УДК 538.951:620.17

# КИНЕТИКА ТЕРМОУПРУГОГО МАРТЕНСИТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В TiNi

© 2019 г. Д. М. Левин<sup>1,</sup> \*, А. В. Шуйцев<sup>1</sup>, Г. В. Маркова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Тульский государственный университет", Тула, Россия

> \**E-mail: danlevin48@gmail.com* Поступила в редакцию 10.01.2019 г. После доработки 13.05.2019 г. Принята к публикации 27.06.2019 г.

Исследована кинетика развития термоупругого мартенситного превращения типа  $B2 \leftrightarrow B19'$  и  $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$  в литом и порошковом сплавах Ni55Ti45. Предложен метод расчета зависимости доли превращенной фазы n(T) от температуры превращения по результатам измерений мартенситного пика внутреннего трения. Для исследованных сплавов получены экспериментальные зависимости n(T) при различных амплитудах деформации и скоростях нагрева. На основе термодинамики равновесных процессов разработана теоретическая модель термоупругого превращения и получена расчетная формула для зависимости n(T).

DOI: 10.1134/S0367676519100181

## введение

Термоупругое мартенситное превращение (ТУМП) происходит во многих сплавах и является ответственным за формирование специфических свойств функциональных материалов, обладающих необычными физико-механическими свойствами. Поэтому теоретические и экспериментальные исследования этого явления проводятся активно и достаточно давно. Однако из-за близости кристаллографических характеристик низкотемпературной (мартенситной) и высокотемпературной фаз наиболее распространенные экспериментальные методики, применяемые в исследованиях, в основном позволяют получать экспериментальные данные только в определенных направлениях: температура превращения, гистерезис, теплота превращения, кристаллографический сдвиг атомов, изменение механических свойств и т.п. В то же время для теоретического исследования ТУМП и его экспериментальной проверки особое значение имеет получение мартенситных кривых n(T), представляющих изменение количества (как правило, объемной доли) превращенной фазы по мере развития превращения. Именно эту зависимость и дают как конечный результат различные теории мартенситного превращения.

Исследование кинетики ТУМП в основном проводят с использованием таких методик как магнитометрия, дифференциальная калориметрия, дилатометрия, измерение удельного электросопротивления и др. Однако применение этих методик становится затруднительным в тех случаях, когда мартенситное превращение происходит в немагнитных фазах, при близких значениях удельных объемов фаз, в несколько стадий с близкими температурными диапазонами начала и конца превращения и т.п.

В последние годы на основе метода механической спектроскопии была разработана методика анализа температурных спектров внутреннего трения, полученных в ходе термоупругого мартенситного превращения, позволяющая получить данные о количестве превращенной фазы по мере развития превращения [1, 2]. Однако для успешного применения методики необходимо выполнение нескольких важных условий: результаты измерений температурных спектров внутреннего трения должны быть а) достоверными и точными и б) необходимо располагать надежными представлениями о физическом механизме релаксационного процесса, развивающегося в ходе термоупругого мартенситного превращения.

Цель данной работы — проведение исследований кинетики ТУМП, в частности, разработка метода анализа мартенситного пика внутреннего трения, установление на этой основе точного вида мартенситных кривых в сплавах системы TiNi, разработка феноменологической модели ТУМП и сопоставление результатов расчета и экспериментальных данных. Система TiNi выбрана для исследований как модельный материал, поскольку она достаточно хорошо изучена, что является важным условием для проведения высокоточных измерений температурных спектров внутреннего трения в ходе таких динамических процессов как ТУМП.

