

**Анна Александровна Чуракова<sup>1,2\*</sup>, Эльмира Ильдаровна Исхакова<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики молекул и кристаллов – обособленное структурное подразделение Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, город Уфа, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение Уфимский университет науки и технологий, город Уфа, Россия

\**churakovaa\_a@mail.ru*

## АНАЛИЗ КИНЕТИКИ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ СПЛАВА TiNi С РАЗЛИЧНОЙ МИКРОСТРУКТУРОЙ

В статье исследовано влияние многократных мартенситных превращений на эквиатомный сплав TiNi в крупнозернистом и ультрамелкозернистом состояниях, рассмотрен термодинамический аспект протекания мартенситных превращений, изменения энтропии и энергии процесса.

*Ключевые слова:* сплавы с эффектом памяти формы, мартенситные превращения, термоциклирование, энтропия, дифференциальная сканирующая калориметрия, микроструктура.

***Anna A. Churakova, Elmira I. Iskhakova***

## ANALYSIS OF THE KINETICS OF MARTENSITIC TRANSFORMATIONS OF TiNi ALLOY WITH DIFFERENT MICROSTRUCTURE

The article investigates the effect of thermal cycling on an equiatomic TiNi alloy in the coarse-grained and ultrafine-grained states, considers the thermodynamic aspect of the occurrence of martensitic transformations, changes in the entropy and energy of the process.

*Key words:* shape memory alloys, martensitic transformations, thermal cycling, entropy, differential scanning calorimetry, microstructure

Сплавы с памятью формы широко используются в качестве актуаторов из-за их способности восстанавливать деформации и создавать напряжения при нагревании предварительно деформированных образцов [1,2]. Они обладают уникальным набором свойств — высокими значениями восстанавливаемой деформации и развиваемых напряжений, высокой коррозионной стойкостью, благодаря чему широко применяются во многих отраслях промышленности и медицине [3-4]. Эффекты памяти формы, характерные для многих сплавов, могут быть вызваны: термоупругим мартенситным превращением [1, 2], которое было открыто Курдюмовым и Хандросом в 1949 году [3], кроме того, оно может быть вызвано гидростатическим давлением [5], ультразвуком [6], нейтронным облучением [7] или магнитным полем [8]. Параметры фазового превращения, несмотря на причину его возникновения, определяются из термодинамического баланса

между изменением свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ ), упругой энергией ( $E_{el}$ ) и диссипативной энергией ( $E_{dis}$ ), иногда называемой «работой трения» [3,9]:

$$\Delta G = E_{el} + E_{dis} \quad (1)$$

Упругая энергия  $E_{el}$ , запасенная в сплаве при прямом мартенситном превращении, отвечала за температурные диапазоны прямого и обратного мартенситных переходов [9]. Диссипативная энергия  $E_{dis}$  была причиной гистерезиса превращения. Таким образом, температуры мартенситных превращений и энергии взаимосвязаны, и анализ этих параметров позволяет использовать их для оценки других [14-17]. Согласно определению:

$$\Delta G^{A \rightarrow M} = \Delta H^{A \rightarrow M} - T \cdot \Delta S^{A \rightarrow M} \quad (2)$$

( $\Delta H^{A \rightarrow M}$  — энтальпия,  $\Delta S^{A \rightarrow M}$  — энтропия, изменения этих параметров при превращении), можно привести уравнение (1) для прямого превращения аустенита в мартенсит следующим образом:

$$\Delta G^{A \rightarrow M} = \Delta H^{A \rightarrow M} - T \cdot \Delta S^{A \rightarrow M} = E_{el} + E_{dis} \quad (3)$$

Если материал содержит дефекты кристаллической решетки, границы зерен, вторичные частицы, то уравнение термодинамического баланса энергии можно записать в виде:

$$\Delta G = E_{dis} + \Delta E_{el}^{A \rightarrow M} + \Delta E_{el}^d \quad (4)$$

где  $\Delta E_{el}^{A \rightarrow M}$  — упругая энергия, накопленная при прямом мартенситном превращении при образовании мартенсита,  $\Delta E_{el}^d$  — упругая энергия, обусловленная наличием дефектов в структуре.

