

05

## Влияние низкотемпературной термообработки на развитие сверхэластичности в монокристаллах Ti–50.6 at.% Ni

© Е.Е. Тимофеева, Н.Ю. Суриков, А.И. Тагильцев, А.С. Ефтифеева, А.Б. Тохметова, Э.И. Янушоните, Е.Ю. Панченко, Ю.И. Чумляков

Томский государственный университет,  
Томск, Россия  
E-mail: katie@sibmail.com

Поступило в Редакцию 12 октября 2018 г.

В результате низкотемпературного старения при 573 К в течение 1.5 h предварительно закаленных от 1253 К [001]-монокристаллов Ti–50.6 at.% Ni получено высокопрочное состояние за счет выделения наноразмерных частиц  $Ti_3Ni_4$  ( $d < 10$  nm). Старение приводит к развитию мартенситного превращения  $B2-B19'$  через промежуточную  $R$ -фазу, снижению температур образования  $B19'$ -мартенсита на 40–60 К, повышению уровня прочностных свойств  $B2$ -фазы с 730 до 2100 МПа и расширению интервала развития сверхэластичности  $\Delta T_{SE}$  при деформации сжатием от  $\Delta T_{SE} = 60$  до 170 К (по сравнению с закаленными кристаллами).

DOI: 10.21883/PJTF.2019.03.47276.17558

В сплавах с памятью формы уровень прочностных свойств высокотемпературной фазы выше 1 GPa обеспечивает развитие обратимых мартенситных превращений (МП) при высоком уровне критических напряжений и больших температурах [1,2]. Если аустенит обладает высоким сопротивлением дислокационному скольжению, то развитие МП под нагрузкой не будет сопровождаться пластическим течением и можно наблюдать полностью обратимую деформацию в широком интервале температур.

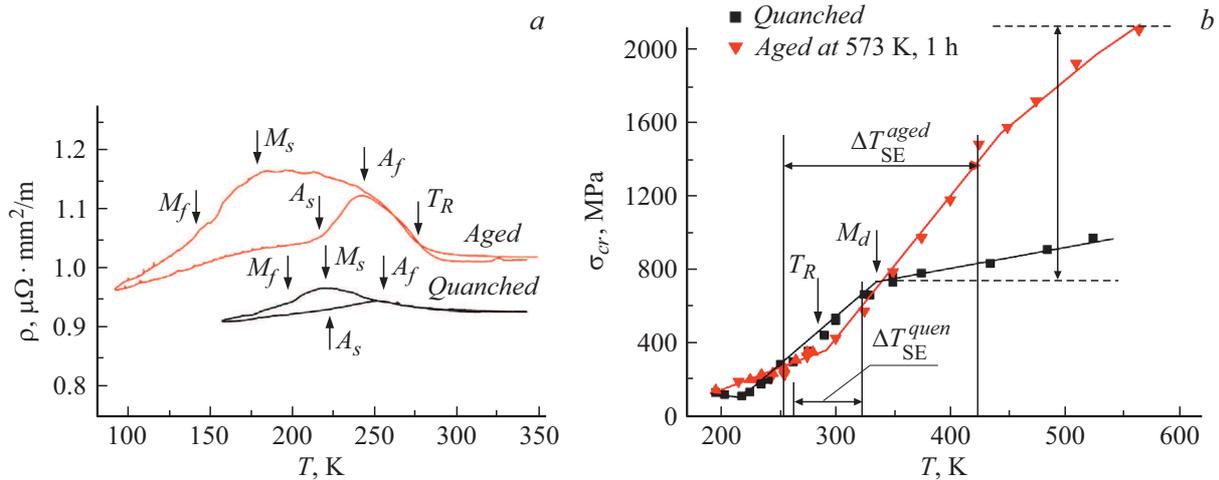
В монокристаллах TiNi обеспечить высокий уровень прочностных свойств можно, во-первых, за счет выбора высокопрочной [001]-ориентации, в которой фактор Шмида равен нулю ( $m = 0$ ) для действующих систем скольжения  $a\langle 100 \rangle \{011\}$  в  $B2$ -фазе [3]. Во-вторых, для упрочнения богатых никелем двойных сплавов TiNi обычно используют старение при 673–823 К [3–5], что приводит к выделению дисперсных частиц  $Ti_3Ni_4$ . На [001]-монокристаллах Ti–50.6 at.% Ni показано [3], что выделение частиц  $Ti_3Ni_4$  размером  $d = 25–35$  nm при старении в режиме 673 К, 1.5 h способствует увеличению предела текучести  $B2$ -аустенита в 2 раза (до 1830 МПа) по сравнению с пределом текучести 730 МПа в исходном закаленном состоянии и приводит к развитию высокотемпературной сверхэластичности (СЭ) при деформации сжатием.