# МЕТОДИКА АНАЛИЗА ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ ПРИ ТУМП

Метод внутреннего трения (ВТ) позволяет проводить исследование мартенситного превращения непосредственно в ходе его протекания. На температурных зависимостях внутреннего трения (ТЗВТ) сплавов, в которых развивается ТУМП, наблюдается максимум ВТ, сопровождающийся аномально большим снижением упругих констант. Мартенситный пик ВТ представляет собой совокупность трех составляющих общего затухания (рис. 1):

$$Q^{-1}(T) = Q_{int}^{-1}(T) + Q_{PT}^{-1}(T) + Q_{tr}^{-1}(T), \qquad (1)$$

где  $Q_{int}^{-1}(T)$  — фоновая составляющая, обусловленная аддитивным вкладом в рассеяние энергии от сосуществующих высоко- и низкотемпературной

фаз;  $Q_{PT}^{-1}(T)$  — фазовая составляющая, определяемая механизмом превращения (обнаруживается только в случае термоупругого характера МП) и связанная с обратимой подвижностью межфазных границ, и  $Q_{tr}^{-1}(T)$  — переходная составляющая, обусловленная смещением межфазных границ при изменении температуры и величины механических напряжений непосредственно в ходе измерений ВТ [1–5].

Переходная составляющая  $Q_{tr}^{-1}(T)$  является основной частью пика ВТ при измерениях в герцевом диапазоне частот, а ее величина определяется условиями измерения, в частности, скоростью изменения температуры dT/dt, частотой  $\omega$  и амплитудой деформации  $\gamma$ . При остановке нагрева/охлаждения в интервале температур ТУМП переходная составляющая уменьшается до нуля и общий уровень ВТ снижается до величины  $Q_{PT}^{-1}(T) + Q_{int}^{-1}(T)$ . В сплавах с нетермоупругим характером превращения, где составляющая  $Q_{PT}^{-1}(T)$ отсутствует, при стабилизации температуры ВТ снижается до уровня фона.

К настоящему времени разработаны несколько феноменологических моделей, описывающих рассеяние энергии при мартенситном превращении [1, 4].

Проведенные нами ранее исследования мартенситного максимума на T3BT никелида титана с содержанием никеля 40—60 мас. %, анализ полу-



**Рис. 1.** Схематическое изображение составляющих пика ВТ при ТУМП: переходная компонента  $Q_{tr}^{-1}(T)$ , фазовая компонента  $Q_{PT}^{-1}(T)$ , фоновая компонента  $Q_{int}^{-1}(T)$ .

ченных результатов и сопоставление их с предложенными в литературе феноменологическими моделями позволили установить [6, 7], что наилучшим образом поведение ВТ при МП в TiNi описывается моделью, представленной в работе Гремо и др. [8]. Для переходной составляющей мартенситного максимума внутреннего трения модель Гремо дает следующие выражения для температурной зависимости  $Q_{tr}^{-1}(T)$  для различных диапазонов значений параметра  $\frac{\dot{T}}{\omega\gamma}$ 

$$Q_{tr}^{-1}(T) = \frac{2\varepsilon_{o}^{t}}{J} \left( \frac{1 - \frac{\pi \dot{T}}{2\alpha\omega\gamma}}{1 + \frac{\pi \dot{T}}{2\alpha\omega\gamma}} \right) \frac{\dot{T}}{\omega\gamma} \frac{dn}{dT}$$
(2a)  

$$\Pi p_{H} \left( \frac{\dot{T}}{\omega\gamma} < \frac{2\alpha}{3\pi} \right),$$
  

$$Q_{tr}^{-1}(T) = \frac{\varepsilon_{o}^{t}}{4J} \left( \frac{\dot{T}}{\omega\gamma} + \frac{2\alpha}{\pi} \right) \frac{dn}{dT}$$
(26)  

$$\Pi p_{H} \left( \frac{2\alpha}{3\pi} < \frac{\dot{T}}{\omega\gamma} < \frac{2\alpha}{\pi} \right),$$

$$Q_{tr}^{-1}(T) = \frac{\varepsilon_{o}^{t}}{2J} \frac{\dot{T}}{\omega \gamma} \frac{dn}{dT} \quad \Pi p \mu \left(\frac{2\alpha}{\pi} < \frac{\dot{T}}{\omega \gamma}\right), \qquad (2B)$$

где  $\alpha$  — коэффициент, определяемый величиной производной  $dT/d\gamma$  из уравнения Клаузиуса— Клапейрона; *J* — упругая податливость;  $\varepsilon_{o}^{t}$  — сдви-говая деформация превращения.