$$E_{dis} + \Delta E_{el}^{A \rightarrow M} + \Delta E_{el}^d = \Delta H^{A \rightarrow M} - T \cdot \Delta S^{A \rightarrow M} \quad (5)$$

Энтальпию превращения можно записать как:  $\Delta H^{A \rightarrow M} = T_0 \cdot \Delta S^{A \rightarrow M}$ .

$$-Q^{A \rightarrow M} = -M_f \cdot \Delta S^{A \rightarrow M} \quad (6)$$

Из выражения (9) скачок энтропии при мартенситном превращении можно определить, как отношение количества теплоты, выделившейся при прямом мартенситном превращении, к температуре окончания прямого мартенситного превращения [18]:

$$\Delta S^{A \rightarrow M} = \frac{Q^{A \rightarrow M}}{M_f} \quad (7)$$

Целью данной работы было сравнение данных по термодинамическим параметрам в сплаве TiNi в различных структурных состояниях с многократными мартенситными превращениями.

В качестве материала исследования выбран двухкомпонентный сплав: стехиометрический сплав Ti<sub>50.0</sub>Ni<sub>50.0</sub>, при комнатной температуре имеет структуру B19'-моноклинного мартенсита, температуры превращения  $M_s = 63$  °C,  $M_f = 40$  °C,  $A_s = 94$  °C,  $A_f = 110$  °C. Для формирования твердого раствора на основе TiNi и устранения предыстории получения материала сплав закаливали из области гомогенности (от 800 °C) в воду. Средний размер зерна закаленного сплава составил 200 мкм. Для формирования ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры закаленный образец сплава TiNi подвергали 8 циклам РКУП по маршруту Bc при температуре 400 °C. Термоциклирование образцов в различных исходных состояниях проводилось следующим образом: образцы последовательно погружались в жидкий азот (-196 °C), затем нагревались до

температуры 150 °С, которая фактически ниже и выше температур прямого и обратного мартенситного превращения. Количество термических циклов нагрев-охлаждение варьировалось от 0 до 100. В данной работе дифференциальная сканирующая калориметрия проводилась на высокочувствительном дифференциальном сканирующем калориметре Netzsch DSC 204 F1 Phoenix на образцах массой до 50 мг (диаметр 3,5 мм, толщина 0,5-0,7 мм), исследовалось изменение теплового потока при охлаждении и нагревании в диапазоне температур от -196° до 150 °С со скоростью 20 °С/мин. Температуры начала ( $M_s$  и  $A_s$ ) и конца ( $M_f$  и  $A_f$ ) прямого и обратного превращения, энергии превращений определялись стандартными методами с использованием программы Netzsch Proteus.

Таблица

Данные дифференциальной сканирующей калориметрии по температурам мартенситных превращений в сплаве  $Ti_{50.0}Ni_{50.0}$

Состояние		Температура, °С									
		$M_s$	$M_f$	$A_s$	$A_f$	$T'_0$	$T_p$		$M_s-M_f$	$A_s-M_f$	$A_s-A_f$
							$M_p$	$A_p$			
КЗ+ТЦ	n=0	63,4	40,7	94,0	110,0	86,7	50,3	102,7	22,7	46,6	16
	n=100	61,8	39,9	93,6	104,5	83,15	49,3	100,5	21,9	42,7	10,9
УМЗ+ТЦ	n=0	50,5	35,3	71,1	91,6	71,05	41,6	87,6	15,2	41,1	20,5
	n=100	50,1	34,1	77,7	92,8	71,45	40,8	88,2	16	42,7	15,1

Такое изменение температуры можно объяснить следующим образом: с одной стороны, температура МП снижается, поскольку происходит накопление дислокаций, препятствующих движению межфазной границы. С другой стороны, известно, что увеличение внутренних напряжений может инициировать мартенситное превращение. Взаимное влияние этих факторов определяет сложное поведение температурных точек при термоциклировании. Отметим, что амплитуда изменения температур МП при термоциклировании в материале с КЗ несколько больше, чем в УМЗ, т.е. в последнем температура более стабильна по отношению к ТЦ. Согласно полученным расчетам энергий, изменение диссипативной энергии определяет изменение гистерезиса превращений в КЗ и УМЗ состояниях. Следует отметить, что УМЗ состояние характеризуется большим увеличением упругой энергии мартенситных пластин.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00289, <https://rscf.ru/project/22-73-00289/> в молодежной лаборатории «Комбинированные поверхностные и объемные методы обработки функциональных и конструкционных материалов».*

