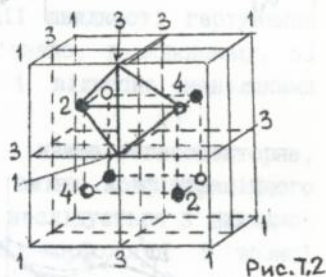
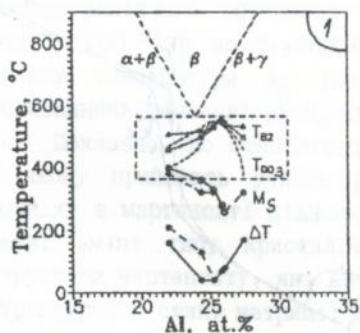
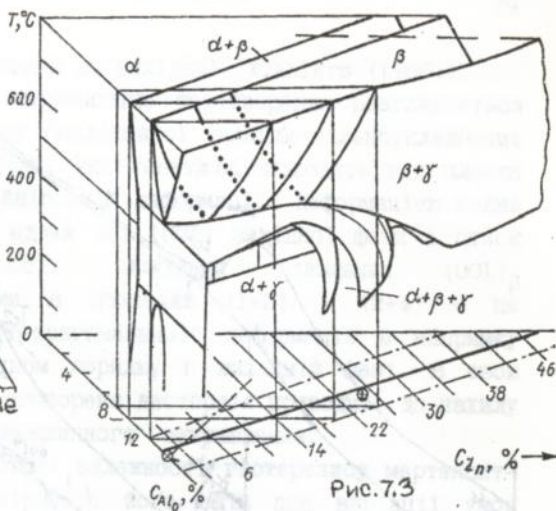
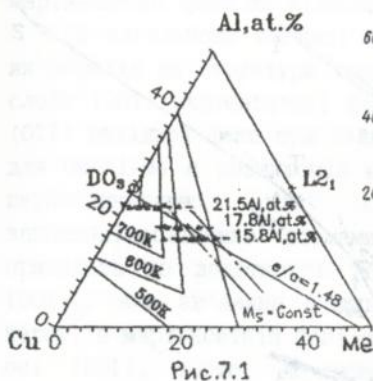
Побудовані нами по даним резистометричних вимірювань (на мал.8 показана типова залежність $\rho(T)$ для сплавів Cu-Al-Me) поверхні впорядкування T_{B2} і $T_{DO_3(L2_1)}$ (мал.7.4) подібні діаграмам впорядкування, розрахованим в наближенні Горського-Вільямса-Брегга або методу кластерів Кікучі [N.Golosoov and A.Tolstik (1975) і M.Ahlers (1986)]. В сплавах з загальним вмістом другого і третього компонента нижче деякого $C_{кр.}$ впорядкування по типу $DO_3(L2_1)$ проходить прямо з структури A2. Температура переходу $A2 \rightleftharpoons B2$, T_{B2} , має тенденцію до зростання від $\sim 500^\circ C$ при збільшенні концентрації алюмінія і, можливо, цинку. Температура впорядкування по $DO_3(L2_1)$, навпаки, знижується від $\sim 500^\circ C$ з ростом вмісту цинка. По розрізу вздовж лінії $e/a \approx 1.48$ наші результати співпадають з висновками робіт M.Ahlers (1986), а по розрізам $C_{Al} \approx const$ і $M_H \approx const$ - з результатами T.Suzuki et. al. (ICOMAT-86).

В сплавах Cu-Al-Me (Me=Zn, Ni, Mn) відбуваються мартенситні перетворення, температурний інтервал яких залежить від хімічного складу і термічної передісторії.

В дисертаційній роботі побудовані концентраційні залежності характеристичних температур мартенситних перетворень для різних швидкостей гартування з області гомогенності β -фази, встановлені закономірності їх зміни при варіації умов термічної обробки.

Діаграми мартенситного перетворення (концентраційні залежності M_H , A_H по розрізам $C_{Al} = const$, мал.7.4) при гартуванні в воді і при охолодженні на повітрі корелюють з параметрами, визначеними іншими методами і при інших швидкостях охолодження/нагріву. Відхилення M_H від інтерполяційної схеми Pops-Ridley (1970) або A.Planes et al.(1990) зв'язано: в області I - зі зміною хімічного складу внаслідок виділень стабільної α -фази і повнотою переходу $A2 \rightleftharpoons B2 \rightleftharpoons DO_3$; в області III - зі стабілізацією β -фази по відношенню до мартенситного перетворення внаслідок утворення в ній когерентних ω - і 2H-Сато(α') фаз і з можливою конкуренцією порядків $L2_1 \rightleftharpoons DO_3$.

Встановлено, що температура прямого мартенситного перетворення, M_H , визначається в основному зміною хімічного складу матриці внаслідок виділень частинок α -, γ - фаз (в залежності від хімічного складу сплава) і варіацій в типі і ступені порядку по B2 чи $DO_3(L2_1)$. Підвищення ступені порядку по $DO_3(L2_1)$ приводить до підвищення M_H відносно стану з порядком по B2 за рахунок виграшу енергії впорядкування по третьому координаційному прошарку в стані