№ сплава	Технология получения	Химический состав, мас. %						
		основные элементы		примеси, не более				
		Ni	Ti	С	Fe	Ν	0	Σ прочих примесей
1	Проволока (литье + деформация)	55	45	-	-	_	-	_
2	Проволока (спекание порошков, получен- ных по гидридно-кальциевой технологии)	55.9	Основа	0.067	0.1	0.015	0.1	0.13 (Ca)

Таблица 1. Состав сплавов

Таблица 2. Условия измерений ТЗВТ

Влияющие факторы	Вид измерений	Условия измерений
Скорость нагрева <i>T</i> 0.5–3.5°С/мин	ТЗВТ	$\gamma = 5 \cdot 10^{-5}; f = 1.9$ Гц
Частота колебаний <i>f</i> 1.25—3 Гц	ТЗВТ	$\dot{T} = 0.5^{\circ}$ С/мин; $\gamma = 5 \cdot 10^{-5}$
Амплитуда деформации ү $5\cdot 10^{-5} {-}2\cdot 10^{-4}$	ТЗВТ	$\dot{T} = 0.5^{\circ}$ С/мин; $f = 1.9$ Гц

Как видно из приведенных выражений, величина переходной составляющей ВТ прямо связана с количеством превращенной фазы *n*:  $Q_{lr}^{-1} \propto \frac{\partial n}{\partial T}$ . Это дает принципиальную возможность с использованием уравнений (2) исследовать закономерности развития мартенситного превращения на основе анализа температурного спектра ВТ, измеренного при различных условиях (частота и амплитуда нагружения, скорость нагрева) непосредственно в интервале температур мартенситного превращения, что и явилось одной из целей данной работы.

# МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Объектом исследования являлись образцы сплава системы TiNi марки TH1, полученного по двум технологиям: традиционной технологии вакуумно-дуговой плавки с последующей деформацией, и методом спекания порошков Ni—Ti, полученных гидридно-кальциевым методом. Состав сплавов приведен в табл. 1.

Известно, что в сплаве 1 наблюдается одностадийное термоупругое превращение  $B2 \leftrightarrow B19'$ , в сплаве 2 — двухстадийное  $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$  [9]. По характеру протекания ТУМП можно отнести к специфическому промежуточному типу фазовых превращений, сочетающих признаки фазовых переходов и первого, и второго родов. Внутреннее трение в сплаве TiNi измеряли на полуавтоматическом обратном крутильном маятнике РКМ-ТПИ при крутильных колебаниях в температурном диапазоне от 150 до 200°С. Условия измерений приведены в табл. 2.

Для выделения фазовой составляющей проводили изотермические выдержки в температурном интервале МП в течение 30 мин. Переходную составляющую ВТ выделяли путем вычитания фазовой и фоновой компонент из полного пика ВТ.

# РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для всех исследованных сплавов (табл. 1) и условий измерений (табл. 2) были выполнены измерения температурных зависимостей внутреннего трения  $Q^{-1}(T)$  и частоты резонансных колебаний  $f^2(T)$  в области температур развития ТУМП, проведено разделение мартенситного максимума на составляющие и выделена переходная составляющая внутреннего трения. Типичный вид температурных зависимостей переходной составляющей таких зависимостей  $Q_{tr}^{-1}(T)$  представлен на рис. 2.

Для сплава 1 температурные зависимости внутреннего трения  $Q_{tr}^{-1}$  и квадрата частоты  $f^2(T)$  для всех исследованных амплитуд деформаций, частот колебаний и скоростей нагрева имели единообразный вид с резким экстремумом при температуре



**Рис. 2.** Температурные зависимости переходной компоненты ВТ  $Q_{tr}^{-1}$  и квадрата резонансной частоты  $f^2$ : a – сплав 1,  $\gamma = 6.1 \cdot 10^{-5}$ ;  $\delta$  – сплав 2,  $\gamma = 6.1 \cdot 10^{-5}$ . Цифрами 1 и 2 обозначены низкотемпературная ветвь максимума ВТ со стороны мартенситной фазы и высокотемпературная ветвь со стороны аустенитной фазы.

