

ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПРОКАТКОЙ С ТОКОМ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПАМЯТИ ФОРМЫ И СВЕРХУПРУГОЕ СОСТОЯНИЕ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ TiNi

А.А. Потапова, В.В. Столяров

Показано, что прокатка с током до истинных деформаций $\epsilon > 1$ и отжиг при 450–500°C приводят к формированию структуры с размерами зерен 60–120 нм в бинарных сплавах на основе TiNi. Кроме того, полученные структурные состояния приводят к улучшению функциональных свойств таких сплавов. Так, повышается величина коэффициента восстановления деформации по сравнению с недеформированным состоянием (до 90–96% в сплаве Ti_{49,2}Ni_{50,8} и до 75–80% в сплаве Ti_{50,0}Ni_{50,0}). В сплаве Ti_{50,0}Ni_{50,0} впервые обнаружен эффект сверхупругого поведения, который не наблюдается в недеформированном состоянии.

Ключевые слова: прокатка с током, никелид титана, коэффициент восстановления, эффект сверхупругости

Введение

В последнее время обнаружено улучшение таких функциональных свойств, как полностью обратимая деформация и максимальные реактивные напряжения в сплавах с термоупругими мартенситными превращениями, имеющих ультрамелкозернистую структуру, по сравнению с крупнозернистыми аналогами [1, 2]. Одним из методов создания такой структуры является интенсивная пластическая деформация. Недавно разработанная технология, основанная на сочетании электроимпульсной обработки и пластической деформации (прокатки), позволяет решить эту задачу применительно к труднодеформируемым сплавам на основе TiNi, улучшая при этом деформируемость и не оказывая существенного термического воздействия [3]. С использованием этого метода удастся повысить деформируемость сплавов с памятью формы в 1,5–3 раза [4]. Однако вопрос о влиянии электростимулированной прокатки на свойства памяти формы сплавов на основе

TiNi недостаточно исследован. В связи с этим целью настоящей работы являлось определение функциональных свойств сплавов с памятью формы на основе TiNi, подвергнутых прокатке с током.

Методика исследования

Материалом для исследования служили сплавы на основе TiNi двух составов Ti_{49,2}Ni_{50,8} и Ti_{50,0}Ni_{50,0} (эквивалентный состав), при комнатной температуре находящиеся в состоянии В2-аустенита и В19' – мартенсита соответственно. Перед всеми экспериментами образцы сплавов в виде прутков с размерами Ø6×110 мм были подвергнуты закалке (температура нагрева под закалку 800°C) с охлаждением в воде для гомогенизации структуры и удаления термомеханической предыстории. Полученное после закалки состояние было принято за исходное. После этого образцы подвергали прокатке с током до истинных деформаций $\epsilon = 0,8; 1,4$ и $3,6$, где $\epsilon = \ln(S_0/S_K)$, а S_0 и S_K – площадь по-

перечного сечения прутка до и после прокатки. Прокатка велась при комнатной температуре на прокатном стане с калиброванными валками, оборудованном генератором импульсного тока. Использовался следующий режим импульсного тока: плотность тока 100 А/мм², частота 1000 Гц, длительность импульса 120 мкс.

Структура исследовалась в оптическом Ахovert 40 МАТ и электронном просвечивающем JEM-100В микроскопах. Температуры

мартенситных превращений (табл. 1) определялись методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе METTLER TOLEGO 822 с циклом «охлаждение-нагрев» от –100° до +100°С.

К функциональным свойствам сплава, определяемым в настоящей работе, относятся: обратимая деформация $\varepsilon_{обр}$ (величина остаточной деформации после разгрузки и восстановившейся после нагрева) и коэффициент восстановления