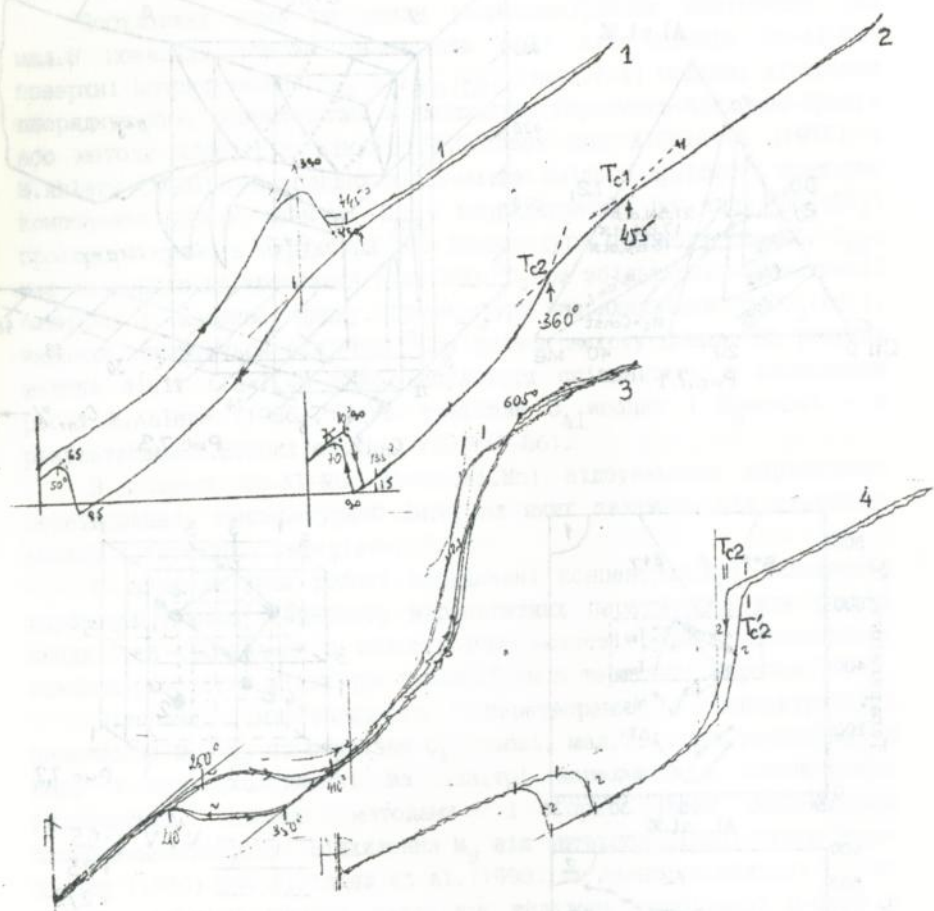


Рис. 8

мартенситної фази по відношенню до вихідної [M.Ahlers (1986)].

В загальному вигляді мартенситне перетворення розглядається як перехід до структури типу послідовної укладки щільноукладених слоїв (OOI) мартенситної фази, які генетично походять від площин (OII) вихідної фази при бейнівській деформації. Деформацією Бейна для Cu-Al-Me є розширення вздовж осі [OOI] вихідної фази і стиск перпендикулярно цій осі. Оскільки площини (OOI)_β заповнені послідовно атомами в позиціях (1+3) і (2+4) - це приводить до додаткової "тетрагональної" деформації в напрямку [OOI]_β, яка зв'язана з типом порядку в вихідній фазі. В свою чергу, в мартенситній фазі оговорена дисторсія приводить до нахилу осі [OOI], тобто, до моноклінного викривлення.

Встановлено концентраційні залежності гістерезису мартенситного перетворення, закономірності його змін при варіації умов термообробки. Проявлення ефекта змінного гістерезису для сплавів з концентраційного інтервала II при варіації швидкості гартування від $T_2 \sim 200$ °C/с до $T_2 \geq 2000 + 10000$ °C/с зв'язано, в основному, зі зміною температури A_N (на $200 + 300$ °C) і відносно невеликими коливаннями температури M_N (на $20 + 40$ °C).

Показано, що стабілізація мартенсита - явище багатофакторне, в якому приймають участь ряд процесів: зміна конфігураційного порядку в мартенситі відносно порядку, що наслідуеться з вихідної фази; зміна типу кристалічної структури, морфології і тонкої структури мартенситу, які виникають із змін хімічного складу і/або структурного стану матриці; виділення стабільних α- і/або γ- фаз в різних початкових структурних станах - β-фази чи мартенситної фази; наявність "залишкової" β-фази і зростання її об'ємної частки при старінні за рахунок виділень по границям розділу структурних компонент в мартенситі; перебудова тонкої структури мартенситу при старінні. Встановлена для бінарних сплавів Cu-Al кореляція між величиною гістерезиса, переважним типом мартенситної фази і температурою впорядкування розширюється на потрійну систему Cu-Al-Me.

Визначено концентраційні області хімічного складу сплавів, температурні і часові інтервали термообробок, в яких домінуючим є переважно один з механізмів зміни фазового (структурного) стану. Так, підвищення вмісту цинка при фіксованому вмісті алюмінія приводить до зміни структури мартенсита від I8R до M18R, величина моноклінних викривлень якого, Δφ, відображає ступінь впорядкованого розподілу атомів цинку в сплаві. Стабілізація

мартенсита при температурах до $120-180^{\circ}\text{C}$ обумовлена осадженням вакансій на границях розділу і змінами конфігураційного порядку в мартенситі, одночасно або при більш високих температурах включається механізм перебудови дефектної структури мартенситу, а потім включення механізму розпаду і виділення інших фаз.

Встановлено ряд загальних закономірностей, які стосуються питань структурного стану матриці, морфології і мікроструктури мартенсита в ряду сплавів Cu-Al-Zn по розрізам $C_{Al}=\text{const}$ з зростанням вмісту цинку і при зниженні швидкості гартування:

- зміна морфології мартенситу від переважно вузьких двійників (по $(128)_M$) без чіткої субструктури до широких пластин з розвинутою структурою дефектів укладки і багатоваріантних двійників;
- ріст повноти впорядкування по DO_3 або $L2_1$ (зменшення дифузного розмітання надструктурних рефлексів в мартенситі) і корелюючі зростання $\Delta\phi$, зміна параметрів a/b , c і тонкої структури мартенсита (густини дефектів укладки);
- ріст об'ємної долі залишкової β -фази і зміна її структурного стану (утворення ω -, $2H$ -Саго(α') фаз).

Встановлено характерні шляхи процесів при відпаді в стані вихідної і мартенситної фаз і їх відображення в параметрах мартенситного перетворення, серед яких можна вказати на:

- відпад при $T > T_g = 520 + 540^{\circ}\text{C}$ приводить до зміщення M_H , яке контролюється зміною хімічного складу β -матриці за рахунок виділень стабільної α -фази (доевтектоїдні сплави) і стабільної γ -фази (заевтектоїдні сплави); додатковий фактор - подрібнення тіла зерна ланцюгами виділення частинок;
- короточасна витримка при $T < A_H$ в стані мартенситної фази приводить до підвищення A_H , при чому найбільш значне зміщення спостерігається в області температур старіння $120-180^{\circ}\text{C}$, поблизу A'_H і поблизу $T_{C2} = T_{L21}$; характерним є виділення прошарків β -фази вздовж границь і дефектів субструктури мартенситу, ріст цих прошарків і розпад в них β -фази, зміна структурного стану β -фази в прошарках; поступове зниження далекого порядку дефектів укладки (розмітання зверхструктурних рефлексів вздовж $\langle 001 \rangle_M^*$ і зникнення дефектів укладки в тілі кристалів мартенситу, які переходять в α -фазу; зміна $\Delta\phi$ - зміщення положення ліній і перекачка інтенсивності таким чином, що з ростом температури розщеплення спочатку зникає, потім з'являється знову поблизу T_C .

Таким чином, маючи на увазі характерну концентраційну залежність гістерезису мартенситного перетворення по розрізам $C_{A1} = \text{const}$, показано, що в доповнення до варіацій морфології і мікроструктури мартенситу, суттєвим є вклад від:

- незакінченості процесів впорядкування в вихідній фазі, які перериваються мартенситним перетворенням (знаходить непряме підтвердження оберненій кореляції концентраційної залежності T_c і ΔT після гартування з T_I), що приводить до їх реалізації (впорядкування або переупорядкування) в мартенситній фазі і її стабілізації тому, що M_n при DO_3 вище, ніж при $B2$;
- зв'язана з конкуренцією мартенситного перетворення і фазових переходів $A2 \rightarrow B2 \rightarrow DO_3$ ($I_2 I_1$) різниця між структурним станом β -фази перед мартенситним перетворенням: можна стверджувати, що утворення в β -фазі рівномірно розподілених неоднорідностей різної природи (АФГ, концентраційне розшарування, утворення ω -, $2H$ -Сато (α'), γ -фаз та ін.) допомагає збереженню в матеріалі більш високого рівня пружних напруг і більш вузькому гістерезису МП.