 $T_{max}$ . При этом высота пика переходного ВТ существенно зависит от условий циклического на-гружения.

#### Выбор феноменологической модели

В соответствии с представлениями о физических механизмах ТУМП, формирующих релаксационный процесс в ходе протекания превращения, влияющими на  $(Q_{tr}^{-1})_{max}$  факторами являются скорость изменения температуры  $\dot{T}$ , амплитуда деформации  $\gamma$ , частота колебаний  $\omega$ . Исследование этих зависимостей необходимы для обоснованного выбора конкретной теоретической модели релаксационного процесса, ответственного за

формирование максимума  $Q_{tr}^{-1}(T)$ .

Обобщение результатов измерений зависимостей переходной компоненты внутреннего трения  $Q_{tr}^{-1}(T)$  от влияющих факторов (рис. 3) позволили установить следующие закономерности:

• величина пика переходного ВТ линейно возрастает с увеличением скорости нагрева;

• величина  $(Q_{tr}^{-1})_{max}$  обратно-пропорциональна частоте колебаний;

• значение  $(Q_{tr}^{-1})_{max}$  уменьшается с ростом амплитуды деформаций до некоторого постоянного уровня.

Модель Гремо [9] предлагает три аналитических выражения для релаксационного максимума  $Q_{tr}^{-1}(T)$ , описывающих процесс при различных значениях комплексного параметра  $\frac{\dot{T}}{\omega\gamma}$ . Поэтому для практического использования модели необходимо определить диапазон значений парамет-

ра  $\frac{T}{\omega\gamma}$ , отвечающего условиям проведения наших экспериментов.

Представление полученных данных в координатах  $Q_{tr}^{-1} - \frac{\dot{T}}{2\pi f \gamma}$  показывает, что переходное BT



**Рис. 3.** Влияние скорости нагрева, частоты колебаний и амплитуды деформации на величину переходной составляющей  $(Q_{lr}^{-1})_{max}$  для сплава 1.





является линейной функцией параметра  $\frac{\dot{T}}{2\pi f \gamma}$  и адекватно описывается уравнением линейной регрессии  $Q_{tr}^{-1} = \frac{\dot{T}}{2\pi f \gamma} \cdot 10^{-5} + 0.0487(24)$  с ненулевым свободным членом (рис. 4). Этому случаю в модели Гремо соответствует уравнение (26), которое и было выбрано для дальнейшего анализа.

Из выражения (2б) видно, что структура формулы Гремо дает принципиальную возможность определить зависимость количества превращенной фазы от температуры n(T) по результатам измерений переходной компоненты ВТ при термоупругом мартенситном превращении  $Q_{tr}^{-1}(T)$ . Однако ее прямое применение осложнено тем, что величина  $Q_{tr}^{-1}$  является явной функцией двух взаимосвязанных переменных — частоты *f* и температуры *T*. Кроме того, в формулу (26) входят несколько констант ( $\varepsilon_{o}^{t}$ , *J*,  $\alpha$ ,  $\dot{T}$ ), которые являются характеристиками и материала, и проходящего в нем процесса ТУМП.

## Методика построения мартенситной кривой

Для получения явного вида зависимости n(T) в ходе ТУМП в данной работе применена процедура, основанная на использовании в качестве исходных данных результатов параллельных измерений температурных зависимостей  $f^2(T)$  и  $Q_{tr}^{-1}(T)$  при постоянной амплитуде деформации, как это, например, представлено на рис. 2.

На первом этапе путем сопоставления результатов измерений температурных зависимостей  $f^2(T)$  и  $Q_{tr}^{-1}(T)$  получаем функцию  $Q_{tr}^{-1}(f)$ , или, что удобнее,  $Q_{tr}^{-1}(1/f)$  во всем диапазоне температур превращения. Пример такой зависимости переходной компоненты ВТ от обратной частоты колебаний, полученный на основе данных рис. 2*a*, представлен на рис. 5*a*. Температура  $T_{max}$  соответ-

ствует температуре максимума  $Q_{tr}^{-1}$  и минимальному значению резонансной частоты  $f^2$ .