Более эффективному упрочнению могут способствовать частицы  $Ti_3Ni_4$  с  $d < 10$  nm, которые выделяются за счет низкотемпературного старения при 473–573 К [6,7]. Однако влияние наноразмерных частиц  $d < 10$  nm на интервал развития СЭ и прочностные свойства  $B2$ -фазы подробно не исследовано. В связи с этим целью настоящей работы является получение высокопрочных монокристаллов на основе сплава Ti–50.6 at.% Ni за счет выбора [001]-ориентации и низкотемпературного старения при 573 К в течение 1.5 h, а

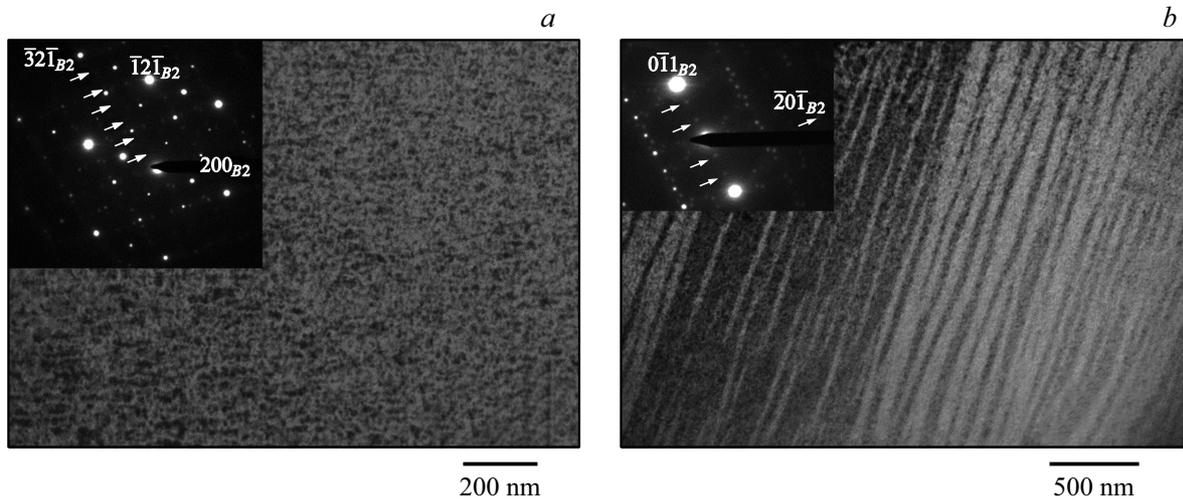
также исследование в них эффекта памяти формы и СЭ при деформации сжатием. Выбор способа деформации сжатия в отличие от растяжения позволяет избежать хрупкого разрушения при высоких напряжениях.

Монокристаллы сплава Ti–50.6 at.% Ni выращены методом Бриджмена. Образцы для деформации сжатием имели форму параллелепипеда размером  $3 \times 3 \times 6$  mm. Монокристаллы исследованы в двух структурных состояниях: отжиг при 1253 К, 1 h с последующей закалкой в воду — закаленные монокристаллы; отжиг при 1253 К, 1 h с закалкой + старение при 573 К, 1.5 h — состаренные монокристаллы. Температуры определены по температурной зависимости электросопротивления. Механические испытания проведены на системе Instron VHS 5969 со скоростью  $10^3$  s<sup>-1</sup>, высокотемпературной установке с вакуумной камерой. При анализе экспериментальных данных были учтены погрешности измерений деформации  $\sim 0.3\%$  и температуры  $\sim 2$  К.

