

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ НАВЕДЕНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИК ОБРАТИМОГО И ОДНОСТОРОННЕГО ЭФФЕКТОВ ПАМЯТИ ФОРМЫ В НИКЕЛИДЕ ТИТАНА

Рыклина Е. П., Прокошкин С. Д., Чернавина А. А., Перевощикова Н. Н.

*Московский институт стали и сплавов, Москва*  
rykлина@tmo.misis.ru

Изделия технического и медицинского назначения из сплавов Ti-Ni с памятью формы во многих случаях работают на изгиб, тем не менее, влияние внешних воздействий при наведении ЭПФ и обратимого ЭПФ (ОЭПФ) деформацией изгибом на функциональные свойства изучено мало. В работе исследовали совместное влияние структуры, получаемой в результате изотермического отжига после низкотемпературной термомеханической обработки (НТМО), и параметров внешних воздействий при наведении ЭПФ и ОЭПФ на свойства сплава Ti-50,7%Ni.

### Введение

При эксплуатации изделий из сплавов с памятью формы (СПФ) особые требования предъявляют к температурному интервалу восстановления формы, величинам обратимой и остаточной деформации, а также величине обратимой деформации при проявлении обратимого ЭПФ (ОЭПФ). Для управления функциональными свойствами СПФ на основе Ti-Ni традиционно применяется схема термомеханической обработки (ТМО), включающая холодную пластическую деформацию (НТМО) с последеформационным отжигом (ПДО) [1]. В результате такой обработки формируется полигонизованная дислокационная субструктура аустенита, что приводит к существенному повышению комплекса функциональных свойств. Закономерности структурообразования в сплавах на основе Ti-Ni при использовании схемы НТМО с ПДО и их связь с функциональными свойствами исследованы достаточно полно. В то же время параметры наведения ЭПФ и ОЭПФ оказывают существенное влияние на конечный комплекс функциональных свойств. Поэтому представляет интерес изучение совместного влияния структурных факторов и параметров внешних воздействий.

### Материалы и методы исследования

Исследовали сплав Ti-50,7 ат.% Ni, который подвергали холодному волочению с промежуточными отжигами при 700°C. Накопленная степень деформации составляла  $\varepsilon = 25-30\%$  в последнем проходе (НТМО).

ПДО проводили при различных температурах и временах выдержки. Обработка НТМО + ПДО при 700°C выбрана в качестве контрольной (закалка), так как структура аустенита в этом случае полностью рекристаллизована.

Электронномикроскопические исследования проводили на микроскопе JEM-100С, рентгеноструктурные исследования – на дифрактометре ДРОН - 3 в  $\text{Co}^{K\alpha}$  – излучении. Рентгеновскую линию (211) фазы  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  идентифицировали по межплоскостному расстоянию  $d_{211}$  рассчитанному по приведённым в работах [2,3] параметрам решётки и угловому положению этой линии.

Характеристические (пиковые) температуры мартенситных превращений определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Температуры  $A_n$  и  $A_x$  при восстановлении формы определяли термомеханическим методом. ЭПФ и ОЭПФ наводили по схеме изгиба на цилиндрических оправках разного диаметра. Наведение ЭПФ и ОЭПФ осуществляли по двум режимам: изгиб вокруг оправки при температуре 37°C, охлаждение в заневоленном состоянии до 0°C (режим 1), или -196°C (режим 2),

выдержка при этой температуре в течение 30 с. Затем образец снимали с оправки и нагревали до температуры восстановления формы  $A_R$ , после чего термоциклировали в интервале от  $-196^\circ\text{C}$  до  $A_R$ . Значения наведенной деформации  $\epsilon_i$  фиксировали после снятия образца с оправки; обратимую деформацию ОЭПФ  $\epsilon_{TW}$  фиксировали при температурах 0 и  $-196^\circ\text{C}$ ; значения остаточной деформации  $\epsilon_r$  — при температуре  $A_R$ .