Рис. 5. Результаты обработки зависимостей  $f^2(T)$  и  $Q_{tr}^{-1}(T)$ , сплав 1, амплитуда деформации  $\gamma = 6.1 \cdot 10^{-5}$ : a – график зависимости  $Q_{tr}^{-1}(1/f)$ , цифры 1 и 2 соответствуют обозначениям на рис. 2a;  $\delta$  – график зависимости функции  $\frac{dQ_{tr}^{-1}}{d(1/f)}$  от температуры.





**Рис. 6.** Зависимость количества превращенной фазы n(T) от температуры при В19'  $\leftrightarrow$  В2-превращении в ТiNi (сплав 1). На полях графиков (*a*) и ( $\delta$ ) указаны амплитуды деформации. Штриховая линия – теоретическая зависимость n(T) согласно уравнению (11).

Согласно формуле (26) производная

$$\frac{dQ_{tr}^{-1}}{d\left(1/f\right)} = 2\pi \frac{\varepsilon_{o}^{t} \dot{T}}{J\gamma} \frac{dn}{dT},$$
(3)

прямо пропорциональна  $\frac{dn}{dT}$ , что позволяет представить температурную зависимость количества превращенной фазы в виде интеграла

$$n(T) = \frac{1}{2\pi} \frac{J\gamma}{\varepsilon_0' \dot{T}} \int_{A_{\rm H}}^{T} \frac{dQ_{tr}^{-1}}{d(1/f)} dT, \qquad (4)$$

где  $A_{\rm H}$  — температура начала обратного ТУМП. При записи интеграла (4) принято во внимание,

что значения параметров  $\varepsilon_{o}^{t}$ , J,  $\alpha$ ,  $\dot{T}$  в ходе ТУМП можно считать константами [8].

На втором этапе получаем зависимость произ-

водной  $\frac{dQ_{tr}^{-1}}{d(1/f)}$  от температуры. График такой за-

висимости, полученный методом численного дифференцирования сглаженных данных рис. 5*a*, представлен на рис. 5*б*. Затем, на третьем этапе, методом численного интегрирования функции

 $\frac{dQ_{lr}^{-1}}{d(1/f)}$  согласно формуле (4) получаем зависи-

мость относительного количества превращенной фазы от температуры n(T). Такие расчеты были получены для обоих сплавов и условий измерений T3BT. Пример зависимостей n(T) при

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ том 83 № 10 2019

разных амплитудах деформаций γ для сплава 1 с одностадийным термоупругим мартенситным превращением В2 ↔ В19 представлен на рис. 6.

Из рис. 6 видно, что для всех амплитуд деформаций характер зависимости n(T) идентичен и имеет вид S-образных кривых, характерных для атермического мартенситного превращения. Закономерных отличий в ходе кривых, полученных при разных амплитудах деформаций $\gamma$ , не отмечено.

Аналогичные расчеты были выполнены по результатам измерений ТЗВТ (см. рис. 26) для сплава 2 с двухстадийным превращением B2  $\leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$ . Типичные расчетные зависимости n(T) приведены на рис. 7.

## Феноменологическая модель ТУМП. Мартенситная кривая

Анализ полученных максимумов внутреннего трения, обусловленных развитием ТУМП, с использованием модели Гремо позволил получить зависимость n(T) относительного количества высокотемпературной фазы – аустенита от температуры T при различных амплитудах деформации. В наших исследованиях развитие термоупругого мартенситного превращения и измерение температурной зависимости внутреннего трения, обусловленного этим процессом, проходит при нагреве с постоянной скоростью ( $\dot{T} \approx 1-3$ °С/мин), то есть в метастабильных условиях. Однако известно, что ТУМП проходит достаточно быстро.



Рис. 7. Зависимость количества превращенной фазы от температуры при B19'  $\leftrightarrow$  R  $\leftrightarrow$  B2-превращении в TiNi (сплав 2). Штриховая линия – теоретическая зависимость n(T) согласно уравнению (11).

