

# ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ И ВНЕШНЕЙ НАГРУЗКИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И ЭФФЕКТЫ ПАМЯТИ ФОРМЫ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА

В. Э. Гюнтер, Т. Ю. Малеткина, А. А. Клопотов

Российский медико-инженерный центр, 634034 Томск

Исследовано влияние пластической деформации и внешней нагрузки на характеристики эффектов памяти формы в сплавах на основе никелида титана вблизи эквиватомного состава. Установлена немонотонная зависимость характеристических температур мартенситных превращений от степени деформации. Дано объяснение этому явлению в соответствии со стадиями развития пластической деформации. Определены оптимальные условия нагружения и деформирования для получения максимальных значений обратимой деформации.

Сплавы на основе никелида титана, проявляющие эффект памяти формы и другие необычные физико-механические свойства, весьма чувствительны к изменению внутренней структуры материала. Предварительная термомеханическая обработка позволяет направленно изменять параметры эффекта памяти формы и физико-механические свойства сплавов. Хотя в литературе этому вопросу уделено большое внимание [1–6], но комплексного исследования влияния внешних напряжений, температуры и воздействия этих напряжений и деформации на параметры эффекта памяти формы и характеристические температуры мартенситных превращений (МП) в сплавах на основе никелида титана не проводилось. Данная работа посвящена изучению этой проблемы.

**1. Материалы и методика эксперимента.** Исследованные сплавы выплавлены в электродуговой печи из иодидного титана и никеля марки НО. Составы сплавов соответствуют сплавам марки ТН-10 и ТН-20 [7]. Из слитков получали проволоку диаметром 1,5 мм горячей протяжкой через фильеры. После химической обработки травлением образцы были выдержаны в вакууме ( $10^{-5}$  Па) при температуре 1080 К в течение 1 ч и охлаждены с печью. Температуры МП были определены в соответствии с изменением температурной зависимости электросопротивления и данных рентгеноструктурного анализа. Кривые электросопротивления измеряли стандартным потенциометрическим четырехточечным методом. Рентгеноструктурные исследования проведены на ДРОН-2. Изучение параметров эффектов памяти формы осуществляли измерением макродеформации в условиях растяжения под нагрузкой на установке типа «Инстрон» в цикле нагружение — охлаждение — нагрев. Проволочные образцы сплава длиной 60 мм и диаметром 1 мм нагружали при различных температурах: 77, 223, 323, 373, 423 и 473 К. Величины внешней нагрузки соответствовали напряжениям 40, 120 и 230 МПа. Влияние предварительной деформации на эффекты памяти формы изучали и после прокатки образцов длиной 60 мм с квадратным сечением 1  $\text{мм}^2$ . Прокатку проводили при комнатной температуре в одном направлении и со средним обжатием за один проход 4–6 %.

