

На правах рукописи



КОМАРОВ ВИКТОР СЕРГЕЕВИЧ

**ДИАГРАММЫ ДЕФОРМАЦИИ, СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И
СВОЙСТВА ОБЪЕМНЫХ СПЛАВОВ Ti-Ni, ДЕФОРМИРОВАННЫХ В
ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

Специальность 05.16.01

«Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2018

Работа выполнена на кафедре обработки металлов давлением Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

Научный руководитель: Доктор физико-математических наук, профессор
Прокошкин Сергей Дмитриевич

Научный консультант: Кандидат технических наук, доцент
Хмелевская Ирина Юрьевна

Официальные оппоненты: Доктор технических наук, профессор
Маркова Галина Викторовна
Тульский государственный университет

Кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Сундеев Роман Вячеславович
Московский технологический университет

Ведущая организация: **Институт металлургии и материаловедения
им. А.А.Байкова РАН**

Защита состоится «14» июня 2018 года в 15³⁰ ч на заседании диссертационного совета Д 212.132.08 при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 6, стр. 2, ауд. А-305.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» и на сайте <http://www.misis.ru>.

Автореферат разослан « » апреля 2018 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук,
профессор



С.И. Мухин

Общая характеристика работы

Актуальность работы

В настоящее время сплавы с памятью формы (СПФ) на основе Ti-Ni входят в число перспективных, активно развивающихся функциональных материалов. Усложнение конструкций и интеллектуальных устройств, действующих на основе эффекта памяти формы (ЭПФ), влечет за собой повышение требований к комплексу свойств СПФ Ti-Ni. Известно, что наилучший комплекс свойств СПФ Ti-Ni можно получить при формировании в сплаве полностью нанокристаллической (НК) структуры с размером зерна менее 100 нм. Такая структура была сформирована в тонких сечениях, но ее до настоящего времени не удалось получить в объемных заготовках этих сплавов.

Одной из технологических схем интенсивной пластической (мегапластической) деформации объемных образцов является равноканальное угловое прессование (РКУП). Но до настоящего времени в СПФ Ti-Ni методом РКУП при температурах 350-400 °С удалось сформировать только субмикрокристаллическую структуру, не обеспечивающую достижение наиболее высокого комплекса функциональных свойств. Невозможность получения НК структуры с помощью традиционных схем РКУП связана с частичным разупрочнением материала в процессе промежуточных подогревов между проходами.

Решить эту проблему можно поиском новых схем, позволяющих проведение деформации в изотермических условиях в квазинепрерывном режиме, а также использованием комбинированных обработок.

Сложность определения оптимальных режимов деформации СПФ Ti-Ni заключается в отсутствии сведений о диаграммах деформации и формирующейся структуре данных сплавов при температурах ниже 600 °С, что не позволяет в полной мере оценить возможности их практического применения, в том числе с точки зрения технологичности.

Получение кривых течения в широком интервале температур деформации от 20 до 900 °С позволит определить оптимальные режимы деформации СПФ Ti-Ni технического и медицинского назначения для формирования в них НК или другой заданной структуры и реализации высокого комплекса функциональных свойств, а также технологические параметры деформации, определяющие наилучшие ее условия с точки зрения оптимизации нагрузки на оборудование.

Для исследования возможности проведения и особенностей деформации в изотермических условиях при пониженных температурах, актуальность которого следует из проведенного анализа и необходимости получения объемных образцов СПФ Ti-Ni с НК структурой, целесообразно использовать метод экспериментального моделирования на модуле *MaxStrain* многофункционального комплекса *Gleeble*.

Исходя из вышесказанного, была сформулирована **цель настоящей работы:**

Изучить особенности и закономерности деформационного поведения, структурообразования и формирования функциональных свойств сплавов Ti-Ni с памятью формы при термомеханической обработке (ТМО) в широком интервале температур, скоростей и степеней деформации; получить с помощью многоосевой деформации по схеме *MaxStrain* нанокристаллическую структуру в объемных образцах СПФ Ti-Ni и обеспечить соответствующее улучшение комплекса их функциональных свойств.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи:**

1 Построить диаграммы деформации сжатием нестареющих и стареющих СПФ Ti-Ni в широких интервалах температур (20-900 °С), скоростей ($\dot{\epsilon} = 0,1-5 \text{ с}^{-1}$) и степеней (до $\epsilon = 0,9$) деформации, определить их параметры и проанализировать закономерности изменения.

2 Изучить закономерности изменений структуры и фазового состава нестареющих и стареющих СПФ Ti-Ni, определенных при комнатной температуре после деформации сжатием в разных деформационно-температурных условиях.

3 Определить механические (твердость) и функциональные свойства СПФ Ti-Ni после деформации сжатием в разных деформационно-температурных условиях.

4 Исследовать влияние последеформационного отжига (ПДО) на структуру, фазовый состав, механические и функциональные свойства СПФ Ti-Ni, деформированных по разным режимам.

5 Определить оптимальные с точки зрения технологических и функциональных свойств режимы деформации и последеформационного отжига СПФ Ti-Ni общетехнического и медицинского назначения для формирования в них нанокристаллической или другой заданной структуры и реализации высокого комплекса функциональных свойств.

6 Провести квазинепрерывную пластическую деформацию в изотермических условиях на модуле многоосевой деформации *MaxStrain*, входящем в состав комплекса *Gleeble*, для получения ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры СПФ Ti-Ni.

7 Провести комплексное исследование структуры, фазовых превращений и функциональных свойств СПФ Ti-Ni, подвергнутых термомеханической обработке, методами рентгеноструктурного анализа, просвечивающей электронной микроскопии, калориметрии, измерения твердости и термомеханических функциональных испытаний.

8 Исследовать влияние последеформационного отжига при температуре деформации, необходимого для задания формы готового изделия, на структуру и свойства СПФ Ti-Ni.

9 Разработать рекомендации для совершенствования технологии термомеханической обработки объемных заготовок СПФ Ti-Ni, позволяющей получить в них нанокристаллическую структуру и значительно повысить функциональные свойства.

Научная новизна работы:

1 Впервые построены, описаны и проанализированы диаграммы деформации сплавов Ti-Ni с памятью формы двух основных подклассов: нестареющего Ti-50,0 ат.% Ni и стареющего Ti-50,8 ат.% Ni, – при ТМО в широких интервалах температур, скоростей и степеней деформации.

2 Определены температурные области развития динамических процессов разупрочнения (возврата, полигонизации и рекристаллизации) при деформации сжатием в широких интервалах температур, скоростей и степеней деформации и соответствующие изменения функциональных свойств СПФ Ti-Ni.

3 Определено влияние различных режимов квазинепрерывной изотермической деформации по схеме *MaxStrain* на формирование структуры и функциональных свойств объемных СПФ Ti-Ni.

4 Впервые получена нанокристаллическая структура (средний размер элементов структуры 55 ± 10 нм) в объемных образцах СПФ Ti-Ni методом деформации по схеме *MaxStrain*, обеспечившая наиболее высокие значения обратимой деформации и степени восстановления формы.

Практическая значимость работы:

1 Выявлены способ и условия деформации, позволяющие сформировать нанокристаллическую структуру в объемных образцах СПФ Ti-Ni.

2 Разработаны режимы ТМО для формирования заранее заданной структуры и высокого уровня функциональных свойств в СПФ Ti-Ni.

3 Результаты работы использованы при оптимизации технологии производства прутков СПФ Ti-Ni с повышенным уровнем свойств в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ».

Основные результаты и положения, выносимые на защиту:

1 Диаграммы деформации нестареющих и стареющих сплавов с памятью формы Ti-Ni в широких интервалах температур и скоростей деформации сжатием.

2 Установленные температурные области развития динамических процессов разупрочнения и условия достижения установившейся стадии деформации СПФ Ti-Ni.

3 Общие закономерности влияния последеформационного отжига на структуру и способность к формовосстановлению СПФ Ti-Ni.

4 Термомеханические условия квазинепрерывной изотермической деформации по схеме *MaxStrain* для формирования ультрамелкозернистой, в том числе нанокристаллической структуры в объемных образцах СПФ Ti-Ni.

5 Достижение максимально высоких для эквиатного сплава Ti-Ni значений обратимой и полностью обратимой деформации в объемных нанокристаллических образцах в результате деформации *MaxStrain*.