В п'ятій главі "Вплив легування на міжатомну взаємодію температури фазових переходів в сплавах перехідних металів $TiNi-Me$ " представлено результати систематичних досліджень впливу малих домішок $3d$, $4d$, $5d$ перехідних і полівалентних Al , Si , Ge металів. Хімічний склад сплавів $Ti_x Ni_{1-x-y} Me_y$ (рис.9.1) варьовався таким чином, щоб при приблизно фіксованому вмісті легуючого елемента, у, забезпечити перекриття променів $Ti_{50} Ni_{50-y} Me_y$ (I), $Ti_{50-y} Ni_{50} Me_y$ (II) і на чистий елемент по $\eta \approx 1.0$ ($Ti_{50} Ni_{50} Me_y$) (III), відповідно. Побудовано діаграми фазових переходів в нормалізованому стані (гартування від $1000^\circ C$) і показана їх зміна при термообробці. Експериментальні результати аналізуються в наближенні сильного зв'язку.

Основними методами визначення характеристичних температур фазових переходів використані: резистометричні вимірювання, деформаційні криві (трьохточковий згин, одноосне розтягнення, внутрішнє тертя), калориметрія. Ідентифікація фазових станів проведена методами металогRAFії, нейтронografії, рентгеноgrafії, електронної мікроскопії та дифракції.

Обговорено причини неспівпадання експериментальних даних різних авторів, в більшості методологічного характеру, необхідні запобіжні заходи. Для зменшення непогодженості в визначенні характеристичних температур $B2 \rightarrow n.c.B2 \rightarrow c.B2(R) \rightarrow B19'$ переходів по

методам $\rho(T)$ і $\varepsilon(T)$, перші були перебудовані осях ($\log \rho - 10^3/T$). Одержані значення характеристичних температур T_R , T_R^{Cor} , M_H , M_K , A_H , A_K більш близькі до таких по $\varepsilon(T)$.

Побудована в дисертації експериментальна діаграма $B2 \rightleftharpoons \text{н.с.} B2 \rightleftharpoons \text{с.} B2(R) \rightleftharpoons B19'$ переходів в бінарних сплавах Ti-Ni (рис.9.2) подібна до таких в багатьох літературних джерелах. Концентраційні залежності характеристичних температур утворення несумірної фази, T_{IC} , переходу в сумірну фазу, T_R і T_R^{Cor} , мартенситного перетворення в моноклінну фазу $B19'$, $M_H (=M_S)$, побудовані в приведеній шкалі $\eta = C_{Ni}/C_{Ti}$ і в шкалі електронної концентрації $e/a(s+d)$. Особливою відзнакою є практично лінійне зниження температур T_R і M_S (швидкість зниження на 1 ат.%Ni складає $\Delta T_R/\Delta C \approx -20 \pm 25^\circ\text{C}/\text{ат.}\%$ і $\Delta M_S/\Delta C \approx -40 \pm 50^\circ\text{C}/\text{ат.}\%$) в області гомогенності високотемпературної β -фази ($\eta > 1.00$); за межами області гомогенності (для $\eta < 1.00$) зміни характеристичних температур також майже лінійні, але нахил значно менше $\Delta M_S/\Delta C \approx 2 \pm 5^\circ\text{C}/\text{ат.}\%$. Це зв'язано з тим, що надлишок титана виводиться з матриці в вигляді частинок Ti_2Ni або Ti_4Ni_2X . Температура утворення несумірної фази T_{IC} в області гомогенності β -фази змінюється від $\sim 150^\circ\text{C}$ до $\sim 120^\circ\text{C}$ на інтервалі від $\sim 50.0 \text{ ат.}\%Ni$ до $\sim 50.5 \text{ ат.}\%Ni$ і залишається на тому ж рівні при подальшому збільшенні C_{Ni} . Таким чином, з ростом концентрації нікеля розширюється область флуктуацій ХЗГ і існування сумірної (R) фази.

В ході досліджень встановлено, що малі домішки легуючого компонента ($\sim 2+5 \rightarrow 10 \text{ ат.}\%$) не вносять кардинальних змін і зберігають основні риси фазових переходів, які є в бінарних сплавах Ti-Ni. Так, це справедливо по відношенню до вигляду залежностей M_S і $T_R(T_R^{\text{Cor}})$ від відносного вмісту базових елементів, $\eta = C_{Ni}/C_{Ti}$, або електронної концентрації $e/a(s+d)$ (мал.9.2).

Встановлено, що легування аналогами титана (лівіше групи хрому - V, Zr, Nb, Hf, Ta,) приводить до подавлення $B2 \rightleftharpoons R$ перетворення. Для $B2 \rightleftharpoons B19'$ перетворення вигляд залежності M_S від η або $e/a(s+d)$ зберігається при введенні легуючого компонента до $2+5 \rightarrow 10 \text{ ат.}\%$, тобто: слабкі варіації M_S за межами області гомогенності при збагаченні титаном, і майже лінійне зниження з концентрацією нікеля в області гомогенності. Причому, швидкість зниження в області гомогенності, $\Delta M_S/\Delta C_{Ni}$, практично не залежить від типу легуючого елемента і приблизно така ж, як для бінарного сплаву. З ростом концентрації легуючого елемента відбувається загальне пони-

ження або загальне підвищення M_S як функції η або $e/a(s+d)$.

Показано, що загальний вигляд залежностей $M_S + \eta$ і $M_S + e/a$ зберігається і при легуванні аналогами нікеля (включаючи групу хрома: Cr, Mn, Fe, Co, Mo, W, Re). Всі елементи-аналоги нікеля приводять до загального зниження температур M_S і T_R , причому швидкість зниження першої вище, ніж другої, в результаті чого відбувається розділення кривих M_S і T_R , розширення області існування R-фази.

Ефективність впливу одного і того ж легуючого елемента на положення температур M_S і T_R визначається тим, який з основних компонентів сплава він замінює. Ця особливість продемонстрована на мал.9.3 на прикладі ряду елементів при систематичній заміні одного з базових компонентів. Очевидна роль локального оточення, в якому знаходиться легуючий елемент в оцк-гратці.