## REFERENCES

1. Otsuka K. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys / K. Otsuka, X. Ren // Prog. Mater. Sci. 50. 2005. P. 511–678.
2. Brailovski V. Shape Memory Alloys: Fundamental, Modeling and Applications / V. Brailovski, S. Prokoshkin, P. Terriault, F. Trochu // Ecole de Technologie Superieure, Quebec, 2003.
3. Kurdyumov G.V. On the thermoelastic equilibrium on martensitic transformations / G.V. Kurdyumov, L.G. Khandros // Sov. Phys. Dokl. 66.1949. P. 211–214.
4. Christian J.W. The Theory of Transformations in Metals and Alloys / J.W. Christian // Elsevier Science, Oxford, 2002.
5. Xie Z.L. Isothermal martensitic transformation under hydrostatic pressure in an Fe–Ni–C alloy at low temperatures / Z.L. Xie, B. Sundqvist, H. Hanninen, J. Pietikainen // Acta Metall. Mater. 41. 1993. P. 2283–2290.
6. Rubanik V.V. The ultrasounds initiation of SME / V.V. Rubanik, V.V. Klubovich, V.V. Rubanik Jr. // J. Phys. IV 112. 2003. P. 249–251.
7. Belyaev S.P. Neutron-irradiation-induced shape memory effect in a TiNi alloy / S.P. Belyaev, R.F. Konopleva, I.V. Nazarkin, A.I. Razov, V.L. Solovei, V.A. Chekanov // Phys. Solid State 49. 2007. P. 1969–1972.
8. Inoue K. Magnetic-field-induced martensitic transformation in Ni<sub>2</sub>MnGa-based alloys / K. Inoue, K. Enami, Y. Yamaguchi, K. Ohoyama, Y. Morii, Y. Matsuoka, K. Inoue // J. Phys. Soc. Jpn. 69. 2000. P. 3485–3488.
9. Salzbrenner R.J. On the thermodynamics of thermoelastic martensitic transformations / R.J. Salzbrenner, M. Cohen // Acta Metall. 27. 1979. P. 739–748.
10. Ortin J. Thermally induced martensitic transformations: theoretical analysis of a complete calorimetric run / J. Ortin // Thermochemica Acta 121. 1987. P. 397–412.
11. Ortin J. Thermodynamic analysis of thermal measurements in thermoelastic martensitic transformations / J. Ortin, A. Planes // Acta Metall. 36 (1988) 1873–1889.
12. Ortin J. Thermodynamics of thermoelastic martensitic transformations / J. Ortin, A. Planes // Acta Metall. 37. 1989. P. 1433–1441.
13. Wollants P. Thermally- and stress-induced thermoelastic martensitic transformations in the reference frame of equilibrium thermodynamics / P. Wollants, J.R. Roos, L. Delaey // Prog. Mater. Sci. 37. 1993. P. 227–288.
14. Liu Y. Influence of heat treatment on the internal resistance to the martensitic transformation in Ni–Ti / Y. Liu, P.G. McCormick // in: C.M. Wayman, J. Perkins (Eds.), Proceedings of the International Conference on Martensitic

- Transformation (ICOMAT 92), Monterey Institute for Advanced Studies, Monterey. 1993. P. 923–928.
15. Liu Y. Thermodynamic analysis of the martensitic transformation in NiTi-I. Effect of heat treatment on transformation behavior / Y. Liu, P.G. McCormick // *Acta Metall. Mater.* 42. 1994. P. 2401–2406.
  16. Liu Y. Thermodynamic analysis of the martensitic transformation in NiTi-II. Effect of transformation cycling / Y. Liu, P.G. McCormick // *Acta Metall. Mater.* 42 (1994) 2407–2413.
  17. Stroz D. Effect of internal strain on martensitic transformations in NiTi shape memory alloys / D. Stroz, D. Chrobak // *Mater. Trans.* 52. 2011. P. 358–363.
  18. Resnina N. Entropy change in the B2→B19' martensitic transformation in TiNi alloy / N. Resnina, S. Belyaev // *Therm. Acta.* 602. 2015. P. 30–35.