На рис. 1, *a* представлены зависимости электросопротивления от температуры при охлаждении/нагреве в свободном состоянии для закаленных и состаренных монокристаллов. В закаленных кристаллах МП происходит из кубической  $B2$ -фазы в моноклинный  $B19'$ -мартенсит [4,5]. Электронно-микроскопические исследования позволили обнаружить в состаренных монокристаллах наноразмерные ( $d < 10$  nm) частицы  $Ti_3Ni_4$ , характерные рефлексы типа  $1/7\langle 321 \rangle_{B2}$  [3,5] от которых присутствуют на микродифракционных картинах (рис. 2, *a*). Выделение частиц  $Ti_3Ni_4$  приводит к развитию МП при охлаждении/нагреве в свободном состоянии через промежуточную ромбоэдрическую  $R$ -фазу, которая наблюдается на светлопольных изображениях (рис. 2, *b*). На микродифракционных картинах (рис. 2, *b*) рефлексы в положениях  $1/3\langle 110 \rangle$  являются характерными для  $R$ -фазы [3,5].



**Рис. 1.** Температурные зависимости электросопротивления (а) и критических напряжений  $\sigma_{cr}(T)$  (б) для закаленных и состаренных монокристаллов Ti–50.6 at.% Ni.



**Рис. 2.** Электронно-микроскопические исследования состаренных монокристаллов Ti–50.6 at.% Ni: а — светлопольное изображение и соответствующая микродифракция, ось зоны  $[001]_{B2}$ ; б — светлопольное изображение и соответствующая микродифракция, ось зоны  $[\bar{1}22]_{B2}$ .

Характеристические температуры МП при охлаждении/нагреве в свободном состоянии для закаленных и состаренных монокристаллов Ti–50.6 at.% Ni

Состояние	$M_s$ , К	$M_f$ , К	$A_s$ , К	$A_f$ , К	$T_R$ , К	$\Delta T$ , К
Закалка	223	194	224	261	–	28
Старение	182	144	218	246	273	64

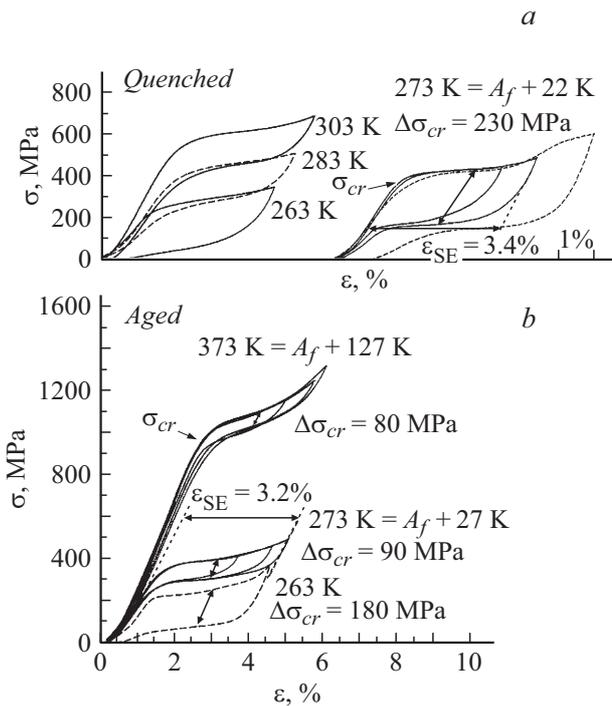
Старение приводит к сильному снижению температур образования  $B19'$ -мартенсита  $M_s$  и  $M_f$  (на 40–60 К) и небольшому уменьшению температур обратного МП в  $B2$ -аустенит  $A_s$  и  $A_f$  на (6–15 К). В итоге в состаренных монокристаллах при охлаждении/нагреве термический гистерезис  $\Delta T = A_f - M_s$  в 2 раза шире, чем для закаленных кристаллов (см. таблицу). К такому рассеянию

энергии в состаренных кристаллах приводят наноразмерные частицы, затрудняющие движение межфазных и двойниковых границ при ступенчатом превращении из  $B2$ -аустенита в  $B19'$ -мартенсит через  $R$ -фазу, что не наблюдается в закаленных кристаллах, поэтому в них сила трения для движения межфазной границы  $B2-B19'$  мала и гистерезис меньше.