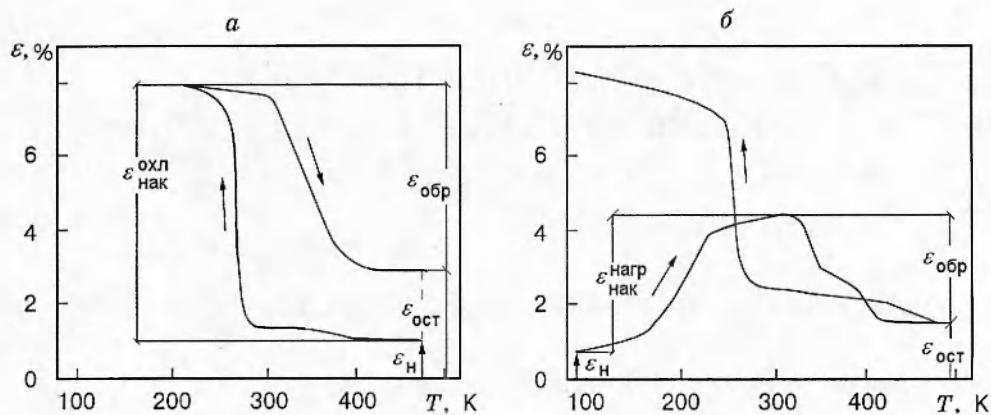


Рис. 1

**2. Кристаллическая структура и МП в изучаемых сплавах.** Сплавы в высокотемпературной области находятся в однофазном состоянии — фаза TiNi со структурой B2. Присутствие незначительной доли фазы  $Ti_2Ni$  в виде мелкодисперсных выделений не оказывает значительного влияния на характеристики эффекта памяти формы. При понижении температуры от 473 К в сплавах ТН-20 имеет место мартенситное превращение  $B2 \leftrightarrow B19'$  с температурой начала мартенситного превращения  $M_h \approx 300 \div 335$  К. Здесь B2 — ОЦК-структура, упорядоченная по типу CsCl,  $B19'$  — ромбический мартенсит с дополнительным малым моноклинным искажением [1]. В сплаве ТН-10 превращение идет в две стадии:  $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$  ( $R$ -фаза ромбоэдрическая). Температура начала фазового превращения  $B2 \leftrightarrow R$   $T_R \approx 290$  К, температура начала мартенситного превращения  $R \leftrightarrow B19'$   $M_h = 265$  К.

**3. Эффект памяти формы в недеформированных образцах.** Эффект памяти формы проявляется на температурной зависимости изменения деформации образцов  $\varepsilon(T)$  сплава ТН-10 при постоянно приложенных внешних нагрузках (рис. 1, а, б, стрелками показано направление изменения температуры). Эффект памяти формы в сплавах на основе никелида титана есть результат неупругости при прямом и обратном мартенситных превращениях ( $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$ ) под нагрузкой [1, 2].

Основные характеристики эффекта памяти формы, исследуемые в работе, представлены на рис. 1, а, б, где  $\varepsilon_n$  — деформация нагружения,  $\varepsilon_{обр}$  — обратимая деформация при нагреве под нагрузкой,  $\varepsilon_{ост}$  — остаточная деформация после восстановления формы при нагреве,  $\varepsilon_{нак}^{охл}$  — накопленная деформация при охлаждении,  $\varepsilon_{нак}^{нагр}$  — накопленная деформация при нагреве образца после нагружения в мартенситном состоянии,  $\varepsilon_{общ}$  — общая накопленная деформация. Между приведенными параметрами существуют следующие соотношения:  $\varepsilon_{общ} = \varepsilon_{нак}^{охл} + \varepsilon_n = \varepsilon_{обр} + \varepsilon_{ост}$ .

**4. Влияние внешней нагрузки на эффекты памяти формы.** На рис. 2, а представлена зависимость напряжений, развиваемых заневоленным образом сплава ТН-10 при его стремлении восстановить исходную форму, от температуры в процессе нагрева из низкотемпературной области после деформации его на 6 % при температуре 77 К (ниже интервала температур МП). Как показано в [8], полученная кривая совпадает с температурной зависимостью напряжения мартенситного сдвига и предела текучести. Предел текуче-

