

УДК 53.082, 54.084, 54.03, 536.42

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И ПОСЛЕДЕФОРМАЦИОННОГО ОТЖИГА НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА В ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ СПЛАВАХ NiTi С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

В. С. Калашников¹, В. В. Коледов¹, А. В. Петров¹, Д.В. Гундеров³, В.А. Андреев²,
В.Г. Шавров,¹ Д. В. Кучин¹, Р.М. Гизатуллин⁴

¹ФГБУ Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН

²ООО "Промышленный центр МАТЭК-СПФ"

³Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН

⁴ООО «ИСЦ «НАНО-ДЕНТ»»

Статья поступила в редакцию 15 декабря 2015 г.

Аннотация. В работе проведено экспериментальное исследование влияния интенсивной пластической деформации (ИПД) на функциональные свойства и фазовые превращения сплава NiTi с эффектом памяти формы (ЭПФ). Применены различные технологии термомеханической обработки: равноканального углового прессования (РКУП), тепловой ковки (ТК) и комбинации РКУП и ТК. Измерение зависимости деформация-температура-нагрузка образцов сплавов с ЭПФ проводились на установке трехточечного изгиба. Показано, что образец, прошедший обработку комбинацией РКУП+ТК, является наиболее прочным, имеет предел текучести в диапазоне 1200-1300 МПа и возвратимую деформацию 9-10 %, существенно превышающие параметры остальных образцов (РКУП - предел текучести в диапазоне 900-1000 МПа при возвратимой деформации 10-11 %) и ТК (предел текучести в диапазоне 500-600 МПа при возвратимой деформации 5-6 %). Исходный сплав имел предел текучести – 600 МПа, при возвратимой деформации 6%). Предложено функциональные свойства сплавов с ЭПФ характеризовать термином «энергетическая насыщенность». Исследованный в настоящей работе сплав никелида титана, обработанный по технологии РКУП+ТК демонстрирует рекордное сочетание функциональных параметров и прочности.

Ключевые слова: сплавы с эффектом памяти формы, термоупругое мартенситное превращение, никелид титана, трехточечный изгиб, функциональные свойства.

Abstract. An experimental study of the effect of severe plastic deformation (SPD) on the functional properties and phase transformations of the NiTi shape memory alloy (SMA) was carried out. A different technologies of thermochemical processing were applied: equal channel angular pressing (ECAP), warm forging (WF) and the combination of ECAP and WF. Measurements of the strain-stress-temperature curves of the SMA samples were carried out using original three-point bending setup. It was demonstrated that the samples, processed by combination of ECAP + WF is the most durable, has a yield stress in the range of 1200-1300 MPa and recoverable deformation of 9-10%, significantly exceeding the parameters of other samples: ECAP - yield stress in the range of 900-1000 MPa, revertible deformation 10-11% and WF - yield stress in the range 500-600 MPa at revertible strain 5-6%. It was proposed to characterize the functional properties of SMAs in term of "energy capacity". Investigated in this paper NiTi alloy treated by technology ECAP + TC now shows a record combination of functional parameters and strength.

Key words: shape memory alloys, thermoelastic martensite transformation, nickel titanium, three-point bending technique, functional properties.

Введение

Сплавы с эффектом памяти формы (ЭПФ) благодаря своим уникальным функциональным свойствам находят широкое применение в приборостроении, микроэлектронике, медицине, космической технике и других областях [1,2]. Среди известных сплавов с ЭПФ наибольшее применение находят сплавы на основе системы NiTi благодаря высокой прочности, ЭПФ, биосовместимости, низкому модулю упругости, высокой коррозионной стойкости и технологичности. В последние годы в различных областях, таких как радиоэлектроника, авиационная технология и медицина отчетливо проявляется тенденция к одновременному уменьшению габаритов и повышению

преодолеваемых усилий и производимой работы активным элементом с ЭПФ [2]. Известным методом одновременного улучшения функциональных свойств и надежности сплава является измельчение структуры методами интенсивной пластической деформации (ИПД). Для этого применяют технологии равноканалного углового прессования (РКУП), кручения под давлением или используют варианты промышленных традиционных методов термомеханической обработки (ТМО), таких как ковка, прокатка и т.п. Один и тот же метод ТМО в зависимости от режима, может, как повысить, так и понизить функциональные и механические свойства сплава с ЭПФ, а также изменить характер термоупругого мартенситного превращения (ТМП). Широко распространенные методы исследования фазовых превращений (ФП) и измерения функциональных свойств этих сплавов (например, измерение зависимости деформация – нагрузка только при одной температуре, измерение реактивной силы без деформации и возвратимой деформации без нагрузки) не дают полной информации о том, как работает сплав в реальных условиях [2]. В последних в работах [3] для сравнения функциональных свойств сплавов с ЭПФ и исследования ФП используются методики получения зависимостей деформации от температуры и нагрузки $\varepsilon(t, \sigma)$, где t – температура образца, ε – деформация образца в точке его максимального изгиба, σ – максимальное напряжение в образце. Однако, условия, при которых были получены эти зависимости, не охватывали полный диапазон температуры, нагрузок и деформаций, которые в состоянии выдержать материал и при которых он реально работает.