Изменение температуры  $M_s$  при МП в состоянии с наноразмерными частицами по сравнению с таковой для однофазного состояния может быть записано как [8,9]:

$$\Delta M_s = \frac{\delta T_0}{\delta C_{Ni}} \Delta C_{Ni} - \frac{\delta \Delta T}{\delta \Delta \sigma_i} \Delta \sigma_i - \frac{\delta \Delta T}{\delta \Delta \sigma_{0.1}} \Delta \sigma_{0.1}. \quad (1)$$

При выделении наноразмерных частиц  $Ti_3Ni_4$ , во-первых, понижается концентрация никеля  $C_{Ni}$  в матрице (это учтено в первом слагаемом (1)), что должно увеличивать  $M_s$ . Во-вторых, частицы способствуют росту



**Рис. 3.** Кривые напряжение–деформация  $\sigma(\epsilon)$ , представленные в интервале развития СЭ для закаленных (a) и состаренных (b) монокристаллов Ti–50.6 at.% Ni.

упругой энергии, поскольку сами не испытывают МП и деформируются только упруго при развитии превращения, что приводит к возникновению внутренних упругих полей напряжений  $\Delta\sigma_i$ . Влияние этого фактора учтено во втором слагаемом (1). В-третьих, наноразмерные частицы за счет эффектов дисперсионного твердения приводят к значительному увеличению прочностных свойств  $B2$ -фазы по сравнению с аналогичными свойствами закаленных кристаллов. В соответствии с третьим слагаемым это также вызывает понижение  $M_s$ . Таким образом, снижение температуры  $M_s$  при охлаждении/нагреве в свободном состоянии свидетельствует о том, что второе и третье слагаемые в данном случае являются преобладающими по сравнению с первым.

Оценить прочностные свойства  $B2$ -аустенита можно по температурной зависимости критических напряжений  $\sigma_{cr}(T)$  образования мартенсита. Данные зависимости построены исходя из кривых  $\sigma(\epsilon)$  (рис. 3). На этих зависимостях стадия роста критических напряжений с температурой связана с развитием МП под нагрузкой и описывается уравнением Клапейрона–Клаузиуса [5]:

$$\frac{d\sigma_{cr}}{dT} = -\frac{\Delta S}{\epsilon_{tr}} = -\frac{\Delta H}{T_0 \epsilon_{tr}}, \quad (2)$$

где  $\Delta S$ ,  $\Delta H$  — изменение энтропии, энтальпии при МП,  $\epsilon_{tr}$  — деформация МП,  $T_0$  — температура равновесия фаз. В закаленных кристаллах напряжения  $\sigma_{cr}$  начала МП  $B2-B19'$  растут до температуры  $M_d$  за одну стадию

с коэффициентом  $\alpha = d\sigma_{cr}/dT = 5.3 \text{ MPa/K}$ . В состаренных кристаллах на зависимости  $\sigma_{cr}(T)$  можно выделить две стадии с различными значениями: низкотемпературную с  $\alpha_1 = 3.0 \text{ MPa/K}$  и высокотемпературную с  $\alpha_{II} = 7.5 \text{ MPa/K}$  (рис. 1, b). Величина обратимой деформации  $\epsilon_{tr}$  имеет близкие значения в закаленных и состаренных монокристаллах: 3.2–3.4% (рис. 3). Поэтому различные значения  $\alpha = d\sigma_{cr}/dT$  связаны с развитием разных типов МП под нагрузкой. Подобная стадийность на зависимости  $\sigma_{cr}(T)$  также была обнаружена ранее для состаренных сплавов TiNi при деформации сжатием в случае развития ступенчатых МП  $B2-R-B19'$  [3,5]. Температура изменения значения  $\alpha$  в состаренных монокристаллах совпадает с температурой начала МП  $B2-R$  при охлаждении  $T_R = 273 \text{ K}$  (рис. 1, a). Таким образом, при  $T < T_R$  исходным состоянием до приложения напряжений является  $R$ -мартенсит, и под нагрузкой наблюдаются МП  $R-B19'$ . При  $T > T_R$  исходным состоянием является  $B2$ -аустенит, и под нагрузкой развиваются МП  $B2-B19'$ .