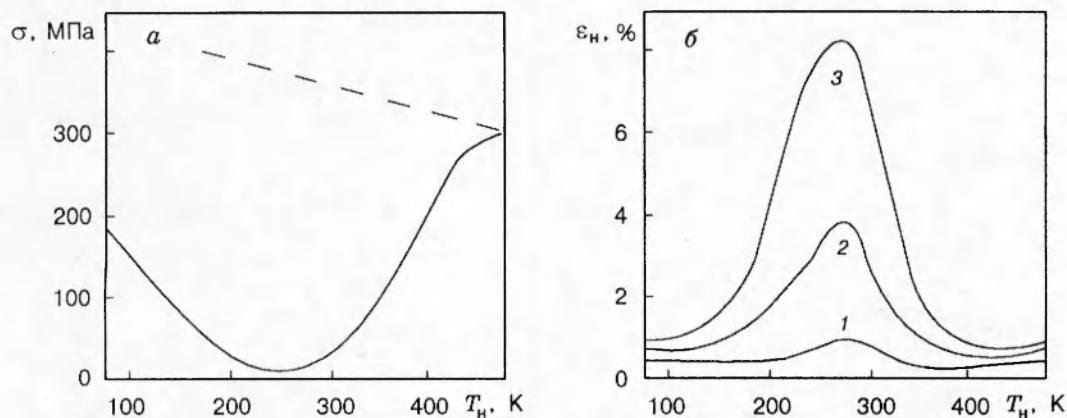


Рис. 2

сти в сплавах с термоупругими МП показан штриховой линией на рис. 2, а; напряжение мартенситного сдвига соответствует уровню напряжения, необходимого для образования и переориентации кристаллов мартенситной фазы [1]. Штриховая линия — это действительное сопротивление пластическому сдвигу, определяемое экстраполяцией от высоких температур к низким. Область минимума на зависимости  $\sigma(\varepsilon)$  отвечает области начала мартенситного превращения  $M_h$ , т. е. приблизительно температуре образования мартенситной фазы без приложения нагрузки. Область максимума приходится на температуру  $M_d$ , при которой возможно возникновение мартенсита под действием напряжения.

На рис. 2, б представлены зависимости деформации  $\varepsilon_h$ , накопленной в момент приложения нагрузки, от температуры нагружения (кривые 1–3 соответствуют напряжению 40, 120, 230 МПа). Анализ зависимостей, представленных на рис. 2, позволил выявить следующие закономерности. Наиболее высокие значения  $\varepsilon_h$  независимо от напряжения наблюдаются в температурном интервале, отвечающем минимальным значениям напряжения мартенситного сдвига, т. е. в области двухфазности сплава. Деформация  $\varepsilon_h$  в этом температурном интервале определяется монодоменизацией мартенсита R-фазы и процессами доперевращения и переориентации кристаллов фазы B19' в соответствии с направлением приложенного напряжения [9]. Слабое накопление деформации  $\varepsilon_h$ , как видно из рис. 2, при нагружении в аустенитном и мартенситном состояниях связано с высоким уровнем внутренних напряжений сплавов в данном состоянии. В сплавах, охлажденных до низких температур (ниже  $M_k$ ), образование мартенсита уже завершено, и накопление деформации при нагружении идет за счет переориентации и передвойникования мартенсита. Образование деформационного мартенсита при нагружении в высокотемпературном состоянии ниже  $M_d$  требует напряжения, соответствующего напряжению мартенситного сдвига. Увеличение температуры ведет к возрастанию деформации нагружения  $\varepsilon_h$ , при этом происходит расширение температурного интервала, где  $\varepsilon_h$  принимает высокие значения. Все это согласуется с температурной зависимостью напряжения мартенситного сдвига и предела текучести.

На основе анализа кривых рис. 1 для сплава ТН-10 получены зависимости общей деформации  $\varepsilon_{общ}$ , накопленной в процессе охлаждения через интервал мартенситных превращений  $\varepsilon_{нак}^{охл}$ , ее составляющих от внешней нагрузки (рис. 3, кривые 1–3 соответствуют