Початок відхилення концентраційної залежності температур M_S і T_R від лінійної відповідає приблизно 3+5 ат.% легуючого компонента. Аналогічну поведінку спостерігали, наприклад, при систематичній заміні нікеля палладієм або золотом [Сивоха-Хачин (1986); Funakubo (1987)1. При малому, до ~2ат.%, вмісті атомів третього компонента їх можна прийняти не взаємодіючими один з одним, рівномірно розміщеними в просторі матриці. В цьому випадку, при порівняльному аналізі впливу легуючих компонентів в рядах 3d, 4d, 5d металів добре скористатися даними про початковий нахил зміни температур M_S і T_R : $\Delta M_S / \Delta C_{Me}$ і $\Delta T_R / \Delta C_{Me}$.

На мал.9.4 в координатах "початковий нахил $\Delta T_{pr} / \Delta C$ + елемент" приведено узагальнені залежності впливу легуючого 3d, 4d, 5d елемента на температури фазових переходів M_S і T_R по променях I і II. Для Ti і Ni за початковий нахил взято відповідні величини змін M_S і T_R в області гомогенності B2 фази.

Експериментальні діаграми мають ряд таких загальних рис: 1) спостерігається варіація початкового нахилу $\Delta M_S / \Delta C$ і $\Delta T_R / \Delta C$ з атомним номером легуючого елемента в ряду 3d, 4d, 5d перехідних металів; 2) присутня різниця в початковому нахилі при систематичній заміні атомів титана і нікеля, відповідно.

Послідовність елементів в кожному ряді перехідних металів характеризується зростаючим числом d електронів на зовнішній оболонці. При однаковій кількості атомів легуючого елемента, що додається до Ti-Ni, варіації початкового нахилу відображають закономірності впливу електронної будови на положення M_S і T_R .

Встановлено, що перехідні елементи з напівзаповненою d-оболонкою показують найбільш сильний стабілізуючий ефект на структуру $B2(CsCl)$ по відношенню до мартенситного перетворення. Елементи з початку кожного періоду (слабке заповнення d-рівнів) дестабілізують структуру $B2(CsCl)$ і в певній мірі стимулюють перетворення $B2+B19'$. Що до температури T_R , то $\Delta T_R/\Delta C$ майже стала величина в даному ряді з ростом атомного номера легуючого елемента. Але зростає, наприклад, при заміні нікеля, від $\sim -15K/at.\%$ для 3d ряду до $-70+80 K/at.\%$ для 5d ряду.

Показано, що варіації якраз початкового нахилу $\Delta M_S/\Delta C$ з кількістю d-електронів в ряду, n_d , корелюють з атомним радіусом (об'ємом) легуючого елемента в металічному стані і величиною відхилення від правила Вегарда при сплавленні перехідних металів. Зроблено висновок, що одним з параметрів, які визначають енергетичну вигідність і відносну стабільність структури $B2(CsCl)$ до мартенситного перетворення є енергія зв'язку.

Аналіз ряду моделей впливу легування або відхилення від стехіометрії на мартенситні перетворення в сплавах $TiNi-Me$ показав, що незважаючи на пряму кореляцію між $\Delta M_S/\Delta C$ і атомним об'ємом, геометричний фактор не є "критичним параметром". Модель твердих шарів в чистому вигляді не годиться для опису навіть тенденції впливу легування на температуру мартенситного перетворення. До такого ж висновку прийшли також R.J.Wasilewski (1975), K.H.Eckelmeier (1976), I.I.Корнілов та ін. (1977), T.Honma et al. (1979), B.I.Анісімов та ін. (1987), S.Shabalovskaya (1989). Роль атомних розмірів можна врахувати в модифікованому вигляді, як, наприклад, в донорно-акцепторній моделі P.M.Ossi-F.Rossitto (1981) або в моделі Y.Ohta-D.G.Pettifor (1990).

Незважаючи на генетичну єдність елементів в рядах 3d, 4d, 5d металів легко побачити, що наближення жорсткої полоси (модель Томаса-Фермі) також не годиться для опису впливу легування. З аналізу відомих розрахунків ab initio електронної структури нікеліду титана виходить, що в сплаві $TiNi$ зв'язуючі орбіталі відділені від антизв'язуючих мінімумом в густині станів, а рівень Фермі знаходиться з правого боку від цієї псевдощільності ($E_F \approx 0.68+0.7$ Ryd при відрахунку від дна зони), на подйомі в густині станів. Додаток (дефіцит) електронів величиною Δn приведе до зміни рівня Фермі E_F на деяку величину $\pm V$ і тоді очікується лінійна залежність величини початкового нахилу $\Delta M_S/\Delta C$ від величини

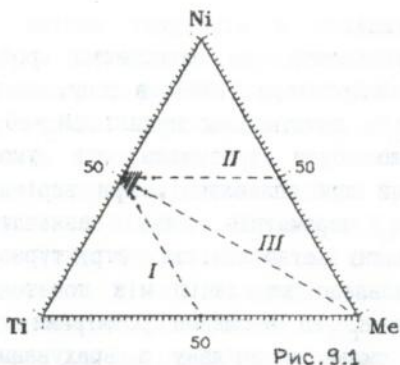


Рис.9.1

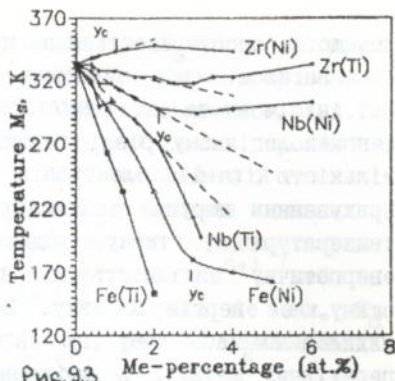


Рис.9.3

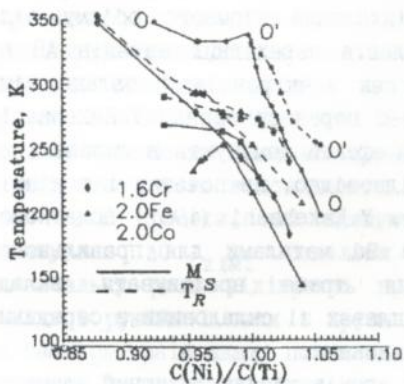


Рис.9.2

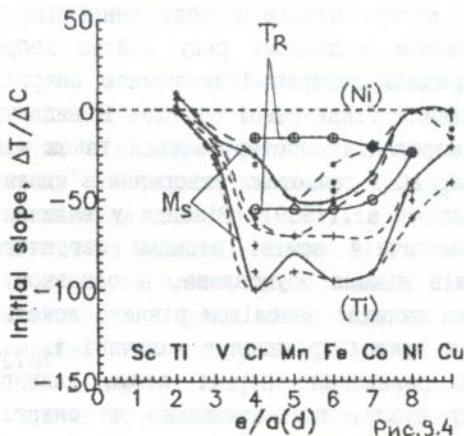
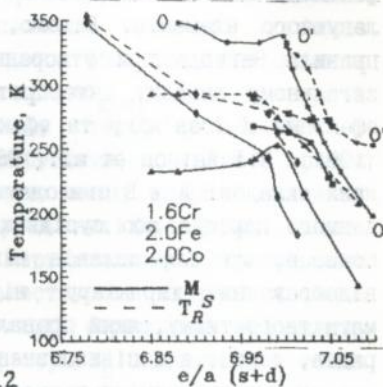


Рис.9.4

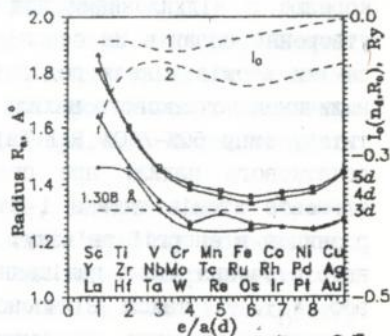


Рис.9.5

Δn , що не спостерігається на практиці.