Рост напряжений с температурой происходит до точки  $M_d$ , когда напряжения  $\sigma_{cr}$ , необходимые для развития МП под нагрузкой, становятся равны напряжениям пластического течения  $B2$ -фазы (рис. 1, b). Для закаленных монокристаллов  $\sigma_{cr}(M_d) = 730 \text{ MPa}$ . В состаренных монокристаллах величина  $\sigma_{cr}(M_d)$  не достигнута, что ограничено возможностями установок для испытаний. За уровень прочностных свойств  $B2$ -фазы в состаренных монокристаллах можно принять максимальный достигнутый уровень критических напряжений  $\sigma_{cr}(573 \text{ K}) = 2100 \text{ MPa}$ . Следовательно, дисперсные частицы приводят к значительному (в  $\sim 3$  раза) упрочнению  $B2$ -фазы. Таким образом, выделение частиц с  $d < 10 \text{ nm}$  после старения при 573 K эффективнее в отношении увеличения прочностных свойств  $B2$ -фазы при сжатии, чем в случае старения при 673 K, 1–1.5 h [001]-монокристаллов этого же состава (Ti–50.6 at.% Ni), когда выделяются частицы 25–35 nm и  $\sigma_{cr}(M_d) = 1830 \text{ MPa}$  [3]. Установлено, что состаренные при 573 K [001]-монокристаллы Ti–50.6 at.% Ni по прочностным свойствам не уступают состаренным сплавам TiNiHf(Pd), предел текучести  $B2$ -аустенита в которых достигается при 1900–2100 MPa [2,10].

Упрочнение высокотемпературной фазы в состаренных кристаллах приводит к значительному увеличению интервала развития СЭ  $\Delta T_{SE}$  — в 2.5 раза по сравнению с закаленными кристаллами. В закаленных монокристаллах СЭ реализуется при температурах от  $T_{SE1} = 263 \text{ K}$  до  $T_{SE2} = 323 \text{ K}$ , тогда как после старения СЭ наблюдается при температурах от  $T_{SE1} = 253 \text{ K}$  до  $T_{SE2} = 423 \text{ K}$ . Интервал развития СЭ  $\Delta T_{SE}$  в состаренных при 573 K монокристаллах Ti–50.6 at.% Ni является одним из самых широких среди сплавов TiNi [1,3,5].

Таким образом, в состаренных монокристаллах в интервале развития СЭ реализуются как МП  $R-B19'$  под нагрузкой при  $T < T_R$ , так и МП  $B2-B19'$  под

нагрузкой при  $T > T_R$ . При этом аналогично термическому гистерезису при охлаждении/нагреве формирование  $B19'$ -мартенсита из  $R$ -фазы характеризуется широким механическим гистерезисом: в начале интервала СЭ при  $263 \text{ K} = T_{SE1} + 10 \text{ K}$  для  $R-B19'$   $\Delta\sigma = 180 \text{ MPa}$  (рис. 3). Однако, когда  $B19'$ -мартенсит возникает непосредственно из  $B2$ -аустенита, то в состаренных монокристаллах механический гистерезис узкий ( $80-90 \text{ MPa}$ ). Это связано с тем, что в состаренных кристаллах аустенит обладает высоким сопротивлением дислокационному скольжению и развитие МП  $B2-B19'$  под нагрузкой не сопровождается пластическим течением, приводящим к большому рассеянию энергии. Напротив, в низкопрочных закаленных кристаллах развитие СЭ происходит при напряжениях, близких к пределу текучести аустенита  $\sigma_{cr}(M_d) = 730 \text{ MPa}$  и  $B19'$ -мартенсита  $\sigma_{cr}^M \sim 590 \text{ MPa}$  (рис. 1, *b* и 3), поэтому в них механический гистерезис при МП  $B2-B19'$  под нагрузкой широкий ( $\sim 230 \text{ MPa}$ ) и развитие СЭ сопровождается необратимой деформацией.