Целью настоящей работы является сравнительное исследование влияния двух типов ТМО (РКУП и теплойковки) на функциональные свойства и ФП в сплавах системы Ni-Ti в условиях, в которых исследуемый образец совершает работу, т.е. с помощью исследования зависимости $\varepsilon(t, \sigma)$ в широком диапазоне температур, механических напряжений и деформаций методом трехточечного изгиба.

2. Материалы и методы определения функциональных свойств

Прутковые полуфабрикаты сплава Ni50,5Ti49,5 из слитка плавки массой 25 кг диаметром 100 мм в вакуумно-индукционной печи УППФ-3М были изготовлены в ООО "Промышленный центр МАТЭК-СПФ". После плавки слиток прокатывался на стане ПВП-50-120 до диаметра 45 мм при температуре 900-950 °С, затем на стане ПВП-30-50 – до диаметра 25 мм при температуре 900-950 °С. Пруток диаметром 25 мм был разрезан на две части. Первая часть была прокована по режиму горячейковки (ГК) до диаметра 5 мм на ротационно-ковочных машинах РКМ1 2129.01, РКМ2 2129.02, РКМ3 2127.01

Для повышения прочностных и функциональных характеристик сплава, вторая часть прутка 25 мм был прокована по режиму комбинации горячей (ГК) и теплойковки (ТК) на ротационно-ковочных машинах РКМ1 2129.01, РКМ2 2129.02, РКМ3 2127.01 на диаметр 5 мм. ГК осуществлялась при температуре 850-700 °С до диаметра 12 мм, ТК осуществлялась с диаметра 12 мм до 5 мм при температуре 450 °С. Бойки в процессековки дополнительному подогреву не подвергались.

В качестве исходного материала для обработки по режиму равноканального углового прессования (РКУП) был выбран сплав Ni50.2Ti49.8, произведенный ООО "Промышленный центр МАТЭК-СПФ". Крупнозернистое состояние было получено путем закалки от 800°С в воду после выдержки 1 час. Для получения ультрамелкозернистого состояния сплав был подвергнут равноканальному угловому прессованию (РКУП) при температуре 450°С, с углом пересечения каналов оснастки 110°, с числом проходов 8, по маршруту Вс (подробное описание технологии см. в статье [4]).

Из образцов прутка диаметром 20 мм полученных также методом ГК и затем подвергнутых обработке РКУП в ИФПМ УГАТУ, методом ТК был получен пруток диаметром 5 мм.

В таблице 1 представлен перечень образцов для исследования с указанием типа ТМО, типа полуфабриката, полученного указанным методом

ТМО и технологии термообработки (ТО). Образцы представляли собой пластинки с размерами 0,5x1,5x12 мм.

Таблица 1. Перечень исследуемых образцов.

№ образца	Состав	ТМО	Полу-фабрикат	Примечание
1.0	Ni _{50,5} Ti _{49,5}	Горячая ковка (ГК) при 900-950 °С	пруток \varnothing 5 мм	Без ТО исходный
1.1		ГК при 900-950 °С до \varnothing 25 мм + теплая ковка (ТК) при 450 °С		Без ТО
1.2		То же		Отжиг 450 °С 1 час охлаждение в воде
2.0	Ni _{50,2} Ti _{49,8}	ГК - исходная заготовка	пруток \varnothing 20 мм	Выдержка 800 °С, 1 ч закалка в воду
2.1		Образец №3 + РКУП 8 проходов при 450 °С		[4] Без ТО
2.2				Отжиг 450 °С 1 час охлаждение в воде
3.0	Ni _{50,5} Ti _{49,5}	Горячая ковка при 900-950 °С до \varnothing 20 мм + РКУП 8 проходов при 450 °С+ ТК	пруток \varnothing 5 мм	Без ТО
3.1				Отжиг 450 °С 1 час охлаждение в воде

Термомеханические свойства образцов исследовались на специально сконструированной установке, позволяющей измерять зависимости $\varepsilon(t, \sigma)$ в диапазоне температур от -150 до 300 °С, при относительной деформации до 15 % и напряжений до 1500 МПа. Принцип работы установки основывается на трехточечном изгибе образца с ЭПФ под постоянной нагрузкой при переменной температуре. По полученным на установке семействам графиков $\varepsilon(t, \sigma)$ определялись следующие величины.

1) M_s , M_f , A_s , A_f - температурные точки начала и конца превращения аустенит-мартенсит и мартенсит- аустенит, соответственно.

2) R_s , R_f - температуры начала и конца перехода из аустенита в R -фазу.

