

УДК 539.4:669.3

## ОБЪЕМНЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ СПЛАВЫ С ЭФФЕКТАМИ ПАМЯТИ ФОРМЫ И СВЕРХУПРУГОСТИ

*А.И. Лотков**Институт физики прочности и материаловедения СО РАН**г. Томск, Россия*

*In the given paper the short review of works on reception by methods of severe plastic deformation of preparations with ultrafine-grained structure from nickelid titanium based alloys with shape memory effects and superelasticity and to research of their functional properties is given.*

Хорошо известно, что при напряжениях больших предела упругости после снятия нагрузки изделия из обычных металлов и сплавов не воспроизводит первоначальные размеры и форму. В 1962 году были открыты сплавы никелида титана, обладающие так называемым «эффектом памяти формы». Образцы, приготовленные из этих сплавов после пластической деформации восстанавливают свою первоначальную геометрическую форму в результате нагрева («эффект памяти формы») или непосредственно после снятия нагрузки (сверхупругость). Механизмом, определяющим свойства «памяти формы», является кристаллографическое обратимое термоупругое мартенситное превращение открытое Г.В. Курдюмовым и Л.Г. Хандросом [1]. В настоящее время известно большое число сплавов с обратимым мартенситным превращением, обладающих свойствами «памяти формы»: Ni–Al, Ni–Co, Ni–Ti; Ti–Nb; Fe–Ni; Cu–Al, Cu–Al–Ni, In–Ti и др.

В группе сплавов с памятью формы сплавы на основе никелида титана обладают уникальным набором свойств, которые выделяют эти сплавы из всех известных сплавов с памятью формы: они имеют максимальную величину обратимой неупругой деформации и способны генерировать большие реактивные напряжения, обладают при этом высокой коррозионной стойкостью, износостойкостью, пластичностью и высокой биомеханической совместимостью с костными и мягкими тканями живого организма [2, 3]. Подобное сочетание свойств обеспечило их широкое техническое и медицинское применение [3–5]. С расши-

рением сфер использования этих интеллектуальных материалов в изделиях космической техники, медицины, микро- и нано-электромеханических систем и возрастающей потребностью к уменьшению материалоемкости и миниатюризации изделий возникла необходимость в значительном повышении их пределов текучести и прочности при сохранении высокой пластичности и функциональных характеристик.

Анализ имеющихся результатов исследований сплавов на основе никелида титана показал, что ресурс повышения их физико-механических свойств традиционными методами легирования и термомеханических обработок в значительной степени исчерпан. Это является объективной причиной повышенного интереса к разработке новых высокопроизводительных и экономичных технологических методов получения этих материалов с ультрамелкозернистой и нано-структурой.

Исследования возможностей различных технологий получения ультрамелкозернистых сплавов на основе никелида титана ведутся в большинстве промышленно-развитых стран мира (Германия [6], США [7], Япония [8], Австрия [9], Китай [10] и др.). Нанокристаллические сплавы на основе никелида титана в виде тонких (0,1–0,3 мм) дисков малого диаметра (до 20 мм) получены кручением под высоким давлением [11], в виде тонких лент (до 0,1 мм) — рекристаллизацией из аморфного состояния, достигнутого сверхбыстрой закалкой из расплава [12].

Формирование ультрамелкозернистой и нано-структуры в металлических материалах мето-

дами интенсивной пластической деформации (ИПД) сопровождается не только уменьшением размеров элементов зеренно-субзеренной структуры и увеличением степени неравновесности их границ, но и протеканием не менее значимых изменений в объеме зерен: увеличением плотности дефектов (вакансий, дислокаций), возникновением упругих деформаций вблизи границ зерен и появлением в зернах больших внутренних напряжений. Эти изменения могут оказать (и оказывают) влияние на мартенситные превращения, эффекты памяти формы и сверхэластичности, на механические свойства [13].

Получение полуфабрикатов для изготовления изделий из никелида титана, как правило, ведут при высоких температурах ( $T_{\text{деф.}} > 0,5T_{\text{пл.}}$ ). Однако при «горячем» деформировании сплавов на основе TiNi значительного измельчения зеренной структуры и, следовательно, упрочнения сплавов не происходит [14]. Эффективное измельчение микроструктуры сплавов под действием ИПД наблюдается при «теплом» деформировании ( $T_{\text{деф.}} < 0,5T_{\text{пл.}}$ ).