Загалом, ці висновки співпадають з висновками робіт В.І.Анісімова та ін. (1987), S.Shabalovskaya (1989) в тому, що на феноменологічному рівні тенденція в початковому нахилі $\Delta M_S / \Delta C$ з кількістю $(s+d)$ електронів може бути зрозуміла при умові врахування порушки атомних рівней при сплавленні, при варіації температури і тиску. Одним з параметрів, які визначають енергетичну вигідність та відносну стабільність структурного стану, є енергія зв'язку. Встановлено кореляцію між початковим нахилом $\Delta M_S / \Delta C$, енергією зв'язку E_c та атомними розмірами r_{Me} перехідних металів в наближенні сильного зв'язку з врахуванням фактичного або модельного зайняття вузлів в ґратці атомами легуючого елемента. Відомо, що відхилення атомного об'єму від правила Вегарда при утворенні сплавів перехідних металів АВ в загальному випадку інтерпретується як конкуренція і баланс між ефектами $d-d$ зв'язку та ефектами $s-d$ переносу заряду Y.Kakehashi (1981), R.E.Watson et al. (1989). Ці ефекти домінують в сплавах, в яких складові А і В знаходяться, відповідно, на початку і в кінці данного періода або сусідніх рядів. Y.Kakehashi (1981) додатково показав, що для сплавів нікеля з 3d металами для правильного відображення характеру відхилення треба враховувати вклад магнітного тиску, який превальє в сплавах зі складовими з середини рядів, тобто, з напівзаповненими d зонами.

У випадку заміни в сплаві TiNi атомів титану легуючий елемент попадає в локальне середовище атомів нікелю і тоді тенденція в величині $\Delta M_S / \Delta C$ з атомним номером в данному ряду дійсно добре корелює з відхиленнями від правила Вегарда і величиною енергії утворення сплавів на основі нікеля Y.Kakehashi (1981). В випадку заміни атомів нікеля подібна кореляція спостерігається також між величиною початкового нахилу $\Delta M_S / \Delta C$ і теплотами утворення з'єднань титану типу 50%–50% R.E.Watson et al. (1989). Різниця у величині початкового нахилу при систематичній заміні атомами легуючого елемента атомів титана і атомів нікеля обумовлена, в основному, різницею в енергії зв'язку, яка виникає внаслідок різного локального оточення атома заміщення в ґратці (різниця в величині $t_{1p,jv}$ або W_d). А також відносного положення енергії атома данного легуючого елемента на данному вузлі, по відношенню до енергії атома, що заміщається, ΔE_d , S.Shabalovskaya (1989).

Якісно тенденція в початковому нахилі $\Delta M_d / \Delta C$ з атомним номером перехідного металу може бути зрозуміла шляхом порівняння відносного положення рівня d-резонансу легуючого елемента, E_d , та енергетичної ширини d-полоси, W_d . Структура d-полос перехідних металів подібна, їх положення на енергетичній шкалі характеризується майже лінійним зростанням E_d з числами заповнення орбіталей. Відносне положення E_d за відсутності переносу заряду береться по Slater (1974) для атомів з конфігурацією $d^{n+1}s^1$ або по Le-Colinet (1990) з конфігурацією $d^{2v-1}s^1$. Ширина d-зони, W_d (визначається інтегралами перекриття $t_{\mu, \nu}$), досягає максимальних значень для напівзаповненої зони, з $e/a(d)=4+6$.

При легуванні виникають зміни енергії ґратки і вихідної і мартенситної фаз. В загальному підході було б доцільно прослідкувати тенденцію змін енергії ґраток обох фаз, щоб оцінити варіації величини хімічної рушійної сили $\Delta G_{\text{хім}}$ (різниці енергій ґраток B2(CsCl) і B19' фаз в основному стані, при $T=0$ K). В першому наближенні здається розумним припустити, що енергія ґратки мартенситної фази відслідковує паралельно зміну енергії вихідної фази і що процеси, які знижують енергію вихідної фази, будуть зменшувати $\Delta G_{\text{хім}}$. Оскільки при мартенситному перетворенні визначальну роль відіграють пружні властивості матриці (баланс хімічної рушійної сили і пружної протидії середовища визначають на температурній шкалі положення температури M_s), важливим є також контроль за змінами міцностних властивостей матеріалу (об'ємного модуля) при легуванні.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Сокупність явищ, які об'єднані назвою передмартенситні ефекти, є відображенням шляхів фазових і структурних переходів в кожному конкретному випадку, характер їх проявлення і параметри визначаються хімічним складом сплаву, термічною передісторією, відгуком на зовнішні впливи.

2. Встановлено, що в сплавах TiNi-Me, загартованих з області гомогенності β -фази та в тих, що пройшли термічну обробку при проміжних температурах ($250+800$ °C), еволюція мікроструктурних станів і дифракційні ефекти в передмартенситній області температур проходять за однаковою схемою B2-несумірна B2+сумірна B2(R) фаза і перериваються мартенситним перетворенням в структуру B19' на різних стадіях розвитку. Повнота їх проявлення контролюється

взаємним положенням характеристичних температур T_I , $T_R(T_R^{Cor})$, M_H . В результаті змін хімічного складу β -матриці, що перетворюється, при термообробці відбуваються закономірні зміни температур переходів, параметрів структури і морфології R-фази.

3. Показано, що в сплавах TiNi-Me експериментальні величини аномалій фізичних властивостей і їх критична поведінка (деталі температурних, баричних і концентраційних змін електроопору, тепловий ефект) при $B2 \rightleftharpoons n.c.B2 \rightleftharpoons c.B2$ переходах з задовільним ступенем самоузгодження описується в рамках моделі хвиль зарядової густини при підгоночних параметрах Δ (величина енергетичної щільності) і ϕ (доля електронів, які зайняті в формуванні щільності). Знайдений при температурах вище температури пайерлсовського переходу мінімум на баричній залежності провідності $\sigma + R$ при тисках $P \approx 2 \text{ ГПа}$ зв'язується з пінінгом ХЗГ при зміні параметру ґратки під тиском.