Таблица 1

Температуры мартенситных превращений

Обработка	Ti _{49,2} Ni _{50,8}				Ti _{50,0} Ni _{50,0}			
	Прямое мартенситное превращение		Обратное мартенситное превращение		Прямое мартенситное превращение		Обратное мартенситное превращение	
	M _н , °С	M _к , °С	A _н , °С	A _к , °С	M _н , °С	M _к , °С	A _н , °С	A _к , °С
Закалка с 800°С (1 час) в воду	–4 (B2→B19')	–37	–5	16	45(B19'→B2)	25	58	77
Исходное + отжиг при 450°С	29 (B2→R)	19	33	41	44(B19'→B2)	24	60	84
	–5 (R→B19')	–14						
Исходное + отжиг при 500°С	18 (B2→R)	2	27	42	46(B19'→B2)	30	58	77
	–12 (R→B19')	–26						
Прокатка с током $e = 0,8$ + отжиг при 450°С	28 (B2→R)	16	25	41	40 (B2→R)	30	46	65
	–14 (R→B19')	–38			20 (R→B19')	–2		
Прокатка с током $e = 0,8$ + отжиг при 500°С	24 (B2→R)	11	17	31	36 (B2→R)	–	52	70
	–17 (R→B19')	–40			–8(R→B19')	7		
Прокатка с током $e = 1,2(1,4)$ + отжиг при 450°С	28 (B2→R)	21	25	38	41(B2→R)	35	59	14
	–8 (R→B19')	–28			13 (R→B19')	–1		
Прокатка с током $e = 1,2(1,4)$ + отжиг при 500°С	22 (B2→R)	12	19	31	37(B2→R)	13	70	19
	–16 (R→B19')	–34			10 (R→B19')	–1		
Прокатка с током $e = 3,6$ + отжиг 450°С	–	–	–	–	41(B2→R)	29	47	66
	–	–	–	–	18 (R→B19')	2		
Прокатка с током $e = 3,6$ + отжиг 500°С	–	–	–	–	40(B2→R)	30	51	65
	–	–	–	–	28 (R→B19')	17		

M_н – температура начала прямого (B2→B19') мартенситного превращения

M_к – температура конца прямого (B2→B19') мартенситного превращения

A_н – температура начала обратного (B19'→B2) мартенситного превращения

A_к – температура конца обратного (B19'→B2) мартенситного превращения

деформации K (процентное отношение величины обратимой деформации к величине остаточной деформации после разгрузки) при проявлении эффекта памяти формы (ЭПФ); температурный интервал и обратимая деформация сверхупругого возврата (деформация, самопроизвольно восстанавливающаяся после снятия нагрузки).

Для определения функциональных свойств предварительно прокатанные образцы длиной 25 мм были подвергнуты отжигу при 450° и 500°C. Затем образцы охлаждали жидким азотом ниже температуры M_k для получения мартенситного состояния и деформировали в испытательной машине Lloyd 30k Plus по схеме трехточечного изгиба до максимальной деформации $\varepsilon = 10\%$. При этом испытании измеряли величину приложенной силы и максимальный прогиб. Максимальная линейная деформация при изгибе приблизительно рассчитывалась, считая радиус оси изогнутого образца постоянным по всей длине образца, по формулам:

$$\varepsilon = d/(2R), \quad (1)$$

$$R = f/2 + L^2/(8f), \quad (2)$$

где d – диаметр образца; R – радиус оси изогнутого образца; f – максимальный прогиб; L – рабочая длина образца.

Рабочая длина образца $L = 15$ мм, диаметр образца зависел от предварительной истинной деформации прокаткой: при $e = 0,8$ испытывался образец $d = 4$ мм; при $e = 1,4$ – образец $d = 3$ мм; при $e = 3,6$ – образец $d = 1$ мм.

После разгрузки фиксировали величину остаточного прогиба, а образцы нагревали до температуры A_k в свободном состоянии для получения эффекта памяти формы. Нагрев осуществлялся пропусканием электрического тока, а контроль температуры – с помощью присоединенной к образцу термопары. Для определения величины обратимой деформации $\varepsilon_{обр}$ в процессе нагрева строили зависимость «деформация-температура». В интервале температур обратного мартенситного превращения образец демонстрировал восстановление формы, а величина $\varepsilon_{обр}$ определялась путем построения касательных к полученной кривой там, где наблюдались перегибы.

Поскольку обратимая деформация является зависимой величиной (зависит от величины максимальной деформации, полученной при изгибе образца), для сравнения проявления эф-

фекта памяти формы от предварительной обработки был произведен расчет коэффициента восстановления деформации K .

Для исследования величины и температурного интервала сверхупругости (способности самопроизвольно восстанавливать деформацию после снятия нагрузки) образцы также деформировали методом трехточечного изгиба при температурах выше A_k с промежуточными разгрузками с шагом 500 Н. Сверхупругое поведение образца фиксировали в случае нелинейной разгрузки и отсутствия остаточного прогиба на полученной зависимости «сила–прогиб».

Экспериментальные результаты

Рассмотрим проявление ЭПФ исследуемыми образцами сплавов $Ti_{49,8}Ni_{50,2}$ и $Ti_{50,0}Ni_{50,0}$ в исходном (закаленном) состоянии. Оба сплава демонстрируют схожее поведение при нагружении и разгрузке образца, максимальный остаточный прогиб при снятии нагрузки составляет $\approx 0,59$ мм (рис. 1). Рассчитанная по формуле (1) максимальная деформация составляет $\varepsilon \approx 5,75\%$. Эта величина слабо зависит от постдеформационного отжига. При нагреве после разгрузки за счет проявления обратного мартенситного превращения (мартенсит $\rightarrow$ аустенит) сплавы демонстрируют эффект восстановления остаточной деформации, при этом обратимая деформация составляет 2,5–3,5% для сплавов обоих составов.