В течение последних лет исследования влияния ИПД на термоупругие МП, механические и функциональные свойства сплавов на основе TiNi являются одним из приоритетных направлений работы лаборатории материаловедения сплавов с памятью формы ИФПМ СО РАН. В рамках совместных проектов с ИФПМ при УГАТУ (г. Уфа), СФТИ им. В.Д. Кузнецова (г. Томск), ИФМ УрО РАН выполнен цикл исследований МП, механических свойств, ЭПФ и сверхэластичности в СМК двойных сплавах на основе TiNi (50,2 и 50,6 ат. % Ni), полученных РКУ-прессованием при 723 К с величиной накапливаемой истинной деформации от 0,8 (один проход) до 6,4 (8 проходов) при угле между каналами 110° [15–18]. Показано, что формирование СМК структуры в сплаве с 50,2 ат. % Ni приводит к смене последовательности МП при охлаждении сплавов от  $B2 \rightarrow B19'$  (в крупнозернистом состоянии) до  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$  причем температура начала формирования R фазы повышается не более чем на 5 градусов, а температура МП  $R \rightarrow B19'$  понижается на 15–20 градусов при увеличении накапливаемой деформации до 6,4. При этом последовательность обратного МП не меняется ( $B19' \rightarrow B2$ ). В результате последующих отжигов при 523–773 К наблюдали повышение температур МП, но последовательность МП оставалась по-прежнему  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ . Формирование СМК структуры в образцах сплава  $Ti_{49,8}Ni_{50,2}$  (ат. %) способствует снижению уровня остаточной пластической деформации после формовосстанов-

ления образцов при реализации однократного ЭПФ. В образцах сплава с 50,6 ат. % Ni наблюдали увеличение эффекта сверхэластичности от 6 до 9 % и на 15–20 градусов ширины температурного интервала его проявления при переходе от крупнозернистого состояния к СМК структуре, полученной после 8 проходов РКУ-прессования. Выполнены исследования [16–18] закономерностей формирования деформационного мартенсита — фазы  $B19'$  в крупнозернистом и СМК состояниях сплава  $Ti_{49,8}Ni_{50,6}$  (ат. %). Исследования проведены in situ методом оптической металлографии. Впервые показано, что закономерности формирования деформационного мартенсита при увеличении деформации в процессах растяжения крупнозернистых и СМК образцов существенно отличаются. В крупнозернистых состояниях сплава образуются зоны локализации превращения  $B2 \rightarrow B19'$ , разделяющие объем образцов на фрагменты размером 200–250 мкм, центральные области которых сохраняют структуру исходной  $B2$  фазы. При увеличении деформации превращение в мартенситную фазу  $B19'$  развивается сначала по приграничным областям этих фрагментов и затем завершается в их центральных областях при напряжениях, близких к пределу текучести сплава. В образцах с СМК структурой уже на начальных стадиях изотермического растяжения фронт деформационного мартенситного превращения зарождается у одного из захватов образца в виде макрополосы, пересекающей все сечение образца под углом 60° к оси растяжения, а затем осуществляется его периодическое продвижение вдоль образца на расстояние до 400 мкм за каждый акт продвижения. Каждому акту продвижения макрополосы предшествует формирование более узких (20–30 мкм) и коротких (< 500 мкм) мезополос локализации превращения. При этом напряжения, необходимые для развития деформационного МП на всех стадиях деформирования, в образцах с СМК структурой в 1,8–2 раза выше, чем в крупнозернистых образцах сплава  $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$  (ат. %).

Методом РКУ-прессования при 723 К с углом между каналами 110° не удалось достигнуть наноструктурного состояния в исследуемых сплавах. Только последующая холодная прокатка [19, 20] СМК образцов позволила получить в них наноструктуру, но в этом состоянии в 90 % объема образцов наблюдалась стабилизация  $B2$  фазы даже при охлаждении до 140 К (при  $T < 260$  К сплав  $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$  имел монофазную  $B19'$  структуру в СМК состоянии). Прокатанные сплавы были малодеформируемы и хрупко разрушались при величине деформации около 5 %.

Совместно с белорусскими исследователями под руководством Копылова В.И. (ФТИ НАН Беларуси) проведены исследования закономерностей формирования УМЗ структуры в процессе «жесткого» (угол между каналами  $90^\circ$ ) РКУ-прессования образцов сплава  $Ti_{50}Ni_{47,3}Fe_{2,7}$  (ат. %) при 723 К [21–23]. В крупнозернистом состоянии сплав  $Ti(Ni, Fe)$  испытывают последовательность  $MPB2 \rightarrow R \rightarrow B19'$  (R фаза появляется при  $T < 278$  К, а фаза  $B19'$  — при  $T < 213$  К). При этом  $MP R \rightarrow B19'$  не завершается даже при охлаждении до 77 К. Установлено, что уже после первого прохода РКУ-прессования (истинная деформация 0,88) наблюдается интенсивная мезофрагментация структуры сплава полосами локализации деформации, причем как в мезообъемах, ограниченных этими полосами, так и внутри мезополос формируется СМК микроструктура со средним размером зерен — субзерен около 300 нм. Но внутри мезофрагментов встречаются и зерна мелкокристаллической фракции размером до 1–1,5 мкм. После второго и третьего проходов в мезополосах локализации деформации возникает более тонкая фрагментация микроструктуры, и появляется наноструктурная фракция с размером зерен 50–100 нм. При этом последовательность МП не меняется ( $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ ), температура МП  $B2 \rightarrow R$  остается практически постоянной, а температура начала МП  $R \rightarrow B19'$  понижается на 15–20 градусов, что приводит к заметному уменьшению объемной доли мартенситной фазы  $B19'$ , образующейся при охлаждении до 77 К. Изучены ЭПФ и сверхэластичность в полученных образцах с ультрамелкозернистой структурой. Показано, что после одного прохода РКУ-прессования величина ЭПФ превышает кристаллографический ресурс неупругой деформации и достигает 14,5 %, а полнота формовосстановления составляет 98,5 %.