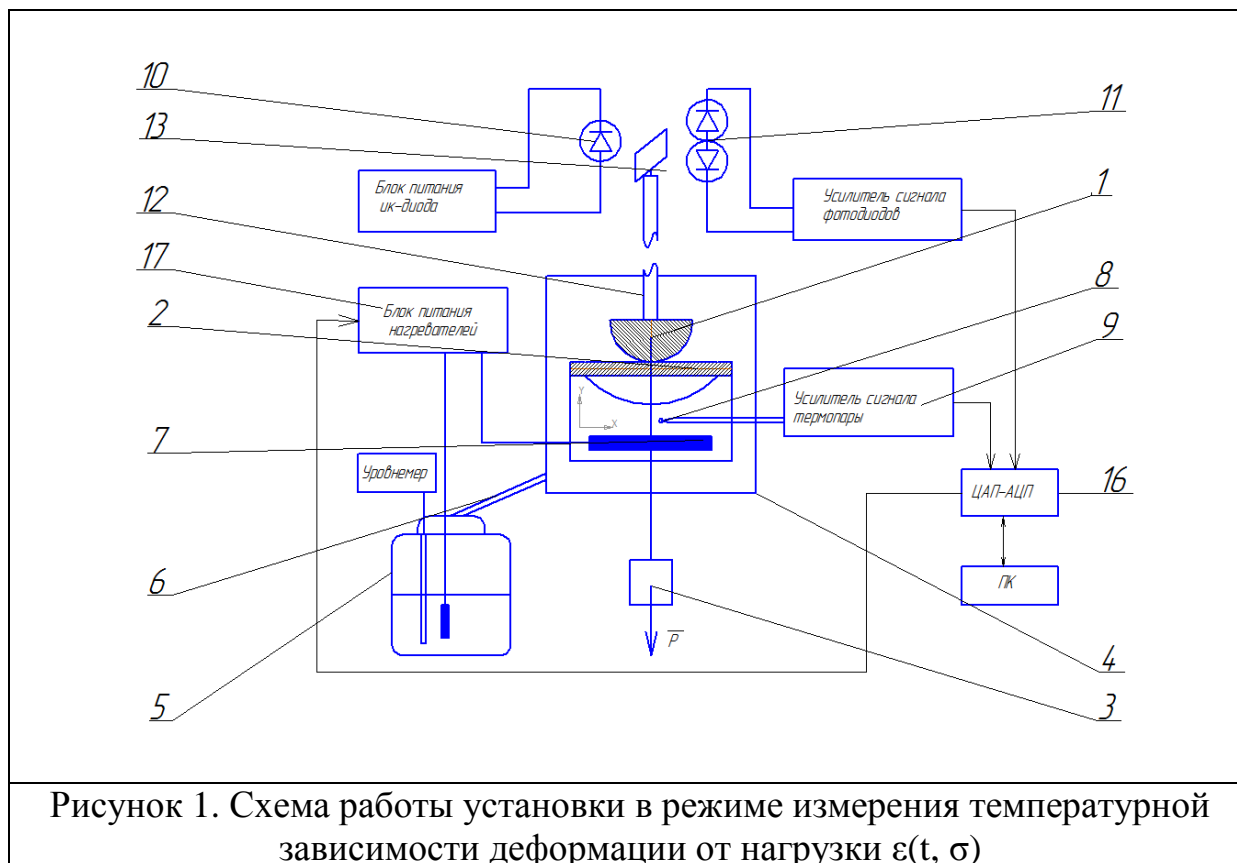
3) ϵ_r - возвратимая деформация, %

Установка работает следующим образом: под пресс 1 помещается исследуемый образец 2. К верхней части пресса подвешивается груз 3. Пресс находится в криостате 4, в который по металлорукаву 5 из сосуда Дюара 6 подается жидкий азот для охлаждения образца до температур ниже комнатной. В нижней части пресса расположен нагреватель 7, позволяющий увеличивать температуру образца в процессе измерения до 300 С. Температура образца контролируется при помощи термопары 8, спай которой расположен вблизи образца. Данная термопара подключена к измерительному усилителю с компенсатором холодного спая 9.

К образцу предъявляются следующие требования: толщина образца h не менее 0,5 мм; ширина b не более 2 мм и не менее h ; длина образца не менее 7 мм и не более 12 мм; сечение образца должно иметь прямоугольную/квадратную форму. В процессе измерения зависимости деформации от температуры и нагрузки регистрируется прогиб нагруженного образца с помощью оптического датчика, состоящего из инфракрасного светодиода 10 и двух фотодиодов 11, включенных навстречу друг другу. Датчик вынесен из криостата, так как температура во время эксперимента превышает допустимую температуру его эксплуатации. Сверху к прессу присоединена керамическая трубка 12, в верхней части которой закреплена рамка 13, которая находится в рабочей области оптического датчика.