В образцах после прокатки с током и отжига величина $\varepsilon_{обр}$ повышается в 2–2,5 раза (рис. 2). На рисунке видно, что при нагреве происходит

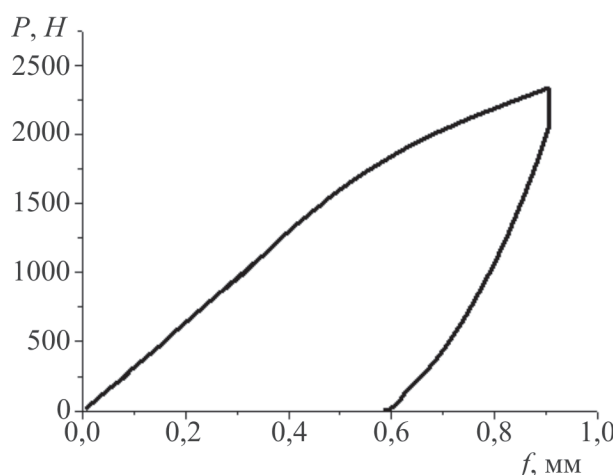


Рис. 1. Зависимость максимального прогиба (f) от нагрузки (P) при нагружении и разгрузке образца в закаленном состоянии

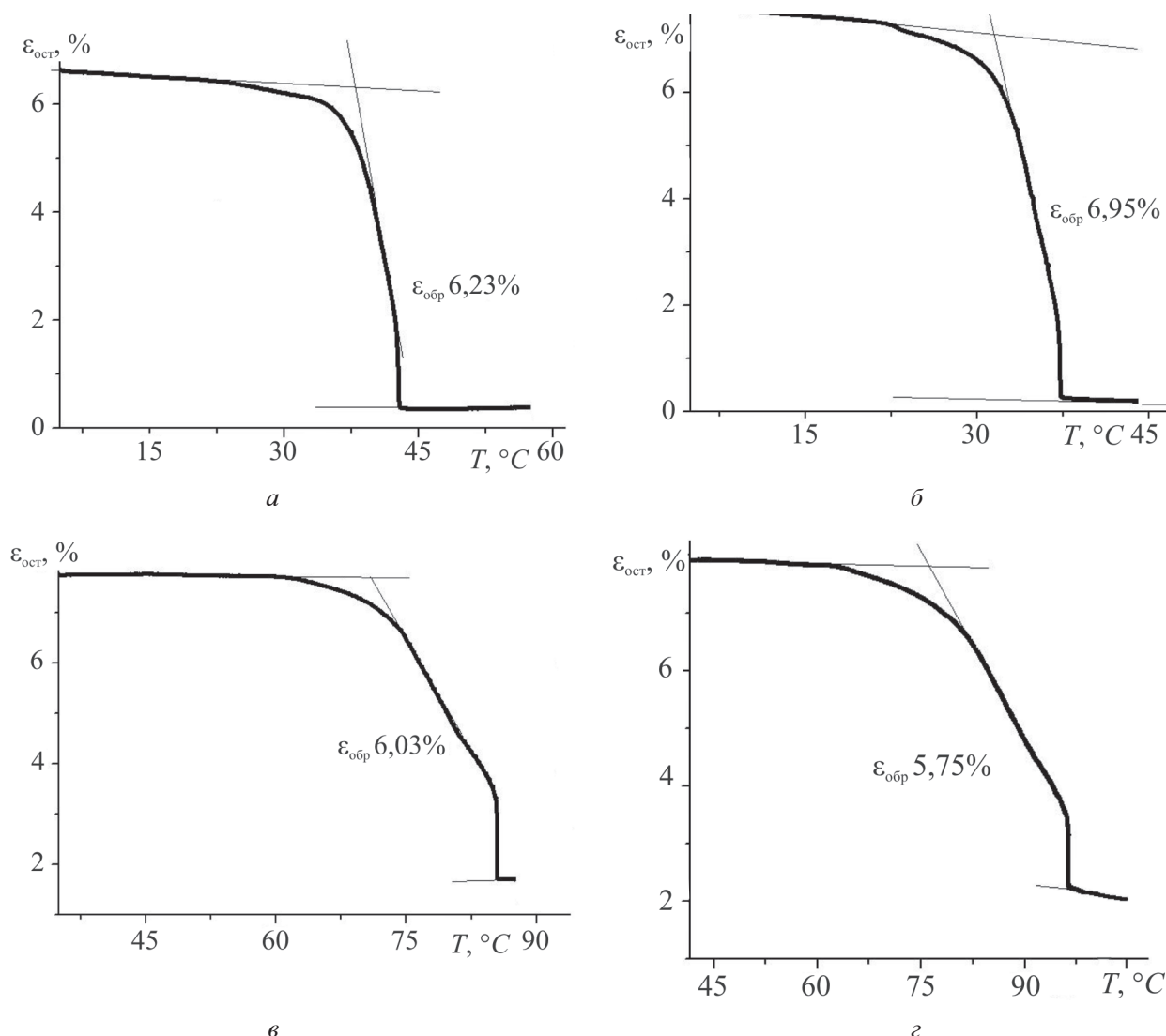


Рис. 2. Величины обратной деформации образцов сплавов на основе TiNi в состоянии после прокатки с током и отжига:

а – сплав $\text{Ti}_{49,2}\text{Ni}_{50,8}$, $e = 1,2$, $T_{\text{отж}} = 450^\circ\text{C}$; б – сплав $\text{Ti}_{49,2}\text{Ni}_{50,8}$, $e = 1,2$, $T_{\text{отж}} = 500^\circ\text{C}$; в – сплав $\text{Ti}_{50,0}\text{Ni}_{50,0}$, $e = 1,4$, $T_{\text{отж}} = 450^\circ\text{C}$; г – сплав $\text{Ti}_{50,0}\text{Ni}_{50,0}$, $e = 1,4$, $T_{\text{отж}} = 500^\circ\text{C}$

уменьшение максимальной остаточной деформации изгиба ввиду того, что образцы стремятся принять исходную форму. Можно отметить, что сплав $\text{Ti}_{49,2}\text{Ni}_{50,8}$ обладает большей величиной $\varepsilon_{\text{обр}}$ (рис. 2 а,б) по сравнению со сплавом $\text{Ti}_{50,0}\text{Ni}_{50,0}$ (рис. 2 в,г) при одной и той же температуре отжига.

Зависимости коэффициента восстановления от истинной деформации при прокатке с током для сплавов обоих составов приведены на рис. 3. Видно, что с увеличением e коэффициент K возрастает независимо от состава сплава. Однако характер этого возрастания различный: в сплаве $\text{Ti}_{49,2}\text{Ni}_{50,8}$ увеличение K близко к линейному (рис. 3 а,б), в сплаве

$\text{Ti}_{50,0}\text{Ni}_{50,0}$ при достижении $e \approx 0,8\text{--}1,0$ наблюдается насыщение (рис. 3 в,г).

Сплав, обогащенный никелем, демонстрирует большие значения коэффициента восстановления деформации (90–96%) (см. рис. 3 а,б), чем сплав эквиатомного состава (70–80%) (см. рис. 3 в,г). Заметное различие связано со структурными особенностями сплава $\text{Ti}_{49,2}\text{Ni}_{50,8}$, который является стареющим при температурах 450–500°C. Выделяющиеся при старении частицы Ti_3Ni_4 создают дополнительные напряжения в матрице, чем затрудняют процесс деформирования по механизму дислокационного скольжения (необратимый механизм) и увеличивают долю обратной деформации. При сравнении величин коэффициента восстановления деформации в образцах, отли-