В ИФПМ СО РАН проводятся исследования закономерностей формирования УМЗ структуры в сплавах на основе  $TiNi$  методом теплового абс-прессования [24–27]. В качестве модельного выбран сплав  $Ti_{49,8}Ni_{50,2}$  (ат. %), который при  $T < 310$  К находится в мартенситном состоянии (структура  $B19'$ ). Исследовано влияние больших пластических деформаций (суммарная величина истинной деформации на конечном этапе достигала 7,7) при абс-прессовании в интервалах температур от 873 К до 573 К на микроструктуру, фазовый состав и мартенситные превращения. Показано, что при понижении температуры деформирования наблюдается последовательный переход от крупнозернистой к мелкозернистой структуре образцов с последующим формированием на конечном этапе смешанной УМЗ микроструктуры (СМК + нанофракция), как

и в сплаве  $Ti_{50}Ni_{47,3}Fe_{2,7}$  (ат. %) после РКУ-прессования при 723 К. В процессе абс-прессования наблюдается интенсивная фрагментация микроструктуры образцов, обусловленная развитием систем полос локализации деформации, внутри которых локализована основная объемная доля нанозерен. Установлено, что формирование УМЗ структуры приводит к изменению фазового состава образцов при 300 К (от монофазного  $B19'$  в крупнозернистых образцах к трехфазной структуре  $B2 + B19' + R$  после прессования при  $T < 673$  К), что обусловлено изменением последовательности и температур МП.

Сплавы с избытком никеля существенно менее пластичны, чем сплавы непосредственно вблизи эквиатомного состава. Предварительные исследования показали, что при горячей (973–1073 К) осадке с деформацией более 10 % происходит нарушение сплошности образцов сплава  $Ti_{49,2}Ni_{50,8}$  (ат. %) в результате развития макро и микро трещин. Поэтому для накопления больших пластических деформаций в заготовках сплава  $Ti_{49,2}Ni_{50,8}$  (ат. %) был выбран комбинированный термодеформационный режим, включающий горячее прессование при 973–1073 К и последующую теплую прокатку в ручьевых вальцах при 723 и 623 К с малыми деформациями ( $e = 0,02–0,03$ ) в каждом цикле обжатия. Каждый цикл многопроходной прокатки включал подогрев в течение 3 минут до температуры деформирования и два прохода образца через канал одного и того же сечения. Это позволило получить стержни хорошего качества размерами (6x6) мм<sup>2</sup> и (8x8) мм<sup>2</sup> длиной до 150 мм с накоплением деформации  $e$  до 2,3 и 1,8 соответственно с УМЗ структурой и хорошими функциональными характеристиками.

### Заключение

Специфика подхода к достижению УМЗ структуры в объемных заготовках сплавов на основе никелида титана обусловлена методами, позволяющими достигнуть больших пластических деформаций при наличии гиростатической компоненты давления. Это, прежде всего метод РКУП, разработанный в ФТИ НАНБ, позволяющий накапливать большие деформации без разрушения заготовки. Это также методы широко распространенные в промышленной металлообработке — ковка с переменной осью деформации (абс-прессование), а также прокатка в ручьевых вальцах. Использование этих методов с регламентированными режимами термомеханической обработки позволяет получать объемные наноструктурированные сплавы с эффектами памяти формы и сверхэластичности с высокими показателями прочности, в 1,5–2 раза превышающие показатели крупнозернистых образцов.