### Результаты эксперимента

На рентгенограммах, снятых после отжига при  $430^\circ\text{C}$ , 10 ч рекристаллизованного или деформированного (НТМО) сплава идентифицируются отражения (211) фазы  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$ , выделяющейся при отжиге в сплаве Ti-50,7% Ni (рис. 1).

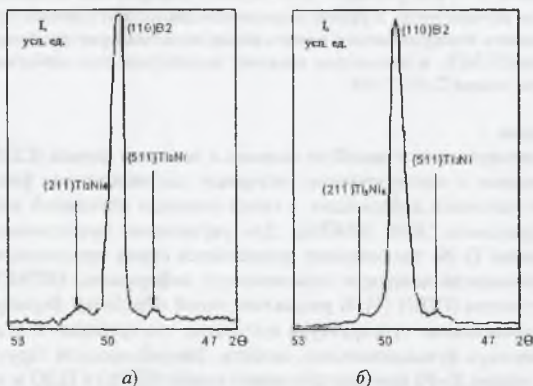


Рис. 1. Рентгенограммы сплава Ti-50,7% Ni после ЦДЮ при  $430^\circ\text{C}$ , 10 ч:  
*a* — исходное состояние: закалка  $700^\circ\text{C}$ , 20 мин (съёмка при  $60^\circ\text{C}$ );  
*б* — исходное состояние: НТМО (съёмка при  $100^\circ\text{C}$ ).

Наличие этой фазы выявляется также при электронномикроскопическом исследовании. После закалки и отжига при температуре  $350^\circ\text{C}$  выделения фазы  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  мелкие и распределены по границам зерен (рис. 2*a*). При температуре отжига  $430^\circ\text{C}$  и увеличении времени выдержки до 10 ч эти выделения вырастают местами до 2,5 мкм (рис. 2*б*). После НТМО выделения избыточной фазы  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  гораздо мельче и с трудом визуально различимы на субграницах только после отжига при  $430^\circ\text{C}$  в течение 10 часов (рис. 2*в*).

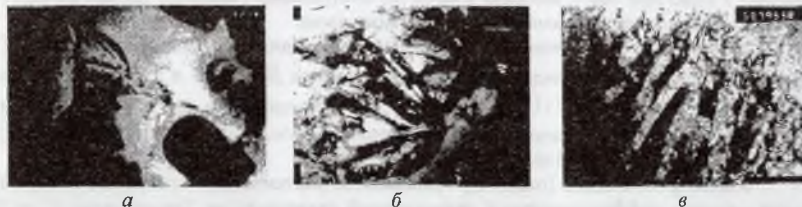


Рис. 2. Микроструктура сплава Ti-50,7% Ni после закалки ( $700^\circ\text{C}$ , 20 мин) и последующего старения при температурах  $350^\circ\text{C}$ , 20 мин (*a*),  $430^\circ\text{C}$ , 10 ч (*б*); после НТМО с последующим старением при температуре  $430^\circ\text{C}$ , 10 ч (*в*).

По данным электронно-микроскопического исследования [4] деформационное старение при 350°C сопровождается развитием процессов возврата, отмечается начальная стадия полигонизации; при этом плотность дислокаций остается высокой. После НТМО с ЦДО при 430°C, 10 мин также развивается начальная стадия полигонизации. Увеличение времени выдержки до 60 мин и далее до 3 часов сопровождается совершенствованием полигонизованной субструктуры; заметного роста субзерен при этом не отмечено (размеры субзерен остаются в пределах 0,1 мкм), что обусловлено тормозящим влиянием дисперсных выделений фазы  $Ti_3Ni_4$  по субграницам.

Результаты calorиметрического исследования позволяют проследить влияние старения и изменения дислокационной субструктуры аустенита на характеристические температуры мартенситных превращений (рис. 3). После НТМО и отжига в интервале температур, в котором существует развитая дислокационная субструктура аустенита (ниже 600°C), в сплаве реализуется  $B2 \leftrightarrow R$  превращение, гистерезис которого узок ( $2 \pm 5^\circ C$ ) и смещается при повышении температуры отжига в сторону низких температур (рис. 3в). В этих условиях превращение  $R \rightarrow B19'$  не реализуется – оно начинается только при охлаждении ниже  $-50^\circ C$ .