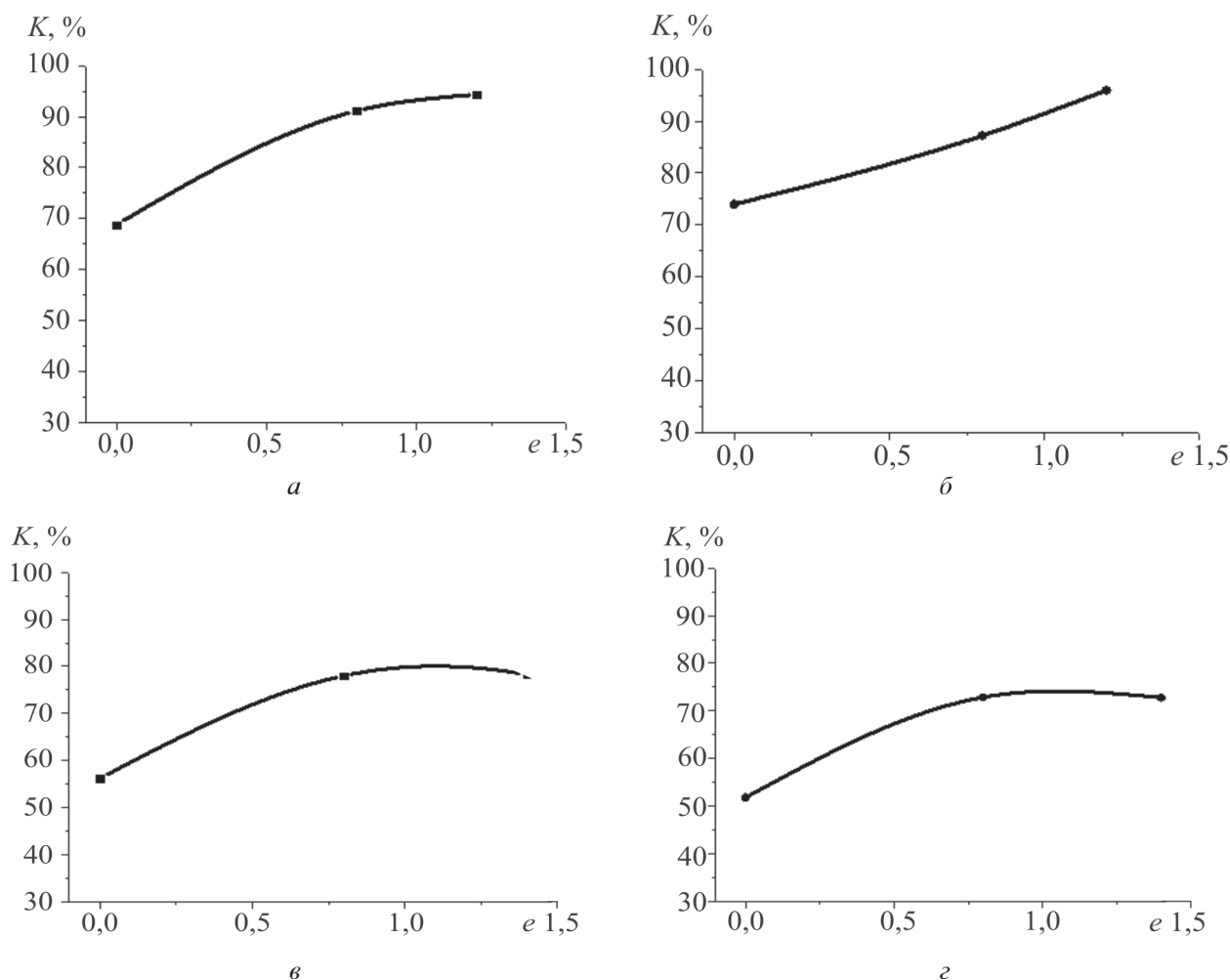


Рис. 3. Зависимости коэффициента восстановления деформации (K) от величины истинной деформации (e) при прокатке с током:

$a - \text{Ti}_{49,2}\text{Ni}_{50,8}, T_{\text{отж}} = 450^{\circ}\text{C}$; $б - \text{Ti}_{49,2}\text{Ni}_{50,8}, T_{\text{отж}} = 500^{\circ}\text{C}$; $в - \text{Ti}_{50,0}\text{Ni}_{50,0}, T_{\text{отж}} = 450^{\circ}\text{C}$; $г - \text{Ti}_{50,0}\text{Ni}_{50,0}, T_{\text{отж}} = 500^{\circ}\text{C}$

чающихся температурой отжига (450° или 500°C), не наблюдается значительных различий.

Рассмотрим структурные особенности полученных с помощью прокатки с током состояний. Прокатка с током и последующий отжиг способствует сильному измельчению зерен по сравнению с исходной недеформированной структурой. Так, при $e = 1,2$ и отжиге при $T = 500^{\circ}\text{C}$ в сплаве $\text{Ti}_{49,2}\text{Ni}_{50,8}$ образуется нанокристаллическая структура с размерами зерен $50\text{--}70\text{ нм}$ (рис. 4, а). Меньшая деформация (до $e = 0,8$) с тем же температурным режимом отжига приводит к появлению зерен большего размера ($150\text{--}200\text{ нм}$) (рис. 4, б). Вероятно, этот факт может объяснить меньшую долю восстановления при $e = 0,8$ по сравнению с $e = 1,2$ в отожженном сплаве $\text{Ti}_{49,2}\text{Ni}_{50,8}$ (см. рис. 3 а,б). Изменение температуры отжига не оказывает влияния на величины коэффициента восстановления деформации в этом сплаве.

Сплав $\text{Ti}_{50,0}\text{Ni}_{50,0}$ характеризуется мелкозернистой структурой как после прокатки с током и отжига при $T = 450^{\circ}\text{C}$ (80 нм), так и после $T = 500^{\circ}\text{C}$ ($120\text{--}150\text{ нм}$) (рис. 5 а,б). Как видно, такое увеличение размера зерна сказывается на коэффициенте восстановления деформации незначительно, заметно его повышение в пределах $5\text{--}10\%$ (рис. 2 в,г).