Управление процессом измерения осуществляется при помощи компьютера и платы ЦАП–АЦП 16. Увеличение нагрузки на образец управляется при помощи компьютерной программы, которая с помощью датчика силы отслеживает вес канистры с водой, выполняющей роль груза и в случае необходимости увеличения нагрузки в ручном режиме в канистру

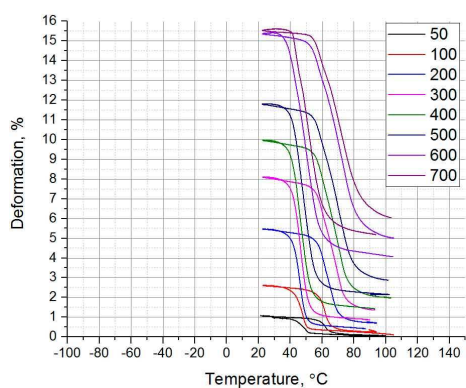
подливается необходимое количество воды через перепускной клапан. Таким образом, все эксперименты можно вести удаленно с использованием специальных программ удаленного доступа при условии подключения ПК к сети интернет.



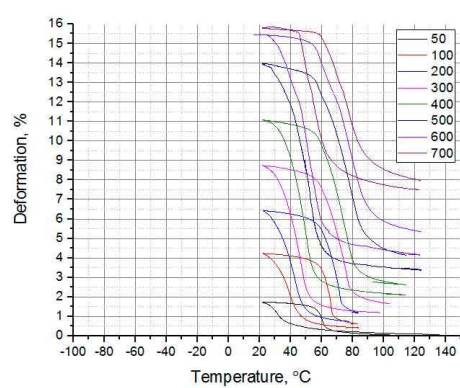
3. Результаты измерений

На рисунках 2-4 представлены результаты измерения зависимости $\varepsilon(t, \sigma)$ для различных образцов.

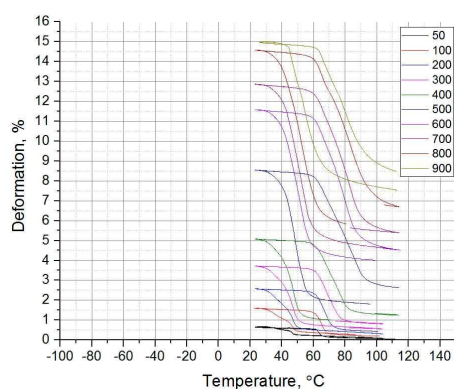
По полученным кривым видно, что при достижении предела текучести образца, его возвратимая деформация начинает падать, что свидетельствует о том, что все больший объем образца пластически деформирован. Следует полагать, что в диапазоне нагрузок, где падает возвратимая деформация находится значение предела текучести. При достижении предела фазовой текучести в образце накапливается деформация свойственная псевдопластичности.