4. Встановлено, що в бінарних сплавах Ti-Ni і при легуванні перехідними 3d, 4d, 5d металами температурні флуктуації ХЗГ при $B2 \rightleftharpoons n.c.B2 \rightleftharpoons c.B2$ (R-фаза) переходах, $\rho_f(T)$, описуються ступеневим законом $(d\rho_f/dt) \sim t^m$, де $t = (T - T_0)/T_0$, а $T_0 = T_R^{Cor}$:

- в переважній кількості випадків з критичним параметром $m = -1$, тобто розмірності $d = 2$ (або структура слоїстого типу);
- в деяких сплавах TiNiAl - з критичним параметром $m = -3/2$, тобто розмірності $d = 1$ (структура типу одновимірного ланцюга атомів).

5. Структурні стани n.c.B2 і c.B2 описуються в рамках моделі хвиль зарядової густини як динамічні утворення з обмеженим часом життя (флуктуації ХЗГ) в несумірній фазі і з "нескінченим" часом життя (статичні утворення) в сумірній фазі. Ці модульовані надструктури є регулярно розподіленими в β -матриці локально-анізотропні утворення-домени з обмеженою довжиною кореляції, внутрішня структура яких описується суперпозицією хвиль зміщень $q_1 = \frac{1}{3}(1 + \delta_1)G_{110}$, $q_2 = \frac{1}{3}(1 + \delta_2)G_{112}$, $q_3 = \frac{1}{3}(1 + \delta_3)G_{111}$ повздовжньої поляризації і певних фазових співвідношень.

6. Структурні стани, які відповідають за появу екстрарефлексів $\frac{1}{2}(hkl)$ зв'язані з утворенням щонайменше трьох фаз: - мікрообластей розмірами менш ніж $15\text{\AA}$, просторово однорідно розподілених по β -матриці, для яких найсприятливішою є модель впорядкування атомів проникнення; - продовгуватих пластин-кристалів мартенситної фази, які утворилися в квазідвовимірному випадку тонкої фольги ($\sim 500 + 1000\text{\AA}$);

- виділенням округлої або чечевицеподібної форми розмірами ~ 10 нм і більше, які з'являються після попередньої термообробки і є виділеннями фаз Ti_2Ni_3 і/або $TiNi_3$.

7. Встановлено, що в бінарних сплавах $TiNi$ з $C_{Ni} \geq 50.2$ ат.% і потрійних сплавах $TiNi-Me$ з співвідношенням $\eta > 1$ ($\eta = (C_{Ni} + C_{Me}) / C_{Ti}$ при легуванні аналогами нікелю і $\eta = C_{Ni} / (C_{Ti} + C_{Me})$ при легуванні аналогами титану) проходить послідовне виділення фаз з надлишковим вмістом нікелю та його аналогів типу Ti_3Ni_4 (х-фаза), Ti_2Ni_3 , $TiNi_3$. Верхня температурна границя утворення цих фаз є функцією хімічного складу сплавів і зростає з збільшенням вмісту нікеля.

8. Аналіз положення і форми піків дифузного розсіювання, яке супроводжує утворення х-фази (Ti_3Ni_4) в сплавах $TiNi-Me$, показує, що (1) процес формування структури на ранніх стадіях відпаду здійснюється шляхом утворення гетерогенного стану, яким є дисперсні, нескорельовані між собою, області х-фази в β -матриці (піки дифузної інтенсивності локалізовані на місцях надструктурних рефлексів добре розвинених частинок х-фази, а їх інтегральні ширини $\Delta q (= 2\pi/Do_1)$ корелюють з розмірами частинок на темнопольних зображеннях Do_1); (2) в стані добре розвинених виділень х-фази можливо встановлюється кореляція в просторовому їх розташуванні, про що свідчать чіткі надструктурні рефлекси $n/7(32I)$.

9. Вплив виділень інших фаз на характеристичні температури $B2 \rightarrow n.c. \rightarrow c.(R) \rightarrow B19'$ перетворень, на міцність (мікротвердість), величини реактивних напружень, накопиченої і відновленої деформації, декременту коливань, опосередковано через утворення орієнтованих полів напружень навкруги виділень на ранніх стадіях утворення, переважну зміну хімічного складу і об'ємної долі β -матриці на пізніх стадіях виділення, пряму взаємодію кристалів мартенсита з частинками різних лінійних розмірів.

10. Показано, що в сплавах системи $Cu-Al-Me$ діаграма стабільних станів $\alpha/\beta/\gamma$ є уніфікована по параметру електронної концентрації e/a , а експериментальні діаграми впорядкування по $B2$ і $DO_3(L2_1)$ співпадають з розрахунковими в наближенні Брегга-Вільямса-Горського і методу кластерів Голосова-Толстика.

11. Встановлено, що в сплавах $Cu-Al-Me$ температура прямого мартенситного перетворення, M_H , визначається в основному зміною хімічного складу матриці, що перетворюється, внаслідок виділень частинок α -, γ -фаз (в залежності від хімічного складу) і варіацій в типі та ступені порядку по $B2$ і $DO_3(L2_1)$.

12. Показано, що стабілізація мартенситу в сплавах Cu-Al-Me - явище багатфакторне, в якому приймають участь ряд процесів: зміна конфігураційного порядку в мартенситі відносно порядку, який наслідуються з вихідної фази; зміна типу кристалічної структури, морфології і тонкої структури мартенситу; виділення стабільних α -, γ - фаз в різних початкових структурних станах (β - або мартенситної фаз); наявність "залишкової" β -фази і збільшення її частки при старінні; перебудова тонкої структури мартенситу при старінні.

13. Встановлено, що легування аналогами титану (елементи лівіше групи хрому V, Y, Zr, Nb, La, Hf, Ta) приводить до подавлення $B2 \rightleftharpoons R$ перетворення; вид залежності M_s від $\eta = C_{Ni}/C_{Ti}$ або $e/a(s+d)$ зберігається при введенні легуючого компонента до 2+3 at.%. При легуванні аналогами нікеля (включаючи групу хрому) вид залежностей $M_s + \eta$ і $M_s + e/a$ зберігається, відбувається загальне зниження температур M_s і T_R таким чином, що розширюється область існування R-фази в сторону підвищеної концентрації титану.

14. Встановлена кореляція між варіаціями початкового нахилу $\Delta M_s / \Delta C$ з кількістю d електронів в кожному 3d, 4d, 5d ряді перехідних металів, а також з атомним об'ємом легуючого елемента в металічному стані. Показано, що пригожим параметром для якісної оцінки початкового нахилу $\Delta M_s / \Delta C$ в ряду і різниці в ньому при систематичній заміні атомів нікеля і атомів титана є варіації енергії зв'язку сполук типу AB внаслідок різного локального оточення атома заміщення в B2 ґратці.