Рассмотрим проявление эффекта сверхупругости. Результаты исследования показали, что в сплаве $\text{Ti}_{50,0}\text{Ni}_{50,0}$ благодаря сильному измельчению структурных элементов возможно проявление сверхупругого поведения, которое не наблюдается при других условиях [5, 6]. В настоящей работе этот эффект был обнаружен только на образцах, прокатанных с током до $e = 3,6$ и отожженных при 450°C (рис. 6, а). Прогиб $0,8\text{ мм}$ полностью восстанавливался при снятии нагрузки, что соответствует величине обратимой деформации сверхупругого

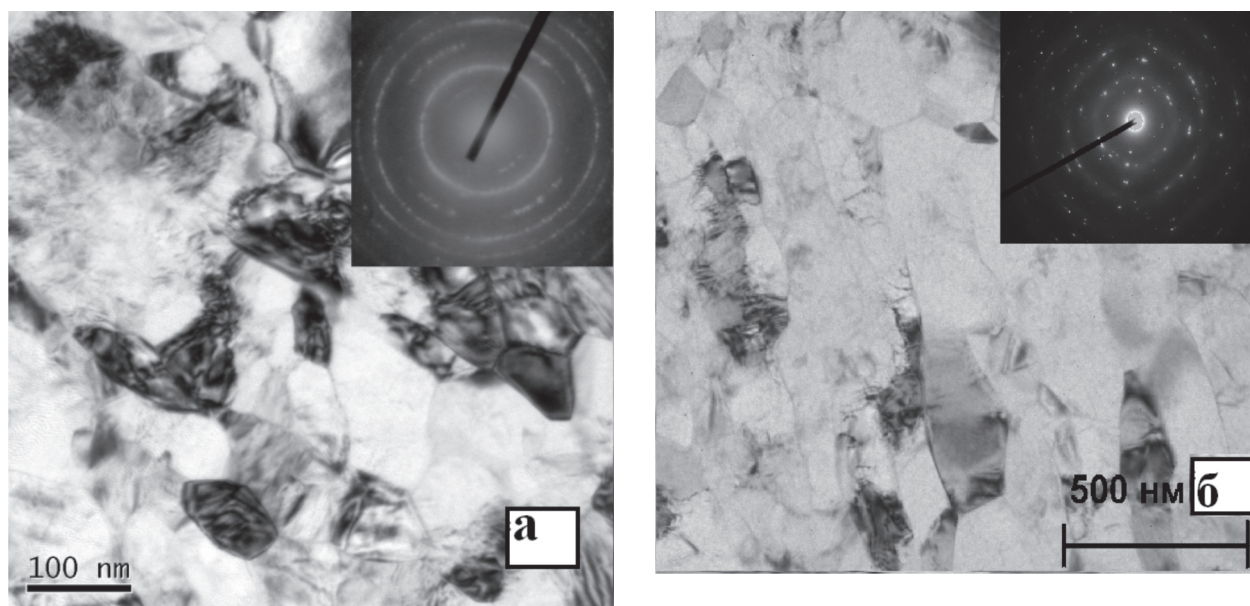


Рис. 4 Микроструктура сплава $\text{Ti}_{49,2}\text{Ni}_{50,8}$ после прокатки с током и отжига при 500°C :
 $a - e = 1,2$; $b - e = 0,8$; и соответствующие картины электронной микродифракции (в правом углу)