Образец 1.0 - ГК

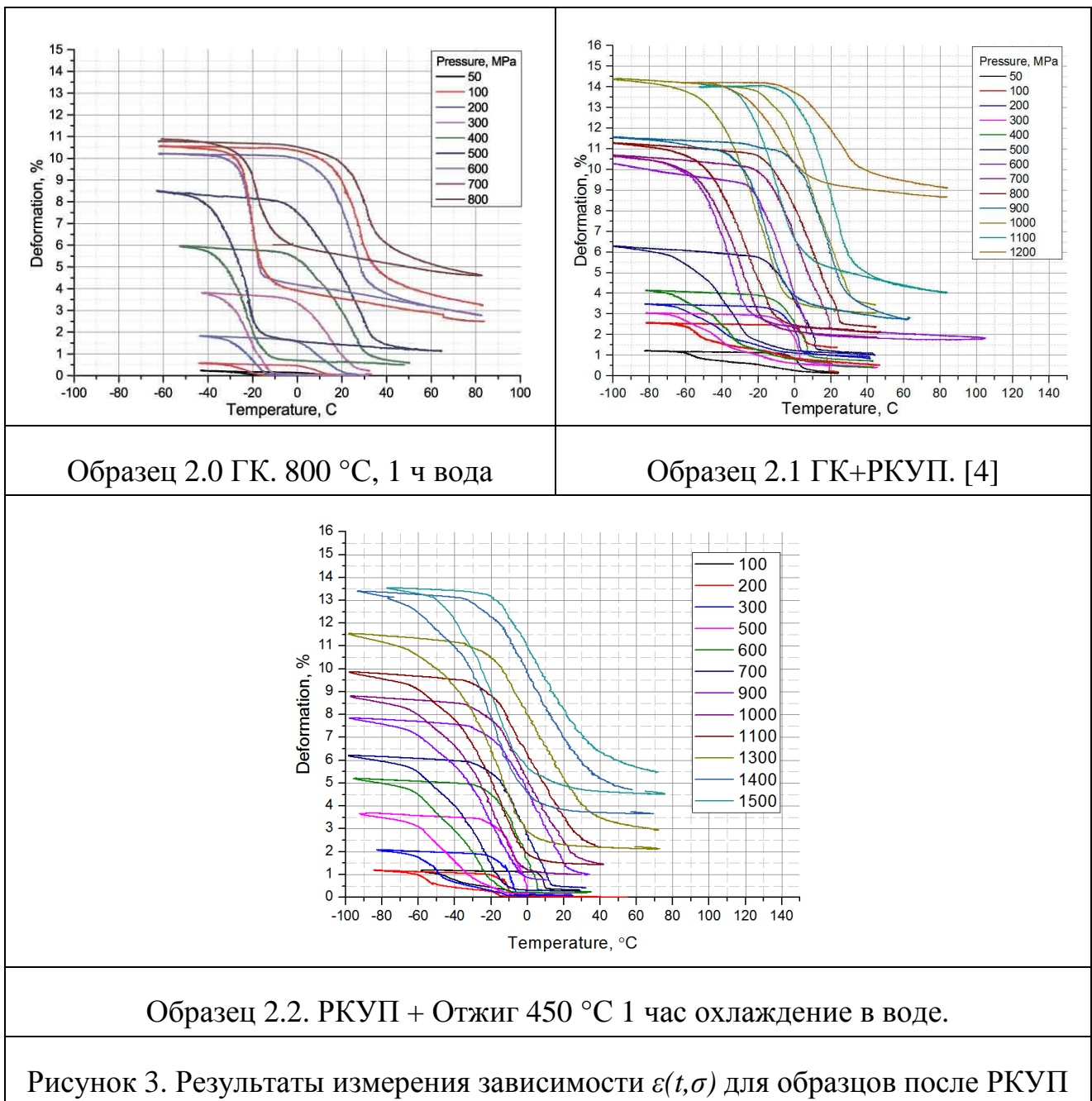


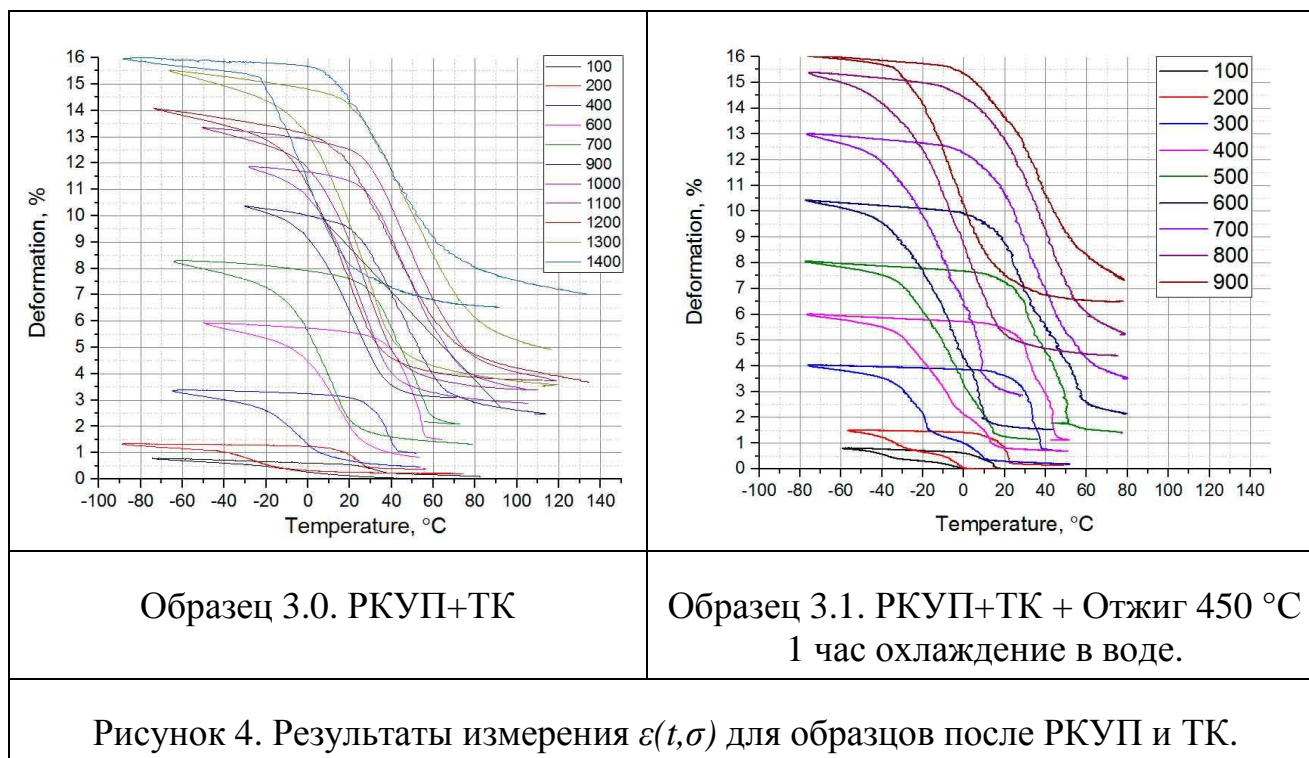
Образец 1.1 ГК + ТК



Образец 1.2 ГК+ТК+ Отжиг 450 °С 1 час охлаждение в воде.