Степень достоверности полученных результатов обеспечена использованием современного аналитического и испытательного оборудования, объемом экспериментальных данных и их статистической обработкой, а также комплексным подходом к решению поставленных задач, основанным на применении современных взаимодополняющих методов исследований, отсутствием противоречий установленных закономерностей основным положениям теоретического металловедения и имеющимся литературным данным.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на следующих научно-технических конференциях: конгрессе «Процессы пластического деформирования авиакосмических материалов. Наука, технология, производство», Самара, 2017 г.; VII-ой Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», Москва, 2017 г.; 5-ом и 6-ом Международном семинаре «Металлические биоматериалы», Москва, 2017 г.; XIV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», Москва, 2015 и 2017 гг.; Научно-техническом семинаре «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов», Москва, 2014, 2016 г.; Международной научной конференции «Сплавы с эффектом памяти формы», Санкт Петербург, 2016 г.; VII-ой и VIII-ой Евразийской научно-практической конференции «ПРОСТ», Москва, 2014 и 2016 гг., 5-ой Международной конференции «Умные и многофункциональные материалы, конструкции и системы CIMTEC», Перуджа, Италия, 2016 г.; Европейском симпозиуме по мартенситным превращениям ESOMAT, Антверпен, Бельгия, 2015 г.; 6-ой Международной конференции по наноматериалам, полученным интенсивной пластической деформацией, NanoSPD6, Мец, Франция, 2014 г. и др.

Работа выполнялась в соответствии с тематическими планами НИОКР университета по ряду проектов, в том числе:

– ФЦП № 14.575.21.0094 2014-2016 гг. «Разработка методов получения адаптивных композиционных наноматериалов на основе обладающего свойствами памяти формы нитинола медицинского и общетехнического назначения»;

– Государственное задание №11.1495.2017/ПЧ 2017-2019 гг. «Разработка технологических основ получения объемных наноструктурных полуфабрикатов сплавов Ti-Ni с повышенными свойствами памяти формы методами квазинепрерывной интенсивной деформации».

Публикации

Основное содержание диссертации опубликовано в 28 печатных работах, в том числе 7 в изданиях, рекомендованных ВАК (из них 6 индексируются в базах Web of Science и/или Scopus), оформлено 3 ноу-хау.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и трех приложений. Работа изложена на 153 листах формата A4, содержит 78 рисунков и 13 таблиц. Список использованных источников включает 160 наименований.

Полученные награды

Диплом лауреата конкурса «Молодые ученые» XX, XXI и XXIII Международной промышленной выставки «Металл Экспо», в 2014, 2015 и 2017 гг.; диплом за лучший устный доклад среди молодых ученых на VII-ой и VIII-ой Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур ПРОСТ» в 2014 и 2016 гг.; грант победителя программы «УМНИК» фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере на 2014-2016 гг.; диплом победителя конференции в рамках 68-х и 69-х Дней науки НИТУ «МИСиС» в 2013 и 2014 гг.; победитель конкурса на получение стипендии Президента РФ для обучения за рубежом в 2013/2014, 2015/2016, 2016/2017 гг. и для обучающихся по приоритетным направлениям в 2017/2018 гг. и др.

Личный вклад

Основные результаты, изложенные в диссертации и в научных публикациях по теме работы, получены лично автором. Он принимал непосредственное участие в определении цели, постановке задач, проведении экспериментальных исследований, анализе полученных результатов, формулировке основных положений и выводов, а также написании статей.

Руководство работой осуществляли научный руководитель д.ф.-м.н., профессор С.Д. Прокошкин и научный консультант к.т.н., доцент И.Ю. Хмелевская (НИТУ «МИСиС»). Часть экспериментальных работ была выполнена в ТУ «Фрайбергская горная академия» (Германия) при поддержке д-р инж., профессора Р. Каваллы и д-р инж. Г. Корпалы.

Основное содержание работы

Глава 1 Аналитический обзор литературы

В данной главе рассмотрены механизмы эффекта памяти формы СПФ на основе Ti-Ni, применяемые в настоящее время технологии их производства, проанализированы факторы, влияющие на диаграммы деформации. Представлен обзор исследований влияния ТМО, включающей интенсивную пластическую (мегапластическую) деформацию, на структуру, фазовый состав и основные функциональные свойства СПФ на основе Ti-Ni и показана необходимость использования новых схем деформации с целью формирования в объемных образцах СПФ Ti-Ni НК структуры и реализации максимально высокого комплекса функциональных свойств. На основе анализа рассмотренной информации были сформулированы основные цели и задачи работы.

Глава 2 Материалы и методы исследования

В данной главе представлен химический состав (таблица 1) и ТМО исследуемых сплавов, описаны методики экспериментальных исследований.

Для построения диаграмм деформации и проведения исследований были использованы прутки из сплавов 1 и 2 диаметром 5 мм и высотой 10 мм. Контрольная обработка включала нагрев до температуры 700 °С (30 мин) с последующим охлаждением в воде. Пластометрические испытания на сжатие проводили на комплексе моделирования горячей деформации *WUMSI* при скоростях деформации 0,1; 1 и 5 с⁻¹ в интервале температур от 20 до 900 °С. Обработку полученных данных проводили с помощью компьютерной программы *AUK – Index Version 3.0*.

Таблица 1 – Химический состав исследуемых сплавов

Сплав	Ni масс. % / ат. %	Ti масс. %	Примеси в масс. %				
			C	O	N	H	Ост.
1	54,95 / 50,0	баланс	0,038	0,038	0,002	не более 0,001	не более 0,1
2	55,80 / 50,8	баланс	0,020	0,050	0,002	не более 0,001	не более 0,1
3	55,25 / 50,2	баланс	0,035	0,030	0,002	не более 0,001	не более 0,1
4	54,98 / 50,0	баланс	0,040	0,030	0,003	не более 0,001	не более 0,1

Исследование структуры и свойств сплавов 1 и 2 после осадки образцов, деформированных со скоростью 1 с^{-1} до степени истинной деформации $\epsilon = 0,5$ проводили в интервале температур от 100 до 900 °С. Образцы исследовали в двух состояниях: непосредственно после деформации и последеформационного отжига (ПДО). ПДО сплава 1 проводили при 400 °С (1 ч), сплава 2 – при 430 °С (1 ч). Немедленное охлаждение после всех обработок проводили в воде.

Сплавы 3 и 4 деформировали в изотермических условиях на модуле многоосевой деформации *MaxStrain* комплекса *Gleeble*. Образцы с исходной рабочей (деформируемой) зоной размером 10x10x11мм деформировали со скоростью 0,5 мм/с и с паузой менее 5 с между обжатиями при термомеханических условиях, представленных в таблице 2. Рабочая часть образца деформируется сжатием двумя бойками, затем образец поворачивают на 90° вокруг продольной оси и повторно деформируют (рисунок 1). Далее, образец поворачивают обратно на 90° и снова деформируют. Этот цикл повторяли многократно.

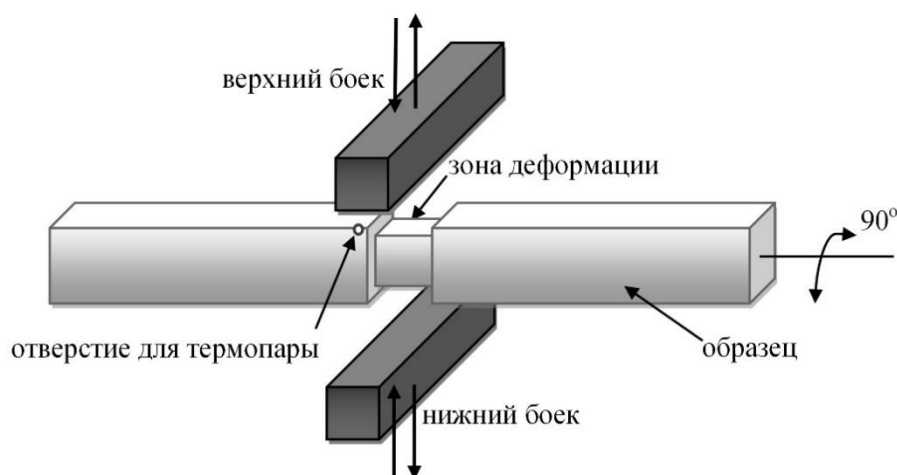


Рисунок 1 – Принцип действия модуля *MaxStrain*

Таблица 2 – Термомеханические условия деформации

№	Обработка	Температура деформации, °С	Количество обжатий	Степень накопленной истинной деформация	Максимальное усилие, кН
Сплав 3					
1	MS1	400	6	3,5	115
Сплав 4					
2	MS2	400	10	4,6	110
3	MS4	370	10	4,6	117
4	MS5	370	10	6,6	148
5	MS6	350	10	6,6	154
6	MS7	350	14	9,5	159
7	MS8	330	14	9,5	168
8	MS11	250	17	11	180

Характеристические температуры мартенситных превращений (МП) определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре *Mettler Toledo*. Охлаждение и нагрев образцов проводили со скоростью 10 °С/мин в интервале температур от минус 100 до 140 °С.