## Список использованных источников

1. Курдюмов, Г.В. О термоупругом равновесии при мартенситных превращениях / Г.В. Курдюмов, Л.Г. Хандрос // ДАН СССР. — 1949. — Т. 66. — № 2. — С. 211–214.
2. Хачин, В.Н. Никелид титана, структура и свойства / В.Н. Хачин, В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев. — М.: Наука, 1992. — 161 с.
3. Пушин, В.Г. Предпереходные явления и мартенситные превращения / В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев, В.Н. Хачин. — Екатеринбург: УрО РАН, 1998. — 368 с.
4. Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч.1. Структура, фазовые превращения и свойства / В.Г. Пушин [и др.]. — Екатеринбург: Изд-во Уро РАН, 2006. — 440 с.
5. Журавлев, В.Н. Сплавы с термомеханической памятью и их применение в медицине / В.Н. Журавлев, В.Г. Пушин. — Екатеринбург: УрО РАН, 2000. — 151 с.
6. Atli, K.C., Karaman, I., Noebe e.a. Shape Memory Characteristics of Ti49.5Ni25Pd25Sc0.5 High Temperature Shape Memory Alloy after Severe Plastic Deformation // Acta Materialia. — 2011. — Vol. 59. — P. 4747–4760.
7. Waitz T., Kazykhanov V., Karnthaler H.P. Martensitic phase transformations in nanocrystalline NiTi studied by TEM // Acta Materialia — 2004. Vol. 52. — P. 137–147.
8. Tsuchiya K., Inuzuka M., Tomus D. e.a. Martensitic transformation in nanostructured TiNi shape memory alloy formed via severe plastic deformation // Materials Science and Engineering. — 2006A. — Vol. 438–440. — P. 643–648.
9. Frenzel J., Burow J.A., Payton E.J. e.a. Improvement of NiTi Shape Memory Actuator Performance Through Ultra-Fine Grained and Nanocrystalline Microstructures // Adv. Eng. Mater. — 2011.
10. Li Z., Cheng X. Deformation temperature and postdeformation annealing effects on severely deformed TiNi alloy by equal channel angular extrusion // Journal of University of Science and Technology Beijing. — 2007. — Vol. 14. — N. 6. — P. 533–537.
11. Valiev R.Z., Pushin V.G. Bulk nanostructured metallic materials: production, structure, properties, and functioning // the Physics of Metals and Metallography. — 2002. — Vol. 94. — Suppl. 1. — P. S1–S3.
12. Pushin V.G., Korolev A.V., Kourov N.I. e.a. SPD-induced nanocrystallization of shape memory NiMnGa-based and NiTi-based alloys quenched from liquid state // Mater. Sci. 2 Forum. — 2006. — Vol. 503–504. — P. 454–550.
13. Валиев, Р.З. Объемные наноструктурные металлические материалы / Р.З. Валиев, И.В. Александров. — М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. — 389 с.
14. Aboutaleb M., Morakabatia M., Kheirandisha Sh. e.a. Hot tensile properties and microstructural evolution of as cast NiTi and NiTiCu shape memory alloys // Materials & Design 2011V. 32, N. 1. P. 406–413.
15. Grishkov I. V., Lotkov A., Kudinova E, Valiev R. Proc. X APAM Topical Seminar and III Conf. “Materials of Siberia. Nanoscience and Nanotechnology”. 2003. June. Novosibirsk. Novosibirsk: IC SB RAS. 2003. P.107–108.
16. Физическая мезомеханика / Дударев Е.Ф. [и др.] // Спецвыпуск. — Часть 1. — 2004. — Т. 7. — С. 127–130.
17. Эволюция структуры и свойства металлических материалов / Потекаев А.И. [и др.] ; под общ. ред. А.И. Потекаева. — Томск: Изд-во НТЛ, 2007. — 444 с.
18. ФММ / Пушин В.Г. [и др.] // Т. 107. — Вып. 3. — 2009. — С. 316–330.
19. Физическая мезомеханика / Гришков В.Н., [и др.] . — 2004. — Спец. вып. — Ч. 2. — С. 26–29.
20. Изв. вузов. Физика. А.Б. Скоырский [и др.] // 2009. — Т. 52. — № 5. — С. 72–77.
21. Перспективные материалы / А.И. Лотков [и др.]. — 2007. — Спец. вып. Сентябрь. — Т. 2. — С. 396–398.
22. Сверхэластичность в сплаве Ti (Ni, Fe) с субмикроструктурной структурой, полученной РКУ-прессованием / А.И. Лотков [и др.] // Многофункциональные материалы в современной технике, микро- и наноэлектронике : сб. материалов. — Минск: ФТИ НАН Беларуси. — 2008. — С. 147–152.
23. Физическая мезомеханика / А.И. Лотков, [и др.]. — 2007. — Т. 10. — № 3. — С. 67–79.
24. Физическая мезомеханика / В.Н. Гришков [и др.]. — 2006. — Т. 9. — Спецвыпуск. — С. 95–98.
25. Вопросы материаловедения / А.И. Лотков [и др.]. — 2008. — № 1 (53). — С. 161–165.
26. Электронная микроскопия и прочность кристаллов / А.И. Лотков [и др.]. — 2009. — Вып. 16. — С. 154–163.
27. Перспективные материалы / А.И. Лотков [и др.]. — 2011. — № 3. — С. 98–107.