Рисунок 2. Результаты измерения зависимости $\varepsilon(t, \sigma)$ для образцов после ТК





Образцы после операции ТК обладают относительно низким уровнем функциональных и механических свойств по сравнению с прутком $\varnothing 5\text{мм}$ полученным ГК. Для образца после ТК $\sigma_T \approx 500$ МПа при возвратимой деформации $\varepsilon_T = 6\%$, для образца после ГК $\sigma_T \approx 600$ МПа при возвратимой деформации $\varepsilon_T = 10\%$. Отжиг при температуре 450 °C 1 час и охлаждения в воде привел к увеличению предела текучести до $\sigma_T \approx 800$ МПа при $\varepsilon_T = 7,7\%$. Помимо увеличения функциональных и механических свойств в образце после ТК и дополнительного отжига проявилась R фаза, то есть переход из аустенита в мартенсит является двухстадийным.

Образцы после операции РКУП обладают высокими значениями как механических, так и функциональных свойств по сравнению с исходным горячекованным прутком $\varnothing 20\text{мм}$. Для образца после РКУП $\sigma_T \approx 900$ МПа при $\varepsilon_T = 10,4\%$, для образца прутка $\varnothing 20\text{мм}$ после горячейковки $\sigma_T \approx 700$ МПа при $\varepsilon_T = 4\%$. Помимо прочего образцы после РКУП также обладают двухстадийным фазовым переходом Аустенит - R-фаза – Мартенсит при температуры ниже комнатной. Дополнительный отжиг при температуре 450 °C 1 час и охлаждения

в воде привел к увеличению значений механических и функциональных свойств – $\sigma_T \approx 1400$ МПа при $\epsilon_T = 8,7$ %

Образцы после комбинации операции РКУП и ТК также обладают высокими значениями как механических, так и функциональных свойств. Для образца после РКУП и ТК $\sigma_T \approx 1300$ МПа при $\epsilon_T = 10,4$ %. Дополнительный отжиг при температуре 450 °С 1 час и охлаждения в воде привел к падению значений механических и функциональных свойств до уровня- $\sigma_T \approx 800$ МПа при $\epsilon_T = 10,2$ %