Как в состаренных, так и в закаленных кристаллах при развитии МП  $B2-B19'$  механический гистерезис слабо изменяется с температурой, что объясняется исходя из модели Ройтбурда [11]. Известно [12], что для  $[001]$ -монокристаллов  $\text{TiNi}$  при сжатии факторы Шмида для раздвойнивания  $B19'$ -мартенсита равны нулю. В этом случае при увеличении температуры и напряжений образования мартенсита не происходит дополнительного рассеяния энергии, связанного с изменением двойниковой структуры мартенсита и искажением плоскости габитуса.

Таким образом, на  $[001]$ -монокристаллах  $\text{Ti-50.6 at.\% Ni}$  экспериментально показано, что низкотемпературное старение при  $573 \text{ K}$ ,  $1.5 \text{ h}$  приводит формированию высокопрочного состояния, которое отличается высоким уровнем прочностных свойств  $B2$ -фазы (не менее  $2100 \text{ MPa}$ ), узким механическим гистерезисом ( $80 \text{ MPa}$ ) и широким интервалом развития СЭ  $\Delta T_{SE} = 170 \text{ K}$  (от  $253$  до  $423 \text{ K}$ ) по сравнению с закаленными кристаллами, где уровень прочностных свойств и интервал развития СЭ в  $2.5-2.7$  раза ниже, а механический гистерезис в  $2.8$  раза шире.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 18-19-00298.

## Список литературы

- [1] *Kaya I., Karaca H.E., Souri M., Chumlyakov Y., Kurkcu H.* // Mater. Sci. Eng. A. 2017. V. 686. P. 73–81.
- [2] *Saghalian S.M., Karaca H.E., Tobe H., Turabi A.S., Saedi S., Saghalian S.E., Chumlyakov Y.I., Noebe R.D.* // Acta Mater. 2017. V. 134. P. 211–220.
- [3] *Chumlyakov Y.I., Kireeva I.V., Panchenko E.Y., Timofeeva E.E., Kretinina I.V., Kuts O.A.* Physics of thermoelastic martensitic transformation in high-strength single crystals // Shape memory alloys: properties, technologies, opportunities. Trans Tech Publ., Ltd, 2015. P. 107–173.
- [4] *Fan Q.C., Zhang Y.H., Wang Y.Y., Sun M.Y., Meng Y.T., Huang S.K., Wen Y.H.* // Mater. Sci. Eng. A. 2017. V. 700. P. 269–280.
- [5] *Otsuka K., Ren X.* // Prog. Mater. Sci. 2005. V. 50. P. 511–678.
- [6] *Kim J.I., Miyazaki S.* // Acta Mater. 2005. V. 53. P. 4545–4554.
- [7] *Kim J.I., Liu Y., Miyazaki S.* // Acta Mater. 2004. V. 52. P. 487–499.
- [8] *Hornbogen E., Mertinger V., Wurzel D.* // Scripta Mater. 2001. V. 44. P. 171–178.
- [9] *Панченко Е.Ю., Чумляков Ю.И., Киреева И.В., Овсянников А.В., Сехитоглу Х., Караман И., Майер Г.* // ФММ. 2008. Т. 106. № 6. С. 597–603.
- [10] *Coughlin D.R., Casalena L., Yang F., Noebe R.D., Mills M.J.* // J. Mater. Sci. 2016. V. 51. N 2. P. 766–778.
- [11] *Roytburd A.L., Slusker Ju.* // Scripta Met. Mater. 1995. V. 32. N 5. P. 761–766.
- [12] *Sehitoglu H., Hamilton R., Canadinc D., Zhang X.Y., Gall K., Karaman I., Chumlyakov Yu., Maier H.J.* // Met. Mater. Trans. A. 2003. V. 34. N 1. P. 5–13.