В рекристаллизованном аустените (отжиг 600–700°C) реализуется схема превращений  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ , а при нагреве –  $B19' \rightarrow B2$  или непрерывное  $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$  (см. рис. 3в). Гистерезис превращений составляет 25–30°C.

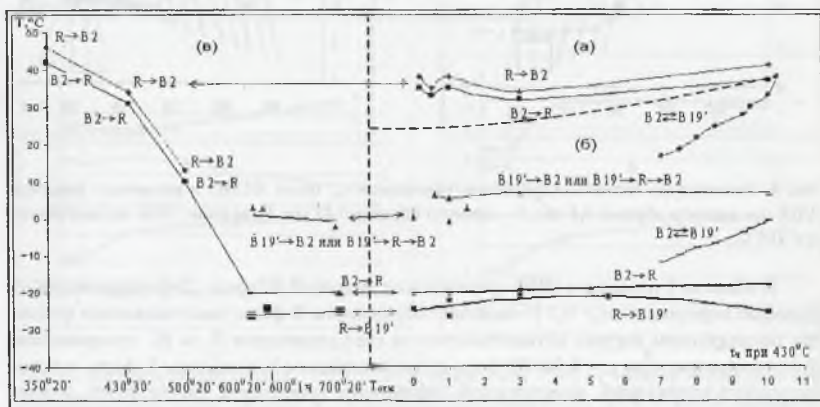


Рис. 3. Характеристические температуры мартенситных превращений в сплаве  $Ti-50,7\%Ni$ : а, в – исходная НТМО; б – исходная контрольная закалка

Изотермический отжиг при 430°C после НТМО приводит к заметному смещению интервала  $B2 \leftrightarrow R$  превращения вверх только после выдержки 10 ч (см. рис. 3а). Выдержка при 430°C до 3 ч после отжига при 700°C (рекристаллизация аустенита) не сопровождается изменением температур  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$  и  $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$  превращений (рис. 3б). После выдержки 10 ч, когда вырастают крупные кристаллы фазы  $Ti_3Ni_4$  и возникают большие области твердого раствора, обедненного никелем, в них реализуется одностадийное превращение  $B2 \leftrightarrow R$  при более высоких температурах, а в остальном твердом растворе происходит  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$  и  $B19' \rightarrow B2$  превращение в том же интервале, что и до старения (рис. 3б).

Влияние степеней полной наводимой деформации  $\epsilon_t$  на температуру окончания формовосстановления  $A_k$  в различных структурных состояниях показано на рис. 4. В

области 1 (ПДО при 350 – 430°C) повышение  $\epsilon_t$  с 0,7 до 8 % сопровождается заметным ростом температуры  $A_k$ . В области 2 (ПДО при 500–700°C)  $A_k$  понижается, а влияние  $\epsilon_t$  менее заметно (рис. 4). Эта закономерность коррелирует с результатами, полученными калориметрическим методом. В области 1 наведение ЭПФ осуществляется в области существования R-фазы. Деформирование со степенью деформации  $\epsilon_t = 0,7$  % вызывает переориентацию R-фазы, которая при последующем нагреве восстанавливает исходную ориентировку. Более высокая степень деформации  $\epsilon_t = 8$  % сопровождается образованием ориентированного мартенсита напряжений, и, вероятно, его пластической деформацией. Последнее объясняет восстановление формы при более высоких температурах в этом случае [1].

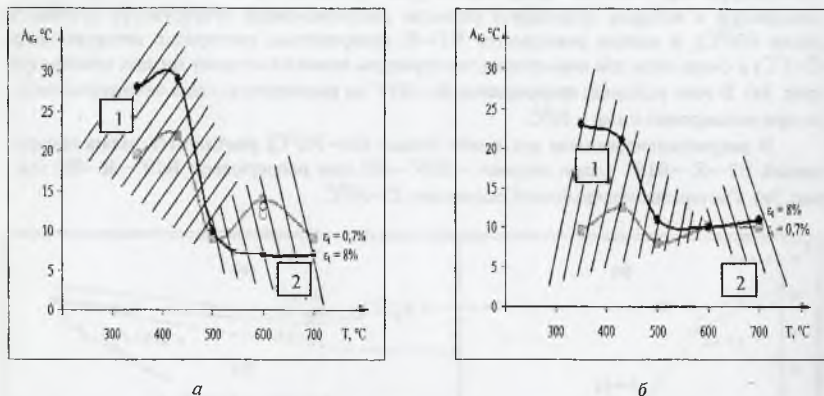


Рис. 4. Температура окончания формовосстановления  $A_k$ , после НТМО и различных режимов ПДО: а – диаметр образца 0,3 мм; б – диаметр образца 0,45 мм. Наведение ЭПФ осуществляли при  $-10^\circ\text{C}$ .

В области 2 наведение ЭПФ происходит в исходной В2-фазе. Деформирование со степенью деформации  $\epsilon_t = 0,7$  % вызывает образование R-фазы; восстановление формы при последующем нагреве осуществляется за счет реализации  $R \rightarrow B2$  превращения. Деформирование при  $\epsilon_t = 8$  % В2-фазы сопровождается образованием R-фазы, а затем мартенсита напряжений; пластической деформации мартенсита, скорее всего, в этом случае не происходит (из-за меньшей разности температур наводящей деформации и  $R \rightarrow B19'$  превращения разность между «дислокационным» и фазовым пределами текучести оказывается большей, чем в области 1, что обеспечивает более позднее включение необратимой деформации).

Положение характеристических температур формовосстановления  $A_n$  и  $A_k$  определяется также временем выдержки при изотермическом отжиге (рис. 5). Увеличение времени выдержки при температуре 430°C приводит к росту характеристических температур  $A_n$  и  $A_k$  как после НТМО, так и после контрольной обработки. Температурный интервал восстановления формы  $A_n$ – $A_k$  после НТМО шире, чем после контрольной обработки, во всем исследованном интервале, что обусловлено неоднородностью деформационной субструктуры, на которую накладывается неоднородность выделений избыточной фазы  $Ti_3Ni_4$ .

Повышение времени отжига с 10 мин до 10 часов сопровождается ростом  $\epsilon_t$ ,  $\epsilon_t'$  (обратимой деформации при одностороннем ЭПФ),  $\epsilon_{TW}$  и убыванием величины  $\epsilon_{t1}'$

(рис. 6). Интенсивность роста  $\varepsilon_r$ ,  $\varepsilon_{TW}$  и  $R_{TW}$  в зависимости от времени отжига после закалки, выше, чем после НТМО.

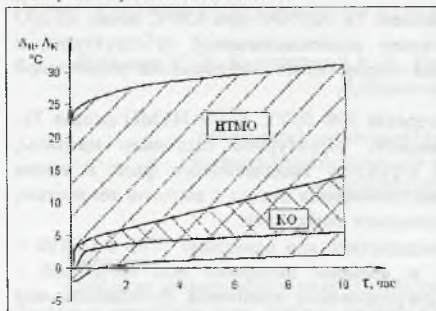
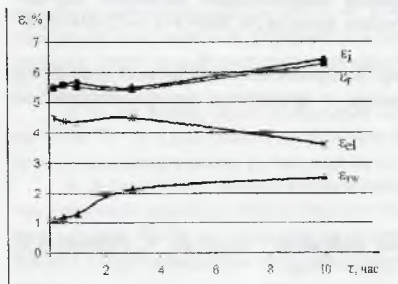


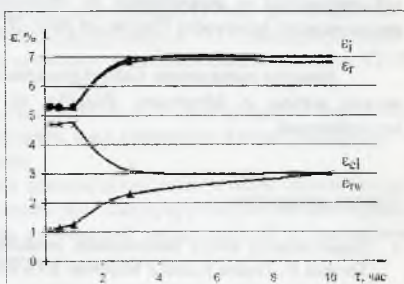
Рис. 5. Температурный интервал восстановления формы сплава Ti-50,7 % Ni после изотермического отжига при 430°C.

ным фактором, т.е. имеет место своего рода «приучение» кристаллической решетки и достижение максимального значения  $\varepsilon_{TW}$  возможно после минимального числа циклов тренировки за счет увеличения времени заневоливания.

Кинетику роста ОЭПФ исследовали в ходе многоциклового тренировки, варьируя время выдержки образца в заневоленном состоянии (рис. 7). При временах выдержки 10 и 30 с  $\varepsilon_{TW}$  с увеличением количества циклов до 4-5 растет практически одинаково, после чего не изменяется. Увеличение длительности заневоливания до 60 с сопровождается ростом  $\varepsilon_{TW}$  в первых трех циклах тренировки до большей величины. Эти результаты позволяют предположить, что создание благоприятно ориентированных полей внутренних напряжений определяется и временным



а



б

Рис. 6. Зависимости параметров ЭПФ и ОЭПФ сплава Ti-50,7%Ni от времени выдержки в ходе изотермического отжига при 430°C после НТМО (а) и закалки (б). ЭПФ и ОЭПФ наводили в условиях заневоливания ( $\varepsilon_r = 10\%$ ) при 25 °C с последующим охлаждением в заневоленном состоянии до -196°C.

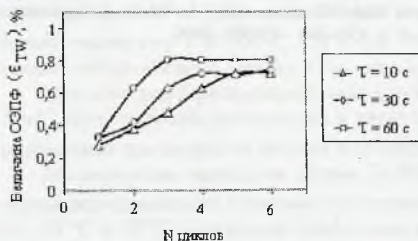


Рис. 7. Кинетика роста величины ОЭПФ при различном времени  $\tau$  заневоливания образца.

## Выводы

1. Изотермический отжиг стареющего сплава Ti–50,7%Ni при 430°C после НТМО приводит к формированию в аустените полигонизованной субструктуры, в которой субграницы стабилизированы дисперсными выделениями избыточной фазы Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>.
2. Варьирование режимов отжига в интервале 350–500°C после НТМО сплава Ti–50,7%Ni позволяет постепенно изменять структурное состояние матрицы, концентрацию твёрдого раствора и структуру выделяющейся фазы и таким образом регулировать температуры восстановления формы с высокой точностью, а также управлять другими функциональными свойствами.
3. Варьирование параметров внешних воздействий при наведении ЭПФ и ОЭПФ – температуры, степени деформации и времени выдержки под нагрузкой – позволяет расширить возможности регулирования комплекса функциональных свойств.
4. Наведение требуемой величины  $\epsilon_{TW}$ , реализуемой при мартенситном превращении, целесообразно проводить в области существования R-фазы за счёт развития ориентирующих напряжений в R-фазе и образования мартенсита напряжений.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007-2012 годы», проект № 2007-3-1.3-25-04-020.*

*Авторы выражают благодарность проф. В. Браиловскому (Высшая технологическая школа, г. Монреаль, Канада) за помощь в проведении калориметрических исследований.*

## Список литературы

1. Shape memory alloys: fundamentals, modeling and applications / Brailovski V., Prokoshkin S., Terrault P., Trochu F., Eds. // Montreal: ETS Publ.–2003.– 851 p.
2. В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев, В.Н. Хачин. Предпереходные явления и мартенситные превращения // Екатеринбург: УрО РАН.–1998.–368 с.
3. Nishida M., Wayman C.M., Kainuma R., Honma T. Further electron microscopy studies of the Ti<sub>11</sub>Ni<sub>13</sub> phase in an aged Ti-52.0 % Ni shape memory alloy // Scr. met.–1986.–V. 20.–№ 6.–P. 899–904.
4. E.P.Ryklina, I.Yu. Khmelevskaya, S.D. Prokoshkin, K.E. Inacyan, R.V. Ipatkin. Effects of Strain Aging on Two-Way Shape Memory Effect in Nickel-Titanium Alloy for Medical Application // Materials Science and Engineering. –2006. –V.A 438–440. –P.1093–1096.