Так, в работе [10] представлены результаты измерения максимума внутреннего трения, обусловленного термоупругим мартенситным превращением, полученные в кГц области частот. Это означает, что время релаксации процесса имеет значения не более  $10^{-3}$  с и, следовательно, при используемых в данной работе скоростях нагрева процесс превращения может рассматриваться как квазистатический и в каждый момент времени система успевает перейти в промежуточное квазиравновесное состояние.

Рассмотрим условия равновесия фаз мартенсит (м) и аустенит (а) для случая ТУМП, проходящего при постоянном нагреве. В данном случае изменение термодинамического потенциала Гиббса G можно представить как

$$dG = -SdT + (\mu_a - \mu_M)dn, \qquad (5)$$

где S – энтропия системы,  $\mu_a$ ,  $\mu_{M}$  – химические потенциалы аустенита и мартенсита, *n* – относительное количество аустенитной фазы. В состоянии равновесия dG = 0, однако, поскольку температура зависит от времени  $dT = \dot{T}dt$ , то в равновесном состоянии в правой части уравнения (5) сохраняются оба слагаемых

$$-SdT + \Delta\mu dn = 0, \tag{6}$$

где введено обозначение  $\Delta \mu = \mu_a - \mu_M$ . Преобразуя условие равновесия (6), можно получить уравнение, определяющее зависимость количества превращенной фазы от температуры процесса, в

виде  $\frac{dn}{dT} = \frac{S}{\Delta \mu}$  или, после введения новой пере-

менной  $\theta = T - T_{max}$ , где  $T_{max}$  – температура макси-

мума внутреннего трения, соответствующая максимальной скорости развития превращения,

$$\frac{dn}{d\theta} = \frac{S}{\Delta\mu}.$$
(7)

В окрестности этой температуры разность химических потенциалов можно представить в виде разложения по степеням параметра 0. Ограничивая разложение квадратичным приближением, выражение для  $\Delta \mu$  получим в виде  $\Delta \mu(\theta) = \Delta \mu_0 +$ 

$$+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\Delta\mu}{\partial\theta^2}\right)_{\theta=0}\theta^2$$
 или, с учетом  $\frac{\partial^2\Delta\mu}{\partial\theta^2}=\frac{1}{T}(\Delta c_V)$ , где

 $\Delta c_V = c_{Va} - c_{VM}$  — разность удельных теплоемкостей  $c_V$ аустенита и мартенсита,

$$\Delta \mu(\theta) = \Delta \mu_0 + \frac{\Delta c_{V0}}{2T_S} \theta^2, \qquad (8)$$

где  $\Delta c_{V0} = (c_{Va} - c_{VM})_{\theta=0}$ .

С учетом выражения (8) уравнение (7) может

С учетом выражения (о) урадно быть преобразовано как  $\frac{dn}{d\theta} = \frac{S}{\Delta \mu_0 + \frac{\Delta c_{V0}}{2T_c}\theta^2}$  или

$$\frac{dn}{d\theta} = \frac{1}{a^2 + b^2 \theta^2},\tag{9}$$

где  $a^2 = \frac{\Delta \mu_0}{S}, b^2 = \frac{\Delta c_{V0}}{2T_s S}$ . Уравнение (9) может рас-

сматриваться как дифференциальное уравнение, решение которого представляет зависимость n(T)при естественных условиях, налагаемых на количество превращенной фазы:  $n(\theta \rightarrow -\infty) = 0$ ,  $n(\theta \rightarrow \infty) = 1$ .

Решение уравнения (9) с учетом граничных условий имеет вид

$$n(\theta) = \frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{b\theta}{a} + \frac{1}{2}, \qquad (10)$$

при дополнительном условии  $ab = \pi$ , вытекающем из граничных условий. В окончательном виде решение (10) можно представить как  $n(\theta) =$ 

$$= \frac{1}{\pi} \arctan \frac{\pi \theta}{a^2} + \frac{1}{2}$$
или  
$$n(T) = \frac{1}{\pi} \arctan \frac{\pi (T - T_{\text{max}})}{a^2} + \frac{1}{2}.$$
 (11)

Параметры а и Т<sub>тах</sub>, входящие в уравнение (11), определяли из расчетных зависимостей n(T) (см. рис. 6, 7) статистическими методами нелинейной регрессии. Из рис. 6 и 7 видно, что между расчетными зависимостями n(T) и теоретической зависимостью, задаваемой уравнением (11), наблюдается вполне удовлетворительное согласие.