15. Варіації температури $B2 \rightleftharpoons R$ переходу, T_R , в рамках прийнятого ХЗГ механізму утворення (конґруентними ділянками поверхні Фермі) зв'язані з відносним положенням рівнів d -орбіталей легуючого елемента в сплаві: для аналогів нікеля вони розташовані в зоні зв'язуючих станів, а для аналогів титана попадають в зону антизв'язуючих станів, тобто, на рівень Фермі, і руйнують відповідні особливості поверхні Фермі.

Основні результати дисертаційної роботи є надруковані в:

1. Kolomytsev V.I., Lobodyuk V.A., Khandros L.G. Structural changes at heating of the β phase in NiTi alloys. Phys.stat.sol.(a) 1978, v.50, N 2, p.K127-K129.

2. Коломыцев В.И., Ю.Н.Коваль, В.А.Лободюк, В.В.Мартынов, Л.Г.Хандрос Влияние ТМО на эффект памяти формы в сплавах Ni-Ti. Сб.трудов ICOMAT-77 "Мартенситные превращения", К., 1979, с.149-154.

3. Коломыцев В.И., Лободюк В.А., Хандрос Л.Г. Влияние тонкой структуры мартенсита на эффект памяти формы в сплавах железо-никель. УФЖ, 1979, т.24, N 3, с.348-352.
4. Kolomytsev V.I., Lobodyuk V.A., Khandros L.G. Shape memory effect and phase transitions in Ti-Ni alloys. Phys.stat.sol.(a) 1981, v.65, N 1, p.87-96.
5. Коломыцев В.И., Лободюк В.А., Саввакин Г.И. Влияние длительности ударного импульса на мартенситное превращение в сплавах железо-никель. Металлофизика, 1981, т.3, N 6, с.694.
6. Ермаков В.М., Коломыцев В.И., Лободюк В.А., Хандрос Л.Г. Упрочнение и эффект памяти формы в сплавах титан-никель. МИТОМ, 1981, N 5, с.57-59.
7. Ермаков В.М., Коломыцев В.И., Лободюк В.А., Хандрос Л.Г. Связь физических свойств и структурных состояний, возникающих при термомеханической обработке в сплавах Ti-Ni. Металлофизика 1982, т.4, N 5, с.23-30.
8. Коломыцев В.И., Лободюк В.А. Природа предмартенситных эффектов в Ti-Ni. Металлофизика 1983, т.5, N 5, с.117-119.
9. Коломыцев В.И. Электронная структура и предмартенситное состояние: Часть I: Условия образования и основные свойства волн спиновой/зарядовой плотности. Препринт, ИМФ 9.84,К., 1984, 27с.
10. Коломыцев В.И. Электронная структура и предмартенситное состояние: Часть 2: Структурные искажения в TiNi, обусловленные волнами зарядовой плотности. Препринт, ИМФ 10.84,К., 1984, 34с.
11. Коваль Ю.Н., Коломыцев В.И., Мусиенко Р.Я. Влияние цинка на характеристики мартенситного превращения сплавов Cu-Zn-Al. Металлофизика, 1984, т.6, N 2, с.96-98.
12. Коломыцев В.И., Лободюк В.А., Хандрос Л.Г., Ивкушкин В.А. Предмартенситные эффекты в сплавах TiNi-Me. Металлофизика 1985, т.7, N 6, с.36-43.
13. Коломыцев В.И., Лободюк В.А., Мусиенко Р.Я., Ермаков В.М. Структурные переходы в сплавах TiNi-X в предмартенситной области температур. Металлофизика 1986, т.8, N 6, с.84-91.
14. Коваль Ю.Н., Коломыцев В.И., Кондратьев С.Ю., Мусиенко Р.Я., Ярославский Г.Я. Исследование влияния состава на гистерезис мартенситного превращения в CuAlZn. Сб. "VISIA-86", г.Висла, 1986, с.
15. Коломыцев В.И., Невдача В.В. Особенности проводимости никелида титана в области фазовых превращений под давлением. Металлофизика 1987, т.9, N 5, с.132-134.

ш

16. Коломыцев В.И., Лихачев В.А., Лободюк В.А., Шиманский С.Р. Внутреннее трение сплавов TiNi в зависимости от состава и термообработки. Сб. "Дислокационная структура в металлах и сплавах и методы ее исследования", Тула, 1987, с.130-137.

17. Ермаков В.М., Коломыцев В.И., Лещинская О.И., Лободюк В.А., Мусиенко Р.Я. Последовательность фазовых превращений в сплавах на основе TiNi: влияние легирования и ТМО. МТМ, 1988, №9, с.61-64.

18. Коломыцев В.И., Лихачев В.А., Лободюк В.А., Шиманский С.Р. Влияние состава и термообработки на величину внутреннего трения в сплавах Ti-Ni. ФММ, 1988, т.65, N 1, с.141-146.

19. Kolomytsev V.I., Y.N.Koval, Musienko R.Y. Anomaly of martensite transformation hysteresis and peculiarities of decomposition in ternary CuAlZn alloys. Abstracts ICOMAT-89, July 3-7, 1989, Sydney, p.52.

20. Коломыцев В.И., Лободюк В.А., Лушанкин И.А. Структурные состояния в легированных сплавах титан-никель в предмартенситной области температур. Металлофизика 1989, т.II, N 5, с.49-56.

21. Мусиенко Р.Я., Коломыцев В.И., Коваль Ю.Н., Лободюк В.А., Дуткевич Я. Структурные и фазовые изменения в сплавах Cu-Al-Zn на начальных стадиях старения. Металлофизика 1989, т.II, N 6, с.8-15.

22. Kolomytsev V.I., Koval Yu.N., Dutklevich J. Structure and martensitic transformation hysteresis changes in Cu-Zn-Al alloys. Reports of the XIV Conference on Applied Crystallography, August 5-8, 1990, Gieszen, Poland, v.1, p.86-87.

23. И.Д.Ловцова, Матвеева Н.М., Коломыцев В.И., В.А.Лободюк Структурные состояния, возникающие при сверхбыстрой закалке из жидкого состояния в сплавах $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$. Известия АН СССР. Металлы, 1991, N 3, с.164-168

24. Kolomytsev V.I. Space-time superstructures in premartensitic temperature range in Cu-base and TiNi-base shape memory alloys. Rep. XV Conference Appl.Crystallogr., 1992, Gieszyn, Poland, p.10.

25. Kolomytsev V.I., Koval Yu.N. Some medical applications of TiNi-base SMAs. Reports of "EUREKA" Partnering Workshop, April 7-8, 1992, Stockholm, Sweden.

26. Kolomytsev V.I., Koval Y.N., Musienko R.Y. The effect of transient hysteresis of martensitic transformation in Cu-Al-Zn alloys: some structural peculiarities. Сб.трудов Всесоюзной конференции "Мартенсит-91" К., 1992, с.177-180.

27. Kolomytsev V.I., Kozlov A.V. Acousto-plastic effect in shape memory alloys. Сб.трудов Всесоюзной конференции "Мартенсит-91", К., 1992, с.322-325.