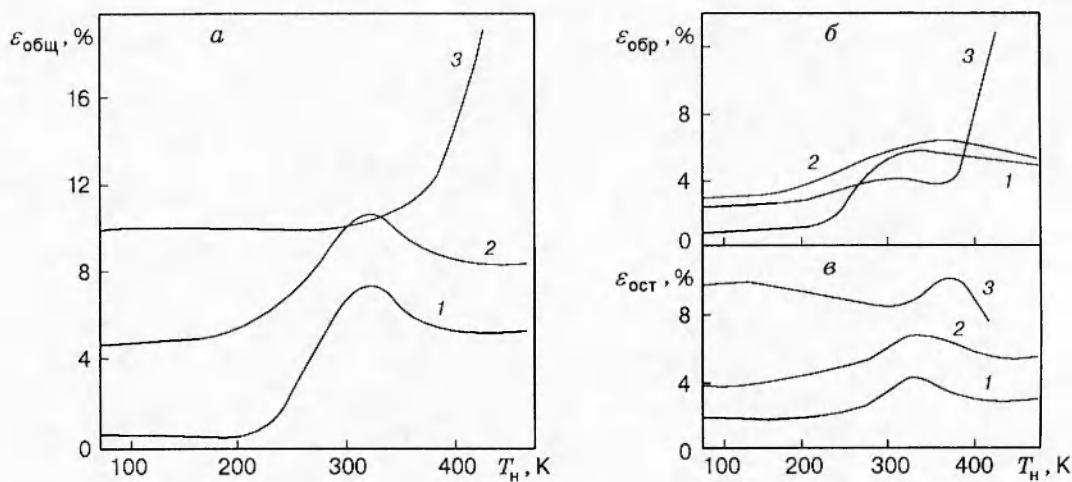


Рис. 3

напряжению 40, 120, 230 МПа). Как видно из рис. 3, а, рост нагрузки ведет к увеличению накопления деформации. Следует отметить, что наиболее сильно это влияние имеет место при нагружении сплава в мартенситном состоянии. Когда нагрузку прикладывают в аустенитном состоянии, то для достижения заметного увеличения накопления деформации требуется приложить более значительное напряжение, чем в мартенситном состоянии. Кроме того, при приложенных напряжениях 40 и 120 МПа в температурном интервале предпереходных состояний ( $\sim 300 \div 400$  К) наблюдается некоторое увеличение общей деформации (рис. 3, а).

Возврат деформации  $\varepsilon_{обр}$  при увеличении температуры образца до 474 К (это явление называют эффектом памяти формы [1, 2]) в зависимости от температуры нагрузки  $T_n$  иллюстрирует рис. 3, б. На основе полученных результатов можно утверждать, что нагружение образцов сплава в двухфазном и аустенитном состояниях дает более высокую обратимую деформацию по сравнению с нагружением сплава в мартенситном состоянии. Этот вывод имеет большое практическое значение, так как позволяет прогнозировать области эффективного деформирования сплавов.

В случае деформации сплавов малой внешней нагрузкой (с напряжением, не превышающим 120 МПа) наблюдается улучшение способности материала восстанавливать исходную форму с низким уровнем остаточной деформации [1, 4]. С другой стороны, наблюдается понижение обратимой деформации при нагреве под нагрузкой (при напряжении 230 МПа, рис. 3, б). Все это позволяет говорить о подавлении обратимой деформации в результате вклада пластической деформации в интервале температур МП. Резкое увеличение обратимой деформации в случае, когда сплав нагружают в аустенитном состоянии и при этомложенная нагрузка превышает критическое значение, связано, по-видимому, с эффективным перераспределением внутренних микронапряжений, ориентирующих мартенситные кристаллы с максимальным сдвигом.

Анализ полученных результатов позволил установить следующие закономерности: увеличение уровня внешних напряжений расширяет температурный интервал МП, петля гистерезиса имеет незамкнутый характер, и наблюдается сглаживание двухстадийного

характера кривой восстановления формы (см. рис. 1). При этом остаточная деформация  $\varepsilon_{ост}$  определяется относительным вкладом дислокационного механизма в общую деформацию сплава, который является основной причиной диссипации упругой энергии при МП в сплавах на основе никелида титана.

Анализ зависимости  $\varepsilon_{ост}$  (рис. 3, б) от  $T_h$  позволил выявить следующую закономерность: рост нагрузки приводит к смещению эффекта максимума  $\varepsilon_{ост}$  в область более высоких температур, причем остаточная деформация более чувствительна к увеличению нагрузки в мартенситном состоянии (температурная область 100–250 К), чем в высокотемпературном. Отогрев до высоких температур при небольших нагрузках (~40 МПа) приводит образец в исходное состояние (полное снятие накопленной деформации). В случае больших нагрузок (~230 МПа) обнаружена значительная остаточная деформация ( $\varepsilon_{ост} \sim 8\%$ ), связанная с необратимым характером перераспределения и переориентации мартенситных кристаллов, накоплением дефектов в процессе изменения температуры от 100 до 450 К.