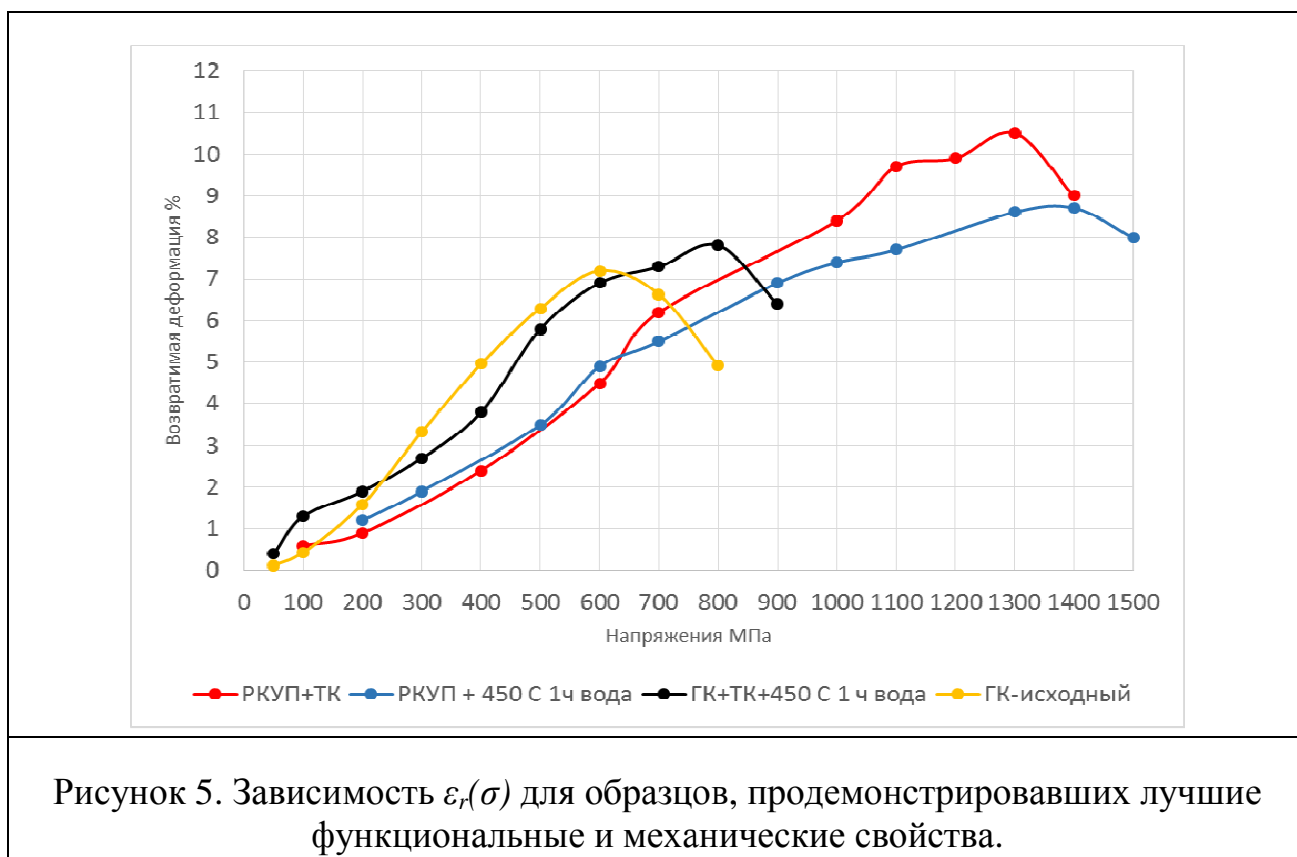
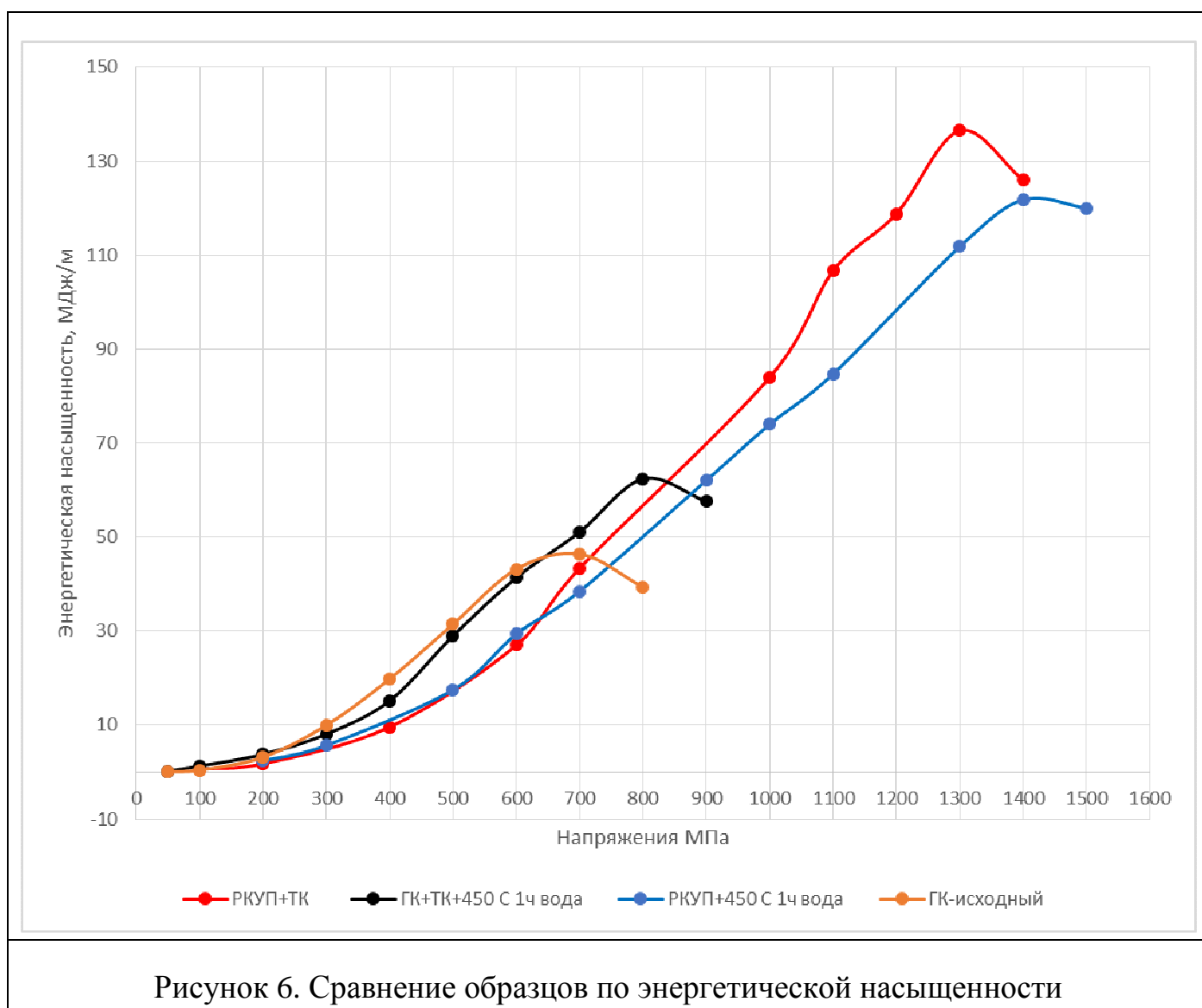


Рисунок 5. Зависимость $\epsilon_r(\sigma)$ для образцов, продемонстрировавших лучшие функциональные и механические свойства.