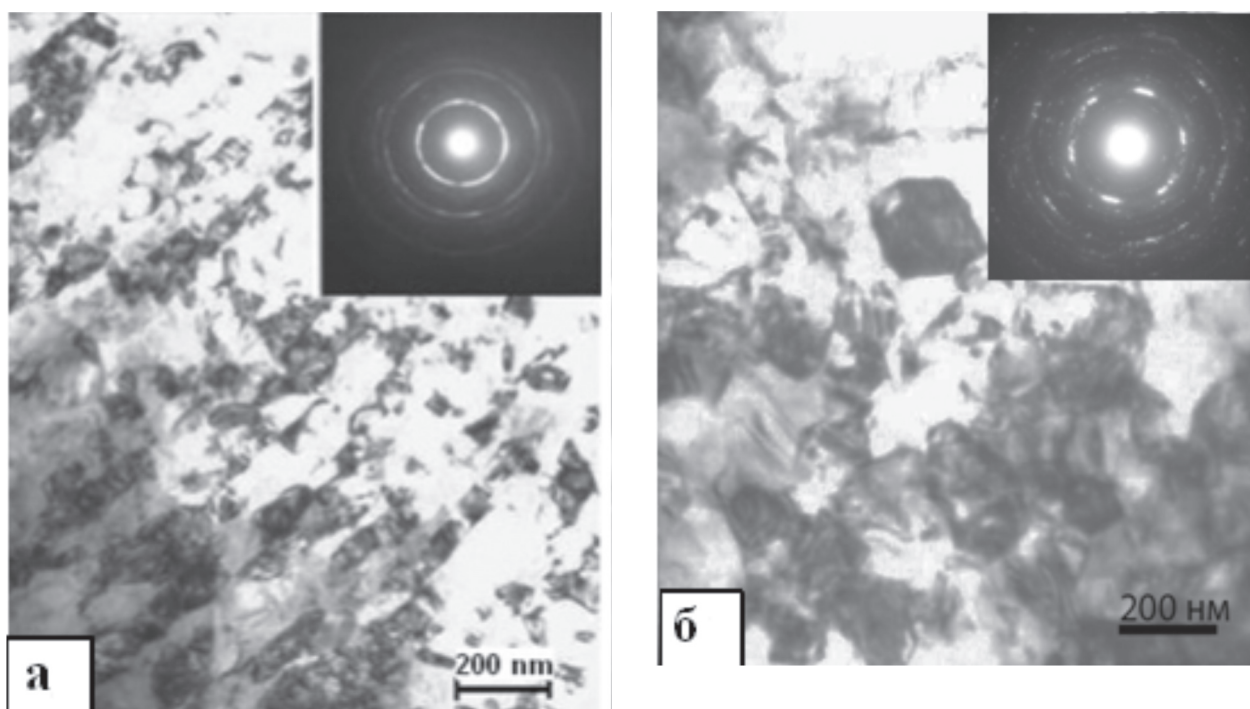


Рис. 5. Микроструктура сплава $\text{Ti}_{50,0}\text{Ni}_{50,0}$ после прокатки с током ($e = 1,4$) и отжига:
 $a - 450^\circ\text{C}$; $b - 500^\circ\text{C}$; и соответствующие картины электронной микродифракции (в правом углу)

возврата 1,5%. При дальнейшем нагружении эффект становится несовершенным (деформация восстанавливается не полностью, а при разгрузке наблюдается остаточный прогиб). Сверхупругое поведение наблюдалось в интервале температур $65\text{--}100^\circ\text{C}$. Во всех остальных

образцах сплава этого состава эффект сверхупругости обнаружен не был. Вероятно, этот факт может быть связан с тем, что в исследуемых образцах благодаря интенсивной прокатке с током до $e = 3,6$ величина дислокационного предела текучести оказалась больше, чем ве-

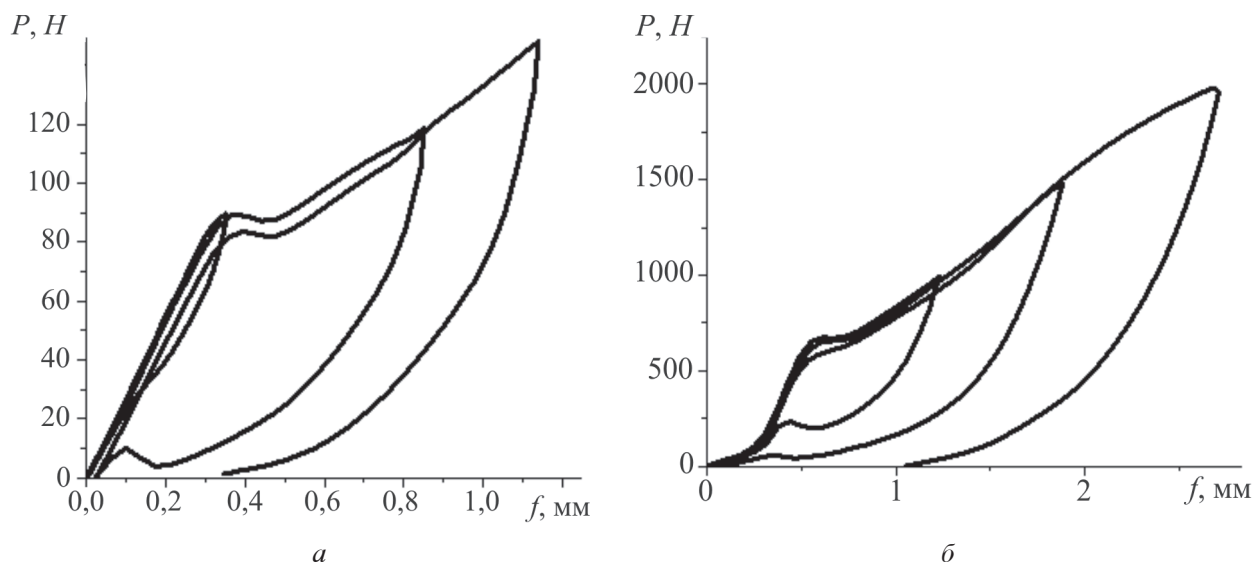


Рис. 6. Сверхупругое поведение образцов при нагружении и разгрузке предварительно прокатанных с током и последующим отжигом при 450°C:

a – сплав $\text{Ti}_{50,0}\text{Ni}_{50,0}$, $e = 3,6$ температура испытания $T = 85^\circ\text{C}$;