**5. Влияние деформации на эффект памяти формы и на характеристические температуры МП.** На рис. 4 (кривая 1 соответствует  $T_R$ , 2 —  $M_h$ ) приведены результаты исследования влияния предварительной деформации на характеристические температуры МП в сплавах на основе никелида титана. Видно, что в сплаве ТН-20, подвергнутом пластической деформации растяжением, наблюдается немонотонная зависимость  $T_R$  и  $M_h$  от степени деформации (рис. 4, а). Минимум на кривых рис. 4, а приходится на 6% деформации. В случае, когда деформирование осуществлялось прокаткой сплава, также наблюдается немонотонная зависимость  $T_R$  и  $M_h$  от степени деформации с минимумом в области 3–5% деформации (рис. 4, б,  $\varepsilon_{прок}$  — деформация прокаткой). Согласно имеющимся в литературе представлениям [9], минимум на кривых  $T_R$  и  $M_h$  от степени деформации обусловлен возникновением в сплаве при незначительной пластической деформации дефектов, которые препятствуют движению межфазных границ. Это и вызывает снижение температур МП  $T_R$  и  $M_h$ . Дальнейшее увеличение степени пластической деформации приводит к росту плотности дефектов и увеличению упругих полей, которые приводят к

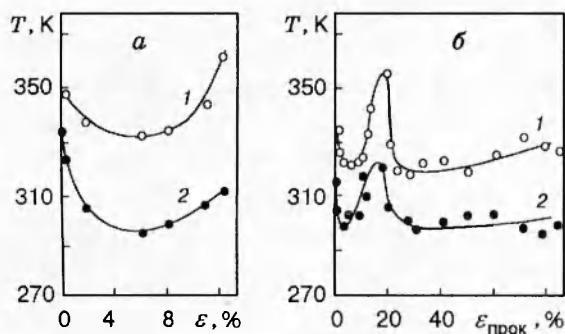


Рис. 4

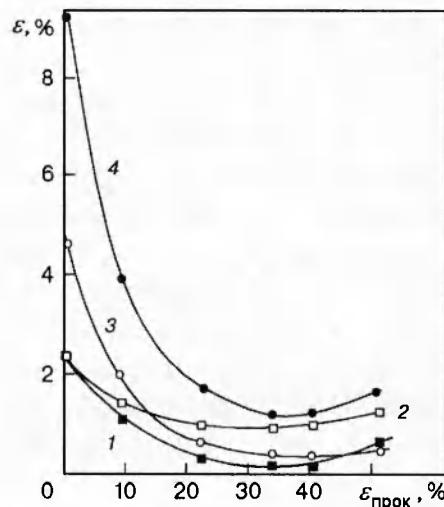


Рис. 5

образованию мартенситных кристаллов при более высоких температурах (в соответствии с уравнением Клапейрона — Клаузиуса [3]). При больших деформациях (более 20 %) температурные области существования низкотемпературных фаз R и B19' начинают зависеть уже сложным образом от дислокационной субструктуры сплавов. Одновременно с этим образование дислокационной субструктуры приводит к частичному подавлению МП. При этом наблюдается смещение и расширение температурного интервала МП. В исследуемом сплаве TH-10 при очень большом деформационном воздействии (прокаткой до 80 %) не удалось полностью подавить МП. Это явление подтверждается данными, полученными при исследовании температурных зависимостей кривых электросопротивления от степени деформации.

Анализ температурных кривых электросопротивления позволил установить, что температурный интервал фазовых превращений в сплаве TH-20 увеличивается от  $\sim 30$  К в недеформированном материале до 100 К в деформированном прокаткой до 80 %. В данном случае происходит рост удельного электросопротивления от 65 ( $\varepsilon = 0$ ) до 125 мкОм·см ( $\varepsilon = 80\%$ ). Это находит хорошее согласие с численными результатами, полученными в [10].

На рис. 5 представлены зависимости общей деформации и ее составляющих от степени деформации прокаткой для сплава TH-20 (кривая 1 — остаточная деформация  $\varepsilon_{ост}$ , 2 — деформация нагружения  $\varepsilon_n$ , 3 — обратимая деформация при нагреве под нагрузкой  $\varepsilon_{обр}$ , 4 — общая накопленная деформация  $\varepsilon_{общ}$ ). Деформационное воздействие значительно снижает параметры, характеризующие эффект памяти формы. Причем наиболее значительное уменьшение этих параметров происходит до  $\sim 20\%$  деформации. Как правило, наиболее интенсивное накопление дефектов имеет место на стадиях, связанных с образованием неразориентированных дислокационных субструктур до деформации примерно 20  $\div$  30 % [11, 12]. В результате увеличения плотности дислокаций снижается подвижность межфазных границ и уменьшается вероятность движения межфазных границ из одного зерна в другое, что сказывается на полноте МП, препятствует росту благоприятно ориентированных кристаллов мартенсита при приложенных внешних нагрузках и, следовательно, ведет к подавлению эффекта памяти формы.