На основе полученных кинетических кривых при разных амплитудах деформаций и термодинамического уравнения (4) представляется воз-



**Рис. 8.** Зависимость термодинамической характеристики  $\Delta \mu_0/S$  от амплитуды деформации.

можность получить зависимости нормированной разности химпотенциала фаз от амплитуды деформации (рис. 8).

Полученная на рис. 8 зависимость, по нашему мнению, является следствием смещения критических температур фазового превращения I рода под действием внешних сил, в соответствии с уравнением Клаузиуса–Клапейрона

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(V_2 - V_1)},\tag{12}$$

где q — теплота фазового превращения;  $V_1$  — удельный объем исходной фазы,  $V_2$  — удельный объем образующейся фазы. Из работы [3] известно, что обратное мартенситное превращение в TiNi происходит с уменьшением объема. При этом в соответствии с уравнением (12) увеличение давления приводит к снижению температуры равновесия между исходной мартенситной и образующейся аустенитной фазой в TiNi, что, в свою очередь, вызывает увеличение разницы химпотенциалов фаз при росте амплитуды деформации  $\gamma$ .

## выводы

1. Для исследования термоупругого мартенситного превращения типов B2–B19' и B2–R–B19' в литых и порошковых сплавах Ni55Ti45 использованы результаты измерения переходной составляющей мартенситного пика внутреннего трения

 $Q_{tr}^{-1}$ . Установлено влияние на величину  $Q_{tr}^{-1}$  скорости нагрева, частоты колебаний и амплитуды деформации. Показано, что переходная составляю-

щая  $Q_{tr}^{-1}$  адекватно описывается теоретической моделью Гремо.

2. Предложен метод расчета зависимости доли превращенной фазы n(T), основанный на использовании параллельных измерений температурных зависимостей переходной составляющей  $Q_{tr}^{-1}(T)$  и квадрата частоты колебаний  $f^2(T)$ . По-

лучены расчетные зависимости доли превращенной фазы n(T) при различных амплитудах деформации и скоростях нагрева. Все зависимости n(T)имеют единообразный вид S-образных кривых, форма которых не зависит от амплитуды деформации.

3. На основе термодинамики равновесных процессов разработана теоретическая модель превращения и получено выражение для мартенситной кривой n(T). Теоретическая зависимость n(T) хорошо соответствует полученным экспериментальным данным для сплава TiNi.

Результаты исследований опубликованы при финансовой поддержке Тульского государственно университета в рамках научного проекта № 2017-78 ПУБЛ.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Pérez-Sáez R.B., Recarte V., Nó M.L., SanJuan J. // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. № 10. P. 5684.
- 2. Головин И.С., Маркова Г.В., Кустов С.Б. и др. // ФММ. 2010. Т. 109. № 2. С. 174.
- 3. *Otsuka T., Wayman C.M.* Shape memory materials. Cambridge: Cambridge University Press, 1998. 284 p.
- 4. *Маркова Г.В.* // Изв. ТулГУ. Сер. материаловед. 2000. № 1. С. 20.
- 5. *Pérez-Sáez R.B., Recarte V., Nó M.L., SanJuan J. //* Изв. ТулГУ. Сер. материаловед. 2002. № 3. С. 154.
- Markova G.V., Shuytcev A.V., Kasimtcev A.V. // Mater. Sci. Forum. 2013. V. 738–739. P. 377.
- Markova G.V., Shuytcev A.V., Levin D.M., Kasimtcev A.V. // Materials Today. Proc. 2015. V. 2. № 3. P. S909.
- 8. *Gremaud P.G., Bidaux J.E., Benoit W.* // Helvetica Phys. Acta. 1987. V. 60. № 7. P. 947.
- 9. *Пушин В.Г.* Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч. І. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 439 с.
- Dejonge W., De Batist R., Delaey L. // Scripta Met. 1976. V. 10. № 12. P. 1125.