Исследование зеренной структуры сплава 1 и 2 проводили на световом микроскопе *UNION* и электронном сканирующем микроскопе *Tescan Vega 3*. Размер зерен определяли методом случайных секущих.

Электронномикроскопическое исследование проводили на просвечивающих электронных микроскопах *JEM 200CX* и *JEM 2100*.

Рентгенографическое исследование проводили на дифрактометрах *Brucker D8 Advance*, *Ultima IV Rigaku* и *ДРОН-3.0*. Рентгенограммы снимали в $\text{CuK}\alpha$ излучении при комнатной температуре и при 150 °С.

Параметры решетки моноклинного В19'-мартенсита определяли методом наименьших квадратов, а В2-аустенита – методом экстраполяции на $\theta = 90^\circ$.

Твердость по Виккерсу измеряли на твердомере *Металаб 421* при комнатной температуре под нагрузкой 1 Н с выдержкой 10 с.

Основные функциональные свойства СПФ: полную обратимую деформацию ε_{rt} и её составляющие (упругую ε_e , обратимую за счет эффекта памяти формы $\varepsilon_r^{\text{эф}}$ и остаточную необратимую ε_f), максимальную полностью обратимую деформацию ($\varepsilon_{r,1}^{\text{max}}$), степень восстановления формы (СВФ) и температурный интервал восстановления формы определяли термомеханическим методом. Деформацию навели изгибом образцов вокруг оправок различного диаметра, затем разгружали и при последующем нагреве фиксировали остаточную необратимую деформацию ε_f . Деформацию образцов сплавов 1, 3 и 4 проводили при комнатной температуре, а сплава 2 – в жидком азоте.

Исходя из учета разных механизмов памяти формы (эффект памяти формы – ЭПФ и сверхупругость – СУ), общую способность к формовосстановлению оценивали по суммарной обратимой деформации за счет реализации ЭПФ и СУ, т.е. по величине: $\varepsilon_{rt} = \varepsilon_r^{\text{эф}} + \varepsilon_r^{\text{cy}}$. Поскольку условия проводимого эксперимента не позволяли выделить возможную сверхупругую деформацию $\varepsilon_r^{\text{cy}}$ из регистрируемой экспериментально «кажущейся» упругой ε_e , оценку способности сплава к формовосстановлению проводили по величине полной обратимой деформации: $\varepsilon_{rt} = \varepsilon_r^{\text{эф}} + \varepsilon_r^{\text{cy}} = \varepsilon_t - \varepsilon_f$ и степени полного восстановления формы: $\text{СВФ}_t = \varepsilon_{rt}/\varepsilon_t$, где ε_t – полная наводимая деформация. При этом данные по $\varepsilon_r^{\text{эф}}$ и ε_i (наведенной деформации) не теряют своей важности, т.к. описывают формовосстановление именно за счет ЭПФ и были использованы при оценке функциональных свойств после MS-деформации.

Глава 3 Анализ диаграмм деформации сжатием СПФ Ti-Ni в широком интервале температур

В данной главе проанализированы диаграммы деформации сжатием сплавов 1 и 2 до $e = 0,9$ в интервале температур от 900 до 100 °С при скоростях деформации 0,1; 1 и 5 с^{-1} . Форма кривых течения обоих сплавов отвечает общим закономерностям горячей и холодной деформации и определяется конкуренцией динамического упрочнения и разупрочнения, которое при повышении температуры получает все более значительное развитие уже в ходе деформации. В сплаве 2 с повышенным содержанием никеля после всех режимов обработки уровень сопротивления деформации выше, чем у сплава 1 (рисунок 2).

В интервале температур деформации от 900 до 600 °С кривые течения сплава 1 и 2 достаточно быстро (в пределах $e = 0,1$) выходят на установившуюся стадию (рисунок 2 а, г). Увеличение скорости и уменьшение температуры деформации смещает начало установившейся стадии в сторону более высоких степеней деформации. Характер течения сплава 1 меняется начиная с температуры 500 °С: при больших скоростях деформации ($\dot{e} = 1$ и 5 с^{-1}) напряжение течения проходит через пологий максимум, затем уменьшается на $\Delta\sigma \approx 50$ МПа и выходит на установившуюся стадию; в сплаве 2 этот процесс начинается раньше – при 600 °С.

При понижении температуры деформации до 300 °С рост напряжения течения сменяется выходом на установившуюся стадию при степени деформации e более 0,5 при $\dot{e} = 5 \text{ с}^{-1}$, а в случае $\dot{e} = 1$ и 0,1 с^{-1} установившаяся стадия не достигается. Таким образом, температура 300 °С для сплавов 1 и 2 является граничной между высокотемпературным (с установившейся стадией – рисунок 2 б, д) и низкотемпературным (без установившейся стадии – рисунок 2 в, е) типами деформационного поведения.

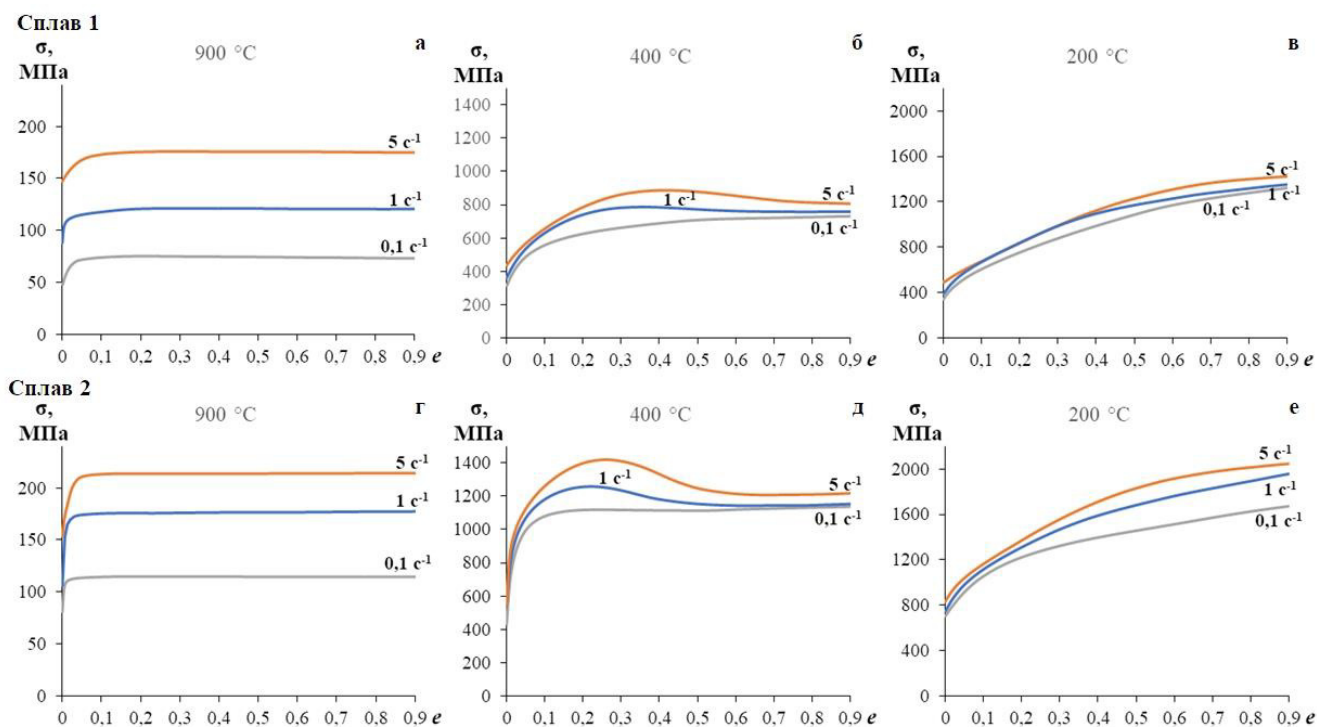


Рисунок 2 – Кривые течения сплава 1 (а-в) и 2 (г-е) при скоростях деформации 0,1; 1 и 5 c^{-1} и температурах 900, 400 и 200 $^{\circ}\text{C}$

В случае деформации обоих сплавов при комнатной температуре наблюдали наиболее сильное деформационное упрочнение и при $\epsilon = 0,3-0,35$ происходило разрушение образцов. Поэтому с технологической точки зрения использование холодной пластической деформации без промежуточных отжигов в цикле термомеханической обработки для получения массивных заготовок из никелида титана нецелесообразно.