При дальнейшем повышении деформации наблюдается незначительный рост  $\varepsilon_{обр}$ . Вероятно, это явление связано с переходом от сетчатой к ячеистой дислокационной субструктуре [13, 14]. Так как внутри ячеек в дислокационной субструктуре скалярная плотность дислокаций уменьшается (происходит перераспределение дислокаций — часть из них уходит на малоугловые границы в дислокационной субструктуре), то вероятность образования кристаллов мартенсита в этих локальных местах возрастает.

Итак, эффект памяти формы наиболее полно реализуется после предварительной нагрузки сплавов в аустенитном состоянии. Наибольшая деформация материала в момент приложения нагрузки наблюдается в двухфазной области, соответствующей малым значениям напряжения мартенситного сдвига. Минимальная остаточная деформация после восстановления формы при нагреве имеет место в том случае, когда нагрузка (до 120 МПа) осуществляется в двухфазной области температур. Характеристические температуры МП немонотонно зависят от деформации с минимумом, соответствующим  $\sim 3 \div 6\%$ .

## ЛИТЕРАТУРА

- Гюнтер В. Э., Итин В. И., Монасевич Л. А. и др. Эффекты памяти формы и их применение в медицине. Новосибирск: Наука, 1992.

2. Лихачев В. А., Кузьмин С. А., Каменцева З. П. Эффекты памяти формы. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1987.
3. Родригес С., Браун Л. С. Механические свойства в сплавах, обладающих эффектом запоминания формы // Эффекты памяти формы в сплавах. М.: Металлургия, 1979.
4. Ковнеристый Ю. К., Федотов С. Г., Матлахова Л. А., Олейникова С. В. Эффекты запоминания формы и формообратимости сплава TiNi в зависимости от деформации // Физика металлов и металловедение. 1986. Т. 62, вып. 2. С. 344–348.
5. Федоров В. Б., Морохов И. Д., Золотухин И. В., Галкина Е. Г. Влияние сильной пластической деформации на свойства никелида титана // Докл. АН СССР. 1984. Т. 277, № 5. С. 1131–1133.
6. Паскаль Ю. И., Ерофеев В. Я., Монасевич Л. А., Павская В. А. Мартенситная деформация никелида титана // Изв. вузов. Физика. 1982. № 6. С. 103–117.
7. Гюнтер В. Э., Котенко В. В., Миргазизов В. К. и др. Сплавы с памятью формы в медицине. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1986.
8. А. с. 1698688 СССР. Способ определения температурной зависимости предела текучести / В. Э. Гюнтер, Т. Ю. Серикова, Л. А. Монасевич, Ю. И. Паскаль // Открытия. Изобретения. 1991. № 46.
9. Гюнтер В. Э. Сплавы и конструкции с памятью формы в медицине: Дис. ... д-ра техн. наук. Томск, 1989.
10. Ахиезер И. А., Давыдов Л. Н., Черняева Т. П. О полиморфных превращениях в высокодисперсных поликристаллических структурах // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 1987. Вып. 2. С. 3–8.
11. Панин В. Е., Гриняев Ю. В., Данилов В. И. и др. Структурные уровни пластической деформации и разрушения. Новосибирск: Наука, 1990.
12. Павлов В. А. Физические основы пластической деформации металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 85–107.
13. Клопотов А. А., Перевалова О. Б., Конева Н. А. Эволюция дислокационной структуры, упрочнение и разрушение сплавов. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1992. С. 84–93.
14. Конева Н. А., Козлов Э. В. Закономерности субструктурного упрочнения // Изв. вузов. Физика. 1991. № 3. С. 56–70.

Поступила в редакцию 9/VII 1996 г.