28. Kolomytsev V.I., Medukh M.M., Nevdatcha V.V. The CDW transport properties of Ti-Ni-Me shape memory alloys. Сб.трудов Всесоюзной конференции "Мартенсит-91", К., 1992, с.98-100.

29. Коваль Ю.Н., Коломыцев В.И., Мусиенко Р.Я. Фазовые и структурные превращения в сплавах Cu-Al-Zn. Сб."Фазовые превращения мартенситного типа", К., Наукова думка, 1993, с.188-225.

30. Коломыцев В.И., Мусиенко Р.Я. Фазовые переходы $A2 \rightleftharpoons B2 \rightleftharpoons DO_3(I2_1)$ и мартенситные превращения в сплавах Cu-Al-Zn. Сб.докл."Функционально-механические свойства", Псков, 1993, с.150.

31. Kolomytsev V.I. The effect of alloying by 3d, 4d, 5d transition metal elements on martensite transformation temperatures in compound Ti-Ni. Scr.Met.et Mat. 1994, 31, N10, p.p.1415-1420.

32. Kolomytsev V.I. Trend across Periodic Table in the effect of transition metal on martensite transformation temperatures in compound TiNi Proceed.Inter.Symposium on Shape Memory Materials "SMM-94", September 25-28, Beijing, China, 1994, p.p.136-143.

33. Kolomytsev V.I., Musienko M.N. Precipitation processes in TiNi-based shape memory alloys. Proceedings of the XVI Conference on Applied Crystallography, World Scientific, Singapore-New Jersey-London-Hong Kong, 1994, p.234-241.

34. Kolomytsev V.I., Musienko M.N. Effect of alloying and ageing on microstructure of the $B2 \rightleftharpoons R$ transition in TiNi-Me SMAs. Proceedings of ICOMAT-95, Lausanne, 1995, C8-777.

35. Ермаков В.М., Коломыцев В.И. и др. Сплавы с памятью формы и способы их обработки для оптимизации свойств.

Авт.свид. NN I092985, III6742, II36489, II73773, 1349294.

Коломыцев В.И. Структурные фазовые превращения в сплавах переходных металлов TiNi-Me и Cu-Al-Me.

Диссертация в форме рукописи на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.13 - физика металлов. Киев; Институт металлофизики НАН Украины, 1996 г.

Защищается 35 научных работ, в которых изложены результаты теоретических и экспериментальных исследований природы, механизма и закономерностей формирования структурных фазовых состояний в широком интервале температур, их взаимосвязи с физико-механическими свойствами сплавов переходных металлов с оцк-решеткой систем TiNi-Me ($B2$) и Cu-Al-Me ($B2 \rightleftharpoons DO_3, I2_1$). Впервые предложена модель волн зарядовой плотности для описания критического поведения физических свойств, эволюции микроструктурных состояний и дифракционных эффектов при $B2 \rightleftharpoons n.c. B2 \rightleftharpoons c. B2 \rightleftharpoons B19'$ переходах в сплавах TiNi-Me. В частности, дифракционные эффекты и микроструктурные особенности при $B2 \rightleftharpoons n.c. B2 \rightleftharpoons c. B2 \rightleftharpoons B19'$ переходах объясняются образованием резонансных структур в виде суперпозиции атомных смещений, модулированных волнами зарядовой плотности с волновыми векторами нестинга поверхности Ферми $\vec{q}_1 \approx 2\vec{k}_F$. Впервые показано, что в сплавах TiNi-Me оптимальное сочетание физико-механических свойств материала и параметров эффекта памяти формы при $B2 \rightleftharpoons n.c. \rightleftharpoons c. (R) \rightleftharpoons B19'$ переходах достигается путем формирования определенных структурных состояний при выделении фаз с избыточным содержанием никеля и упорядочении. Впервые установлено, что в сплавах Cu-Al-Me обусловленные термообработкой изменения параметров мартенситных превращений (переменный гистерезис, стабилизация мартенсита) и физико-механических свойств определяются стадиями процессов упорядочения $A2 \rightleftharpoons B2 \rightleftharpoons DO_3 (I2_1)$ и старения. Впервые показано, что в сплавах переходных металлов с оцк-решеткой эффективность влияния легирования 3d-, 4d-, 5d- элементами на температуры мартенситных превращений определяется энергией связи легирующего атома с локальным окружением и в силу этого является характерной функцией чисел заполнения электронами d-оболочки.

Ключевые слова: мартенситное превращение; эффект памяти формы; сверхупругость; обратимая деформация; реактивные напряжения; упорядочение; модулированные структуры; процессы выделения, распада; волны спиновой/зарядовой плотности; энергия связи.

Kolomytsev V.I. Structural phase transformations in the transition metal compounds TiNi-Me and Cu-Al-Me.

The physics and mathematics doctor high degree thesis. The specialty 01.04.13 - physics of metals. Kiev; Institute of Metal Physics, NAS of the Ukraine, 1996.

35 scientific works which represents results of the theoretical and experimental study of nature, mechanism and regularity of the structural phase transformations and their relation to the physical and mechanical properties of the TiNi-based ($B2$) and Cu-based ($B2 \rightleftharpoons DO_3, L2_1$) transition metal compounds are defended. The charge density wave model has been proposed at the first time for evaluation of the physical property critical behaviour and the microstructure and diffraction evolution at the $B2 \rightleftharpoons 1.c.B2 \rightleftharpoons c.B2 \rightleftharpoons BI9'$ phase transformations in TiNi-Me alloys. In particular, the microstructure and diffraction patterns evolution during the $B2 \rightleftharpoons H.c.B2 \rightleftharpoons c.B2 \rightleftharpoons BI9'$ phase transformations is described in terms of a resonance structure formation like superposition of the atomic displacements caused by the charge density wave with wave vectors $\vec{q}_1 = 2\vec{k}_F$. It was shown at the first time that an optimum set of the material physical and mechanical properties and parameters of the shape memory effect at reversible $B2 \rightleftharpoons H.c.B2 \rightleftharpoons c.B2 \rightleftharpoons BI9'$ phase transformations may be reached by formation of certain type microstructure during ordering reaction and precipitation of nickel-rich particles. In Cu-Al-Me alloys, it was shown at the first time that variation of the martensite transformation parameters (effects of transient hysteresis and martensite stabilization) as a function of the heat treatment regimes is connected to certain stages of the $A2 \rightleftharpoons B2 \rightleftharpoons DO_3 (L2_1)$ ordering reaction and aging process. It was found at first time that effect of alloying by the 3d-, 4d-, 5d- elements on the martensite transformation temperatures in the bcc transition metal compounds is caused mainly due to variation of the alloying atom cohesive energy as a function of local atomic arrangement and correlates with the d-shell electron fulfillment number in each row.

Обл.-вид. арк. 3,1. Тираж 50. Зам. 46

436610

AB 35.004