Из рассмотрения кривых течения следует важный вывод о достижении установившейся стадии деформации, а, следовательно, о возможности формирования благоприятной динамически полигонизованной субструктуры в широком диапазоне температур (от 300 до 500 $^{\circ}\text{C}$) и скоростей деформации при степенях деформации более 0,5.

Анализ зависимостей максимального напряжения течения от температуры и скорости деформации выявляет различие в характере изменения σ_{max} в сплавах 1 и 2 (рисунок 3 а). Значения σ_{max} сплава 1 плавно уменьшаются с повышением температуры деформации. Причем максимальная скорость уменьшения σ_{max} наблюдается на начальном температурном отрезке, а затем этот процесс «затухает» по мере роста температуры деформации. Такая температурная зависимость свойств характерна для развития в субструктуре деформированного металла процессов возврата, не усложненного наложением деформационного старения.

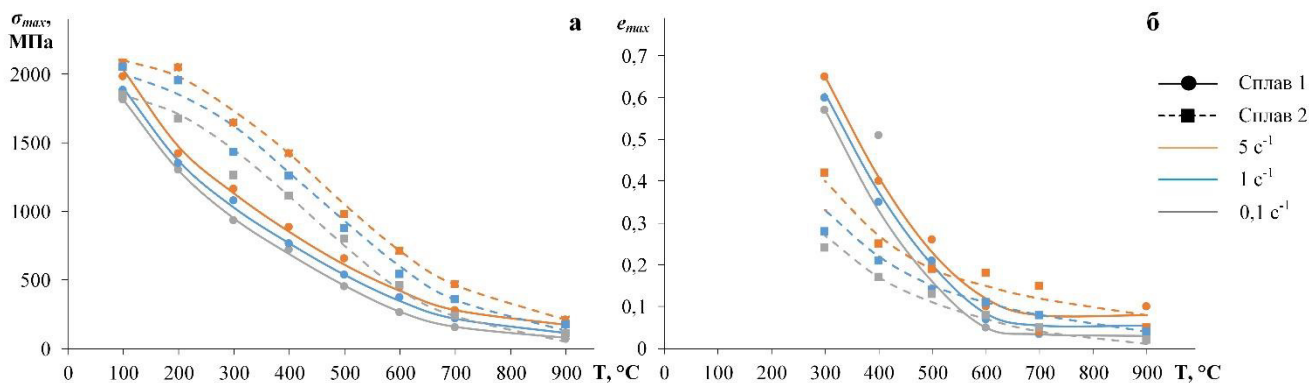


Рисунок 3 – Зависимости сопротивления деформации σ_{max} (а) и параметра ϵ_{max} (б) сплавов температуры деформации

В стареющем же сплаве 2 дисперсионное упрочнение от частиц выделяющейся фазы Ti_3Ni_4 (см. главу 4) и обусловленное ими торможение процессов динамического возврата и полигонизации замедляют падение σ_{max} (рисунок 3 а). Поэтому область наиболее интенсивного разупрочнения сплава 2 сдвигается в интервал температур деформации выше 400 °С.

Характер изменения параметра e_{max} (степень деформации, соответствующая пику или началу установившейся стадии на кривой течения) в сплавах 1 и 2 также различен. Значения e_{max} сплава 1 резко уменьшаются с повышением температуры деформации от 300 до 600 °С (рисунок 3 б) и стабилизируются на уровне не выше 0,1 при дальнейшем росте температуры деформации. В сплаве 2 (рисунок 3 б) e_{max} уменьшается с повышением температуры деформации гораздо медленнее, чем в сплаве 1, причиной чего также выступает тормозящее влияние частиц выделяющейся фазы Ti_3Ni_4 .

Полученный результат экспериментального моделирования – набор кривых течения и их параметров в широком интервале температур и степеней деформаций – представляет собой базу данных и может быть использован при разработке технологии обработки металлов давлением в условиях различных производств.

Глава 4 Структура и свойства СПФ Ti-Ni, подвергнутых деформации сжатием и последеформационному отжигу

Исходя из данных, представленных в предыдущей главе, для исследования структуры и свойств с целью выявления оптимальных режимов деформации для формирования благоприятной структуры и функциональных свойств СПФ Ti-Ni выбрали наиболее представительный деформационный режим: степень деформации $e = 0,5$ при скорости $\dot{\epsilon} = 1 \text{ с}^{-1}$. Деформацию осуществляли при температурах от 100 до 900 °С. ПДО сплава 1 проводили при 400 °С, а сплава 2 – при 430 °С, что ниже температур рекристаллизации этих сплавов (450 и 550 °С соответственно) и определяется необходимостью устранения избыточного деформационного наклепа для повышения пластичности, достижения требуемых функциональных свойств, а также предполагает операцию задания рабочей («вспомогательной») формы конечному изделию.

Электронномикроскопическое исследование сплава 1 показало, что особенности дислокационной субструктуры аустенита вуалируются субструктурой образовавшегося при охлаждении В19'-мартенсита, поскольку дислокационная субструктура деформированного аустенита наследуется мартенситом, который накладывает на нее собственную дислокационную субструктуру. Это делает невозможным детальный анализ структурного состояния после деформации в нижнем интервале температур деформации (100-400 °С). Только после деформации сплава 1 при 500 °С, когда мартенсит наследует сформировавшиеся в аустените четкие субграницы, на фоне кристаллов видны унаследованные ими субзерна полигонизированной субструктуры аустенита (рисунок 4). Такое состояние можно охарактеризовать как переходное от динамически полигонизованного к рекристаллизованному, поскольку местами кристаллы В19'-мартенсита располагаются внутри мелких рекристаллизованных зерен (2-5 мкм). Структура аустенита сплава 1 после деформации при 600 °С преимущественно, а после деформации при 700 °С полностью рекристаллизована.

Исследование зеренной структуры сплава 2 в световом микроскопе показало, что средний размер зерна В2-аустенита, измеренный после деформации при температурах от 100 до 600 °С, с



Рисунок 4 – Структура сплава 1 после деформации при 500 °С.
Просвечивающая электронная микроскопия

ростом температуры деформации незначительно увеличивается с 16 до 22 мкм, при этом вытянутая форма зерна сохраняется (рисунок 5). Этот рост кажущийся поскольку при статистическом анализе в расчет могли войти деформационные полосы, контуры которых исчезают по мере роста температуры деформации и развития полигонизации. Деформация при 700 °С приводит к образованию новых мелких зерен (за счет динамической рекристаллизации), средний же размер зерна практически не изменяется (23 мкм, как и в результате контрольной обработки). Повышение температуры деформации до 900 °С приводит к полной рекристаллизации и увеличению среднего размера зерен до 33 мкм (рисунок 5).

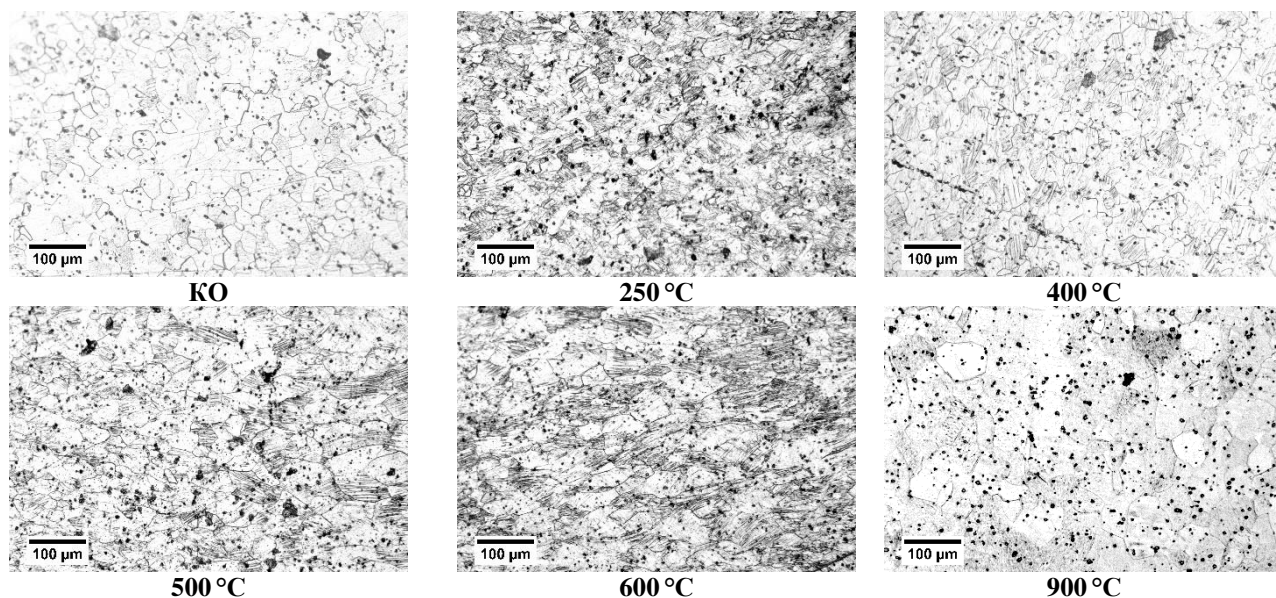


Рисунок 5 – Структура сплава 2 после деформации при различных температурах. Световая микроскопия

При электронномикроскопическом исследовании сплава 2 сравнивали структурные состояния, наблюдаемые непосредственно после деформации сжатием при температурах 200, 400 и 600 °С, со структурными состояниями после ПДО.

Деформация при температуре 200 °С приводит к образованию развитой дислокационной субструктуры с очень высокой плотностью дислокаций на фоне полос деформации и/или мартенситоподобных приблизительно параллельных пластин (рисунок 6 а). Местами такая дислокационная субструктура может быть охарактеризована как ячеистая. На микродифракционной картине идентифицируются рефлексы В2-аустенита и многочисленные рефлексы R-фазы. Характерные рефлексы фаз указаны стрелками. Поиск рефлексов и соответствующих особенностей контраста фазы Ti_3Ni_4 , которая могла бы образоваться в результате динамического деформационного старения, не обнаружил явных ее следов.

ПДО при 430 °С приводит к появлению контраста в виде чрезвычайно дисперсной (наноразмерной) точечной ряби, вуалирующей дислокационную субструктуру и оттеняющей границы деформационных полос в В2-аустените и кристаллов R-фазы. На электронно-дифракционной картине появляются дополнительные очень слабые и размытые рефлексы. Некоторые из них удалось атрибутировать как рефлексы фазы Ti_3Ni_4 (рисунок 6 б). Идентификация выделившейся при ПДО фазы Ti_3Ni_4 была проведена и при сравнительном анализе темнопольных изображений, формирующихся в рефлексах В2 (R) от разных ориентировок. Каждая темная область на обоих темнопольных изображениях содержит россыпь наноразмерных светящихся точек, которые и являются частицами фазы Ti_3Ni_4 .

Деформация при температуре 400 °С также приводит к образованию развитой дислокационной субструктуры В2-аустенита, характерной для стадии полигонизации и унаследованной R-фазой (рисунок 7 а). При этом уже в результате деформации на электронограмме обнаруживаются очень слабые и размытые дополнительные рефлексы, а на

темнопольном изображении выявляется россыпь наноразмерных светящихся точек – частиц фазы Ti_3Ni_4 . Это логично, поскольку в процессе деформации при повышенной температуре (400 °С) динамическое деформационное старение развивается в большей степени по сравнению с деформацией при 200 °С.

После ПДО присутствуют все три фазы, причем частицы фазы Ti_3Ni_4 заметно подрастают (рисунок 6 б). Полигонизованная дислокационная субструктура после этой обработки различается с трудом, вследствие наложения изображений R-фазы и выделившихся при старении частиц Ti_3Ni_4 .

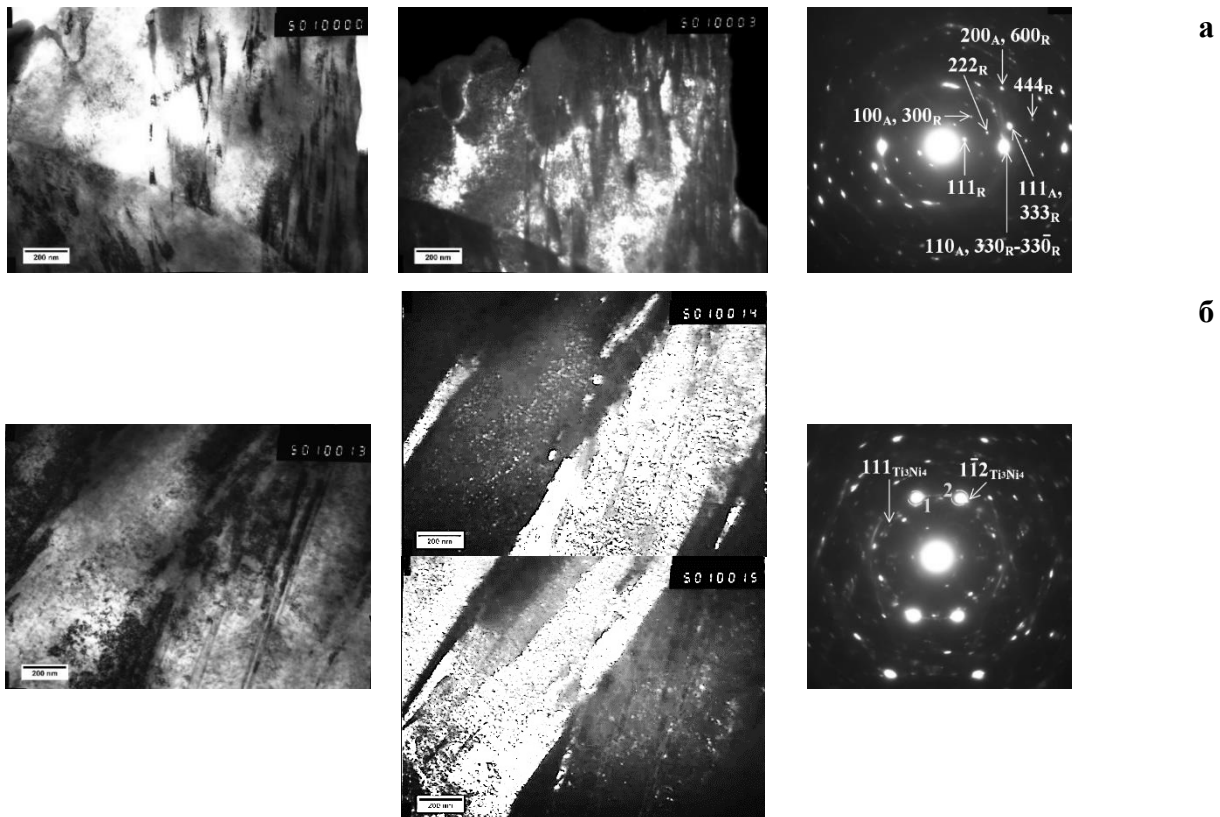


Рисунок 6 – Структура сплава 2 после деформации при 200 °С (а) и после ПДО при 430 °С (б); справа налево: светлопольные, темнопольные изображения и дифракционные картины (1 и 2 – рефлексы, в которых получены темнопольные изображения)

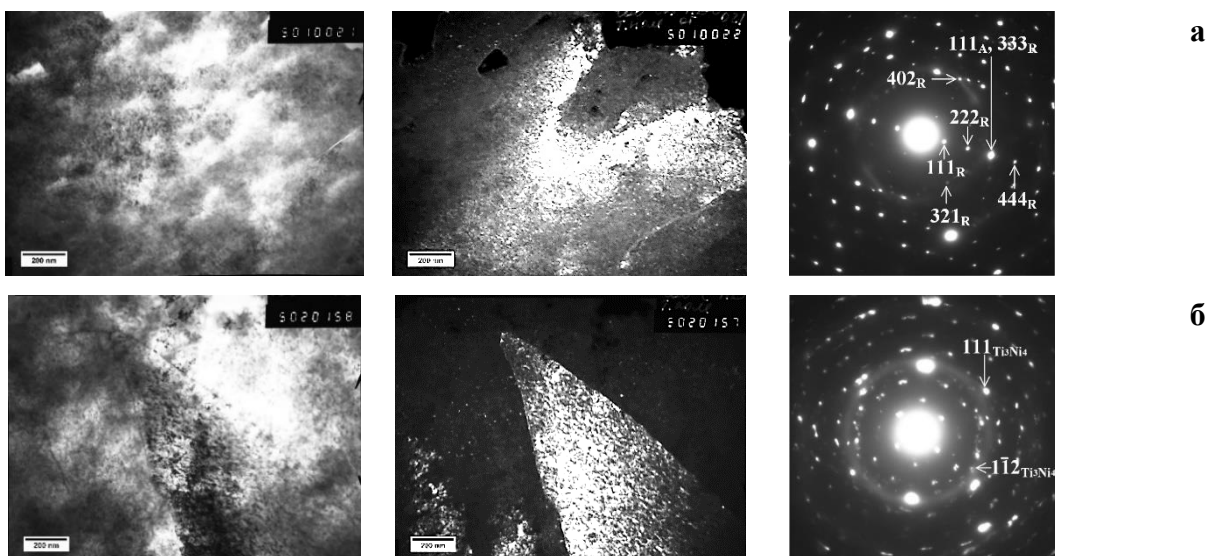


Рисунок 7 – Структура сплава 2 после деформации при 400 °С (а) и после ПДО при 430 °С (б); справа налево: светлопольные, темнопольные изображения и дифракционные картины

После деформации при температуре 600 °С наблюдаются довольно крупные зерна с небольшой плотностью дислокаций (около 10^9 см^{-2}). В структуре присутствуют В2-аустенит и R-фаза, а признаков присутствия фазы Ti_3Ni_4 не обнаружено. ПДО приводит к выделению частиц фазы Ti_3Ni_4 более крупных, чем после деформации при более низких температурах.

О деформационном упрочнении сплавов в результате деформации сжатием судили по изменению твердости и ширины рентгеновских линий (110) В2-аустенита и (002) В19'-мартенсита.

Твердость сплава 1 систематически меньше, чем сплава 2, на 50-100 HV. С увеличением температуры деформации от 100 до 900 °С твердость уменьшается. Это уменьшение происходит медленнее в сплаве 2 в области температур деформации ниже 600 °С, соответствующей деформационному старению сплава 2. При температуре деформации 600 °С и выше твердость приближается к уровню контрольной обработки, что свидетельствует о протекании рекристаллизации.

Отжиг сплава 1 после деформации при 200 °С и выше не приводит к изменению твердости по сравнению с деформированным состоянием (рисунок 8). При температуре 400 °С в сплаве 1 еще сохраняется развитая дислокационная субструктура В2-аустенита с высокой плотностью дислокаций, что, видимо, и не дает развиваться сильному разупрочнению при ПДО после низкотемпературной деформации. В стареющем сплаве 2 ситуация отличается: ПДО при 430 °С сопровождается увеличением твердости после деформации в интервале 100-600 °С (рисунок 8). Этот эффект ПДО является очевидным следствием статического дисперсионного упрочнения и торможения разупрочняющих предрекристаллизационных процессов.

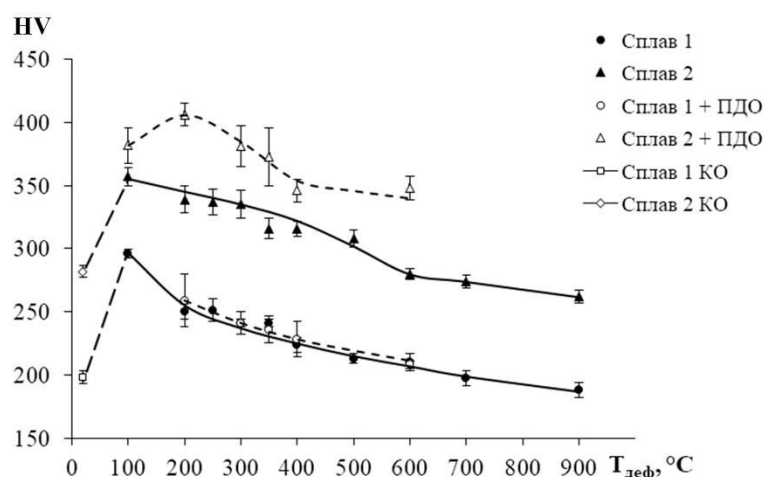


Рисунок 8 – Изменение твердости сплавов 1 и 2 после различных режимов деформации и ПДО

Фазовый состав сплавов оценивали с помощью рентгенографического анализа. При комнатной температуре на рентгенограмме сплава 1 после всех режимов обработки присутствуют сильные линии В19'-мартенсита. Количество остаточных фаз (R и/или В2) не превышает 5-10 %. В сплаве 2 при комнатной температуре В19'-мартенсит отсутствует, наблюдаются только одиночные линии В2-аустенита, на которые накладываются линии R-фазы. По результатам структурного анализа были построены зависимости ширины рентгеновской линии {110}, размера зерна и твердости В2-аустенита сплава 2 от температуры деформации, приведенные на рисунке 9 а.

Полученные закономерности согласуются с общими представлениями о структурообразовании сплавов Ti-Ni в условиях деформации. С ростом температуры деформации ширина рентгеновской линии уменьшается сначала медленно (до 300 °С), затем быстро (от 300 до 600 °С) и далее стабилизируется (рисунок 9 а).

Такое изменение ширины линии свидетельствует об уменьшении степени дефектности кристаллической решетки за счет последовательного протекания процессов возврата, полигонизации и рекристаллизации.

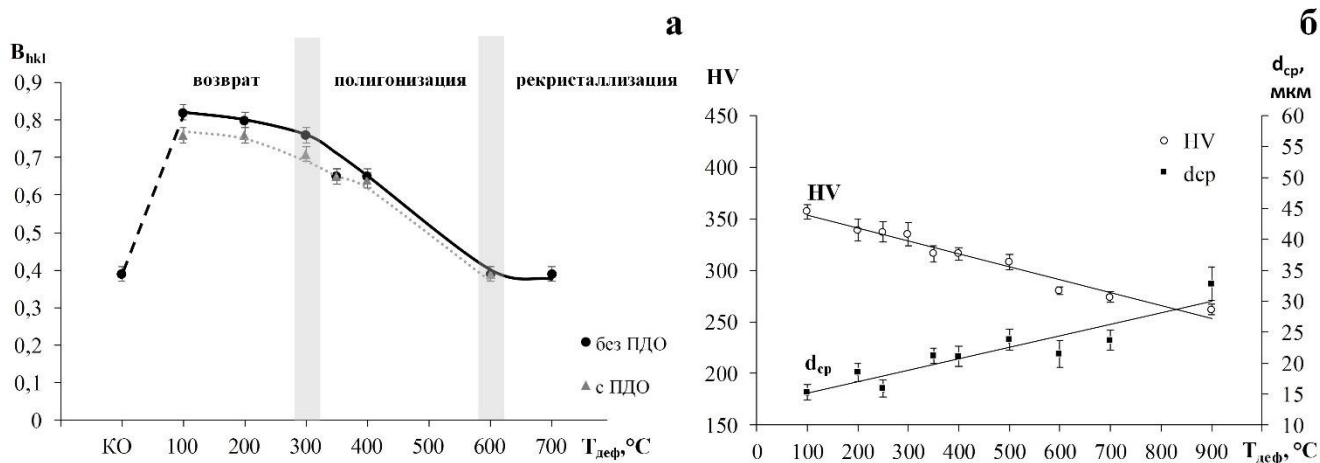


Рисунок 9 – Зависимость ширины линии $\{110\}$, размера зерна и твердости В2-аустенита сплава 2 после деформации при различных температурах (а); зависимости твердости и размера зерна от режимов деформации (б)

Однако быстрое уменьшение дефектности решетки при отсутствии изменения размера зерна в сплаве 2 в интервале температур 300-600 °C не сопровождается резким уменьшением твердости (рисунок 9 б). Очевидно, в этом случае субструктурное разупрочнение компенсируется дисперсионным упрочнением от выделяющихся частиц фазы Ti_3Ni_4 . В нестареем сплаве 1 указанный эффект не проявляется.

ПДО при температуре выше температуры деформации немного уменьшает ширину рентгеновских линий, а при температуре деформации и ниже практически не изменяет её (рисунок 9 а).

Сравнительное исследование механического поведения (см. главу 3), процессов структуро- и фазообразования в широком интервале температур деформации (100-900 °C) СПФ Ti-Ni, изменения твердости и совместный анализ результатов позволили обосновать принципиально важный вывод о границах температурных областей развития динамических процессов разупрочнения в условиях деформации СПФ Ti-Ni. Он заключается в следующем. Область динамического возврата сплавов 1 и 2 составляет 100-300 °C, что следует из наблюдения очень высокой плотности дислокаций и субструктуры типа ячеистой, а также превалирования динамического деформационного упрочнения над разупрочнением. Область динамической полигонизации сплава 1 составляет 300-500 °C, сплава 2 – 300-600 °C, о чем свидетельствует формирование полигонизованной субструктуры, ускоренное уменьшение ширины рентгеновской линии и достижение установившейся стадии на диаграмме деформации. Область динамической рекристаллизации сплава 1 лежит выше 500 °C, сплава 2 – выше 600 °C, что подтверждается наблюдением новых рекристаллизованных зерен и «возвращением» ширины рентгеновской линии к уровню контрольной обработки. Замедление перехода к рекристаллизации в сплаве 2 по сравнению со сплавом 1 объясняется тормозящим влиянием выделяющихся дисперсных частиц фазы Ti_3Ni_4 на миграцию границ и субграниц в аустените.

Известно, что функциональные свойства являются структурно-чувствительными. Исследование функциональных характеристик сплава 1 показало, что его способность к формовосстановлению зависит от температуры деформации и соотношения её с температурой ПДО. Так, СВФ при наведенной деформации $\varepsilon_i = 8 \%$ максимальна после деформации при 350-500 °C, отвечающей формированию динамически полигонизованной субструктуры. ПДО после деформации ниже температуры ПДО значительно увеличивает СВФ вследствие развития статической полигонизации, а после деформации при температуре ПДО и выше не вносит изменений в СВФ, поскольку существенно не изменяет структуру (рисунок 10 а).

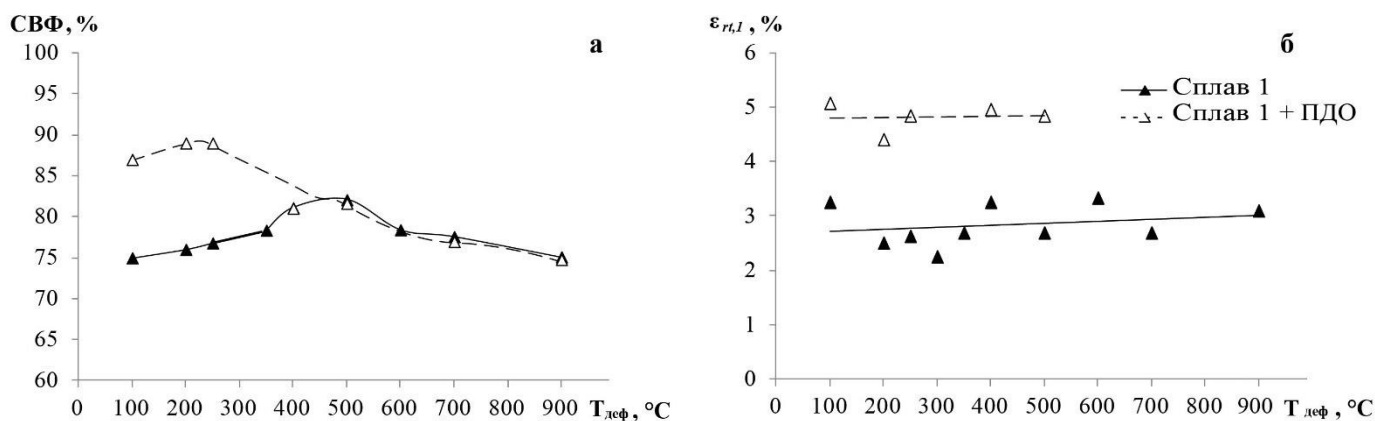


Рисунок 10 – Характеристики формовосстановления сплава 1 в зависимости от режимов обработки: степень восстановления формы до и после ПДО при наведенной деформации $\varepsilon_i = 8 \%$ (а); максимальная полностью обратимая деформация до и после ПДО (б)

Как показано на рисунке 10 б, влияние ПДО на величину полностью обратимой полной деформации $\varepsilon_{rt,1}^{max}$ сплава 1 аналогично влиянию на СВФ. Видно, что ПДО повышает $\varepsilon_{rt,1}^{max}$ с 2,5-3 до 4,5-5 % для случаев деформации в интервале температур 100-500 °C.

Сплавы «заэкваторного» состава обладают гораздо более высокими характеристиками формовосстановления и пониженным интервалом температур мартенситных превращений по сравнению с экваторными. После всех использованных режимов деформации величина полностью обратимой деформации была не менее 7 %. Максимальные значения полностью обратимой деформации $\varepsilon_{rt} = 9 \%$ были получены после деформации при 400-600 °C. ПДО привел к увеличению ε_{rt} в случае деформации при 400 °C и выше – максимально до 10-11,5 %.

Установлено изменение соотношения составляющих полной обратимой деформации ε_{rt} от режимов деформации. В сплаве 1 после деформации в температурном интервале 100-350 °C практически для всех значений наводимой деформации (от 1,3 до 13 %) доля обратимой сверхупругой деформации ε_{rt}^{cy} больше обратимой деформации ЭПФ $\varepsilon_r^{эф}$. После деформации в температурном интервале 400-900 °C это соотношение изменяется в пользу $\varepsilon_r^{эф}$ на отрезке наводимой деформации ε_t от 1,3 до 8 %. При ε_t более 8 % для режимов с деформацией при 400, 600, 700 и 900 °C сверхупругая составляющая снова преобладает над составляющей ЭПФ. В сплаве 2 соотношение вкладов ЭПФ и СУ в полную обратимую деформацию после большинства режимов было в пользу ЭПФ. После деформации при 300 °C эти доли были близки по величине ($\varepsilon_{rt}^{cy} = 6,4 \%$ и $\varepsilon_{rt}^{эф} = 5,4 \%$).

Таким образом, наиболее высокие характеристики формовосстановления при высоких значениях наводимой деформации (11-12 %), близких к теоретическому ресурсу обратимой деформации, в сплаве 1 получены после деформации в интервале 350-500 °C, а в сплаве 2 – при 400-600 °C.

В целом применение ПДО в сплавах 1 и 2 приводит к повышению функциональных характеристик формовосстановления. Если температура ПДО выше температуры деформации, то ПДО вносит изменения в структуру деформированного сплава (вследствие развития процессов возврата и полигонизации) и функциональные свойства повышаются. Если температура ПДО равна или ниже температуры деформации, то ПДО не оказывает существенного влияния на функциональные свойства экваторного сплава. В заэкваторном сплаве положительное влияние ПДО выражено в большей мере в случае, когда температура ПДО ниже температуры деформации (вследствие дисперсионного упрочнения).

Глава 5 Влияние квазинепрерывной изотермической деформации по схеме *MaxStrain* и последеформационного отжига на структуру и свойства СПФ Ti-Ni

Анализ результатов, представленных в главах 3 и 4, позволил определить наиболее перспективный температурный интервал (300-500 °С) проведения деформации (в том числе и мегапластической) с точки зрения формирования динамически полигонизованной и/или ультрамелкозернистой структуры с повышенным уровнем функциональных свойств в СПФ Ti-Ni эквиатомного состава.

На этапе предварительных исследований и апробации схемы интенсивной пластической деформации на модуле многоосевой деформации *MaxStrain* (MS) применительно к СПФ Ti-Ni использовали слабостареющий сплав 3 (Ti-50,2 ат.% Ni). После деформации при 400 °С со степенью $e = 3,5$ образцы были подвергнуты отжигу при температурах 350, 400 и 700 °С. Исследование структуры и свойств после MS-деформации производили в сравнении с традиционной технологией – горячей ротационной ковкой (РК) при температуре 800-900 °С.

Электронномикроскопическое исследование показало, что структура после MS-деформации, в отличие от крупнозернистой рекристаллизованной структуры после РК (рисунок 11 а), отличается высокой плотностью дислокаций и наличием как малоугловых, так и высокоугловых границ (рисунок 11 б). Кольцевая точечная дифракционная картина с локальными дуговыми местами фрагментированными сгущениями, приведенная на рисунке 11 б, характерна для такого смешанного состояния. Размер элементов такой структуры (зерен и субзерен) находится в пределах от 50 до 300 нм. Большой разброс размеров структурных элементов и их расположение в субмикроструктурном диапазоне указывает на необходимость существенного увеличения накопленной степени деформации для попадания в нанометрический диапазон.

По данным рентгенографического исследования значительное уширение рентгеновских линий, наблюдаемое после MS-деформации, сохраняется в результате ПДО при температуре 350 и 400 °С, а ПДО при 700 °С привел к резкому уменьшению ширины линий вследствие рекристаллизации В2-аустенита.

Образцы, в состояниях как непосредственно после MS-деформации, так и после ПДО при температурах 350 и 400 °С (1 ч), показали высокую полностью обратимую деформацию: $\varepsilon_{r,1}^{max} = 7\%$. ПДО при 700 °С (30 мин) приводит к формированию рекристаллизованной структуры В2-фазы и резкому уменьшению полностью обратимой деформации до $\varepsilon_{r,1}^{max} = 2\%$. Такие же значения полностью обратимой деформации получены после ротационнойковки, также формирующей рекристаллизованную структуру В2-аустенита (рисунок 11 а).

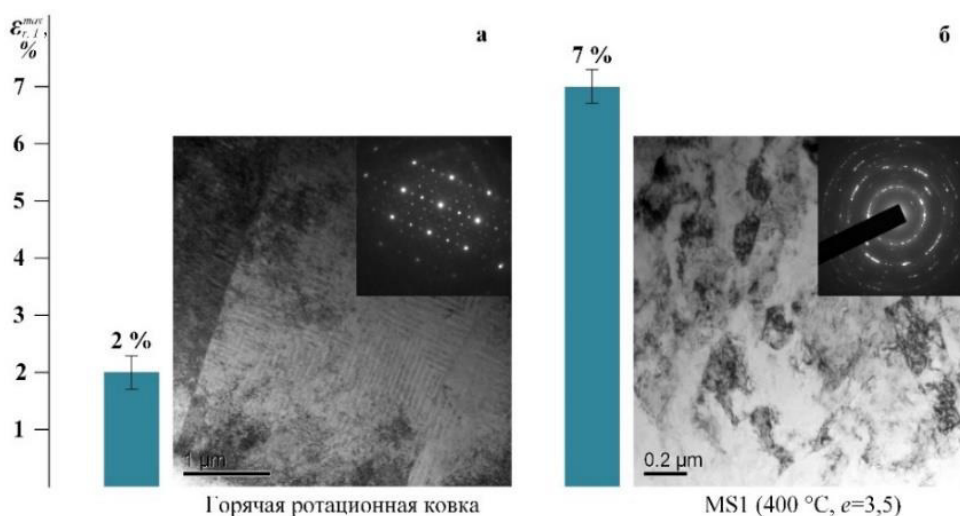


Рисунок 11 – Полностью обратимая деформация и микроструктура после ротационнойковки (а) и MS -деформации (б)

Таким образом, проведенные предварительные исследования показали, что структура, полученная в результате квазинепрерывной изотермической деформации (400 °С, $\epsilon=3,5$) на модуле *MaxStrain* приближается к нанокристаллической и обеспечивает значительное преимущество по основному функциональному свойству – полностью обратимой деформации – по сравнению с рекристаллизованной структурой, характерной для традиционных обработок.

В дальнейших исследованиях, чтобы исключить влияние старения на формирование нанокристаллической структуры в объемных образцах СПФ Ti-Ni, был использован нестаревший эквиатомный сплав 4 (Ti-50,0 ат.% Ni). В этих экспериментах постепенно повышали степень и понижали температуру деформации (до $\epsilon = 11$ и $T = 250$ °С).

Калориметрическое исследование кинетики мартенситных превращений в сплаве 4 показало, что после *MS*-деформации обратное МП $B19' \rightarrow B2$ в обоих сплавах как правило идет в две стадии: $B19' \rightarrow R$ и $R \rightarrow B2$. Обособление этих превращений при охлаждении возрастает с ростом величины и понижением температуры деформации (рисунок 12), что особенно ярко проявляется после деформации в наиболее «жестких» условиях (режим *MS11*: $\epsilon = 11$, $T = 250$ °С).

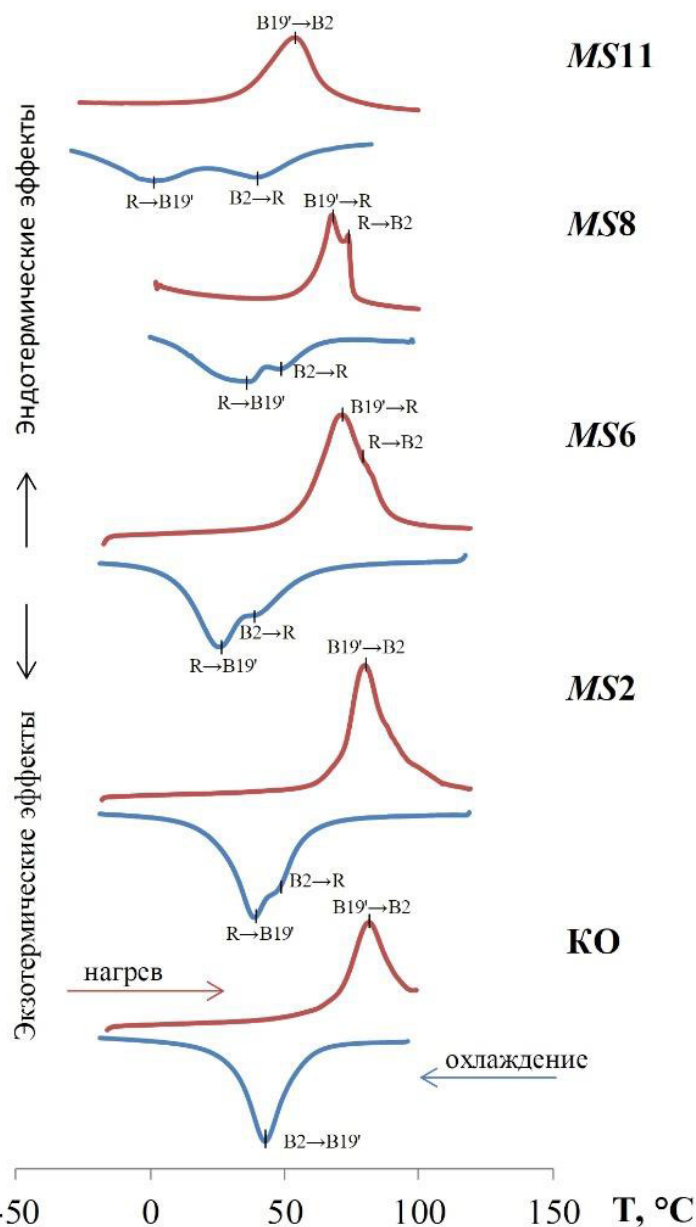


Рисунок 12 – Калориметрические кривые сплава 4 после *MS*-деформации и КО

В то же время при обратном мартенситном превращении наблюдается один калориметрический пик. После *MS*-деформации этот пик асимметричен, очевидно, вследствие развития непрерывного обратного превращения $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$. Снижение температур прямого и обратного МП проявляется только после деформации $e = 6,6$ и более (режимы *MS5-MS11*). ПДО при температуре деформации не изменяет характер МП: они протекают через промежуточную *R*-фазу. Выраженный эффект ПДО проявляется в образцах *MS