На данном этапе работы предлагается ввести новый термин, который характеризует функциональные свойства: энергетическая насыщенность W_F это – максимальная работа, обратимо совершаемая элементом из материала с ЭПФ, при обратном термоупругом мартенситном превращении в расчете на единицу объема. Сравнение образцов по параметру W_F , продемонстрировавших наилучшие функциональные свойства, представлено на рисунке 6.



Из рисунка 6 можно видеть, что образец, прошедший РКУП и ТК демонстрирует наибольшее значение энергетической насыщенности – $W_F = 136$ МДж/м³. Для образца после РКУП + 450 °С 1ч вода $W_F = 121$ МДж/м³. Для образца после ТК+ 450 °С 1ч вода $W_F = 62$ МДж/м³. Для исходного образца после ГК $W_F = 46$ МДж/м³. Насколько нам известно, среди функциональных материалов с ЭПФ испытанный в данной работе сплав никелида титана, прошедший обработку РКУП + ТК имеет наилучшее сочетание функциональных свойств и надежности, включая предложенную нами характеристику энергетической насыщенности.

4. Заключение

В заключение сформулируем основные результаты настоящей работы.

1. Проведены исследования образцов с эффектом памяти формы, подвергнутых РКУП и последующим отжигам, а также РКУП с последующей деформацией теплой ковкой на установке трехточечного изгиба.

2. Показано, что в образцах прошедших теплую ковку при 450 С и термическую обработку (450 С 1 ч. вода), наблюдается двухстадийное прямое термоупругое мартенситное превращение типа В2-Р-В19'.

3. Определены значения функциональных и механических свойств образцов. Показано, что наилучшими свойствами обладают образцы, прошедшие сначала РКУП, затем теплую ковку – для образца после РКУП и теплойковки $\sigma \approx 1300$ МПа при $\epsilon = 9,8$ %; для образца после теплойковки $\sigma \approx 500$ МПа при возвратимой деформации $\epsilon = 6$ %; для образца после РКУП $\sigma \approx 900$ МПа при $\epsilon = 10,4$ %.

4. Предложено характеризовать функциональные свойства материалов с ЭПФ термином «энергетической насыщенности». Энергетическая насыщенность (W_F МДж/м³) – максимальная работа, совершенная сплавом с ЭПФ при обратном термоупругом мартенситном превращении в расчете на единицу массы.

5. Показано, что образец, прошедший РКУП и ТК демонстрирует наибольшее значение энергетической насыщенности – $W_F = 136$ МДж/м³. Для образца после РКУП + 450 °С 1ч вода $W_F = 121$ МДж/м³. Для образца после ТК++ 450 °С 1ч вода $W_F = 62$ МДж/м³. Для исходного образца после ГК $W_F = 46$ МДж/м³.

Работа поддержана РФФИ, грант № 14-07-00729 А

Литература

1. Sahar A. Fadlallah, Nader El-Bagoury, Sanaa M.F. Gad El-Rab, Rasha A. Ahmed, Ghaida El-Ousamii, An overview of NiTi shape memory alloy: Corrosion

- resistance and antibacterial inhibition for dental application.// Journal of Alloys and Compounds, Volume 583, 15 January 2014, Pages 455-464
2. Lorenza Petrini, Francesco Migliavacca. Biomedical Applications of Shape Memory Alloys. // Journal of Metallurgy. V. 2011 (2011), Article ID 501483.
 3. Guillaume Helbert, Luc Saint-Sulpice, Shabnam Arbab Chirani, Lamine Dieng, Thibaut Lecompte, Sylvain Calloch, Philippe Pilvin, Experimental characterisation of three-phase NiTi wires under tension// Mechanics of Materials, V. 79, December 2014, P. 85-101.
 4. В. В. Столяров, Е. А. Прокофьев, С. Д. Прокошкин, С. В. Добаткин, И. Б. Трубицына, И. Ю. Хмелевская, В. Г. Пушин, Р. З. Валиев Структурные особенности, механические свойства и эффект памяти формы в сплавах TiNi , полученных равноканальным угловым прессованием. //ФММ. 2005. Т.100. № 6. С. 91-102
 5. Е. П. Рыклина, С. Д. Прокошкин, А. А. Чернавина. Особенности реализации аномально высоких эффектов памяти формы в термомеханически обработанных сплавах Ti-Ni // Материаловедение, 2012, N № 11.-С.23-31