б – сплав $\text{Ti}_{49,2}\text{Ni}_{50,8}$; $e = 1,2$, температура испытания $T = 48^\circ\text{C}$

личина напряжения, необходимого для инициирования прямого мартенситного перехода. В этом случае при увеличении напряжения деформирование за счет обратимого фазового перехода оказывается предпочтительнее деформирования за счет дислокационного течения, вследствие чего при разгрузке наблюдается сверхупругий возврат.

В сплаве $\text{Ti}_{49,2}\text{Ni}_{50,8}$ явление сверхупругости обнаружено во всех исследуемых образцах. Величина обратимой деформации сверхупругого возврата достигала 9% (соответствующий прогиб $\approx 1,8$ мм) в образце после прокатки с током до $e = 1,2$ и отжига при 450°C (рис. 6, б). Сверхупругость проявлялась во всех исследуемых образцах в интервале температур $A_k - A_k + 20^\circ\text{C}$. При дальнейшем повышении температуры наблюдаемый эффект сверхупругого поведения становился несовершенным.

Заключение

Проведенное исследование показало, что прокатка с одновременным воздействием импульсного тока является эффективным способом управления структурой сплавов с памятью формы на основе TiNi. Так, прокатка с током до $e > 1$ и последующий отжиг при температуре 450–500°C приводят к формированию в этих сплавах наноструктуры с размерами зерен 60–120 нм. В свою очередь, существенное измельчение структурных элементов по-

зволяет повысить коэффициент восстановления деформации сплавов на основе TiNi по сравнению с исходным недеформированным состоянием до 90–96% в сплаве, обогащенном никелем, и до 75–80% – в сплаве эквипотенциального состава. При этом наиболее значимым результатом является обнаружение в сплаве $\text{Ti}_{50,0}\text{Ni}_{50,0}$ эффекта сверхупругого поведения после предварительной прокатки с током до $e = 3,6$ и отжига при $T = 450^\circ\text{C}$.

Список литературы

1. Prokoshkin S.D., Brailovski V., Khmelevskaya I.Yu., Inaekyan K.E., Demers V., Dobatkin S.V., Tatyannin E.V. Structure and Properties of severely cold-rolled and annealed Ti-Ni shape memory alloys // *Mater. Sci. Eng.* 2008. Vol. 481–482. P. 114–118.
2. Tsuchiya K., Inuzuka M., Tomus D., Hosokawa A. Martensitic transformation in nanostructured TiNi shape memory alloy formed via severe plastic deformation // *Mater. Sci. Eng.* 2006. Vol. 438–440. P. 643–648.
3. Stolyarov V. Nanostructured Shape Memory TiNi Alloy Processed by Severe Electroplastic Deformation // *Materials Science Forum*. 2008. Vol. 584–586. P. 507–512.
4. Potapova A.A., Stolyarov V.V. Deformability and structural features of shape memory TiNi alloys processed by rolling with current // *Mater. Sci. Eng.* 2013. Vol. 579. P. 114–117.

5. Гюнтер В.Э. и др. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. – Томск: МИЦ, 2006. – 296 с.
6. Ооцука К. и др. Сплавы с эффектом памяти формы / Пер. с япон. – М: Металлургия, 1990. – 224 с.

Материал поступил в редакцию 13.01.14

**ПОТАПОВА
Анна Александровна**

E-mail: ls3216@yandex.ru
Тел.: (926) 108-06-34

Научный сотрудник лаборатории комплексных физико-механических исследований ИМАШ РАН, аспирант ФГБОУ ВПО МГИУ. Сфера научных интересов: физическое материаловедение, сплавы с памятью формы, объемное наноструктурирование сплавов. Автор 15 научных работ.

**СТОЛЯРОВ
Владимир
Владимирович**

E-mail: vlstol@mail.ru
Тел.: (495) 623-42-37

Доктор технических наук, профессор. Главный научный сотрудник ИМАШ РАН. Сфера научных интересов: физическое материаловедение, наноструктурные материалы. Автор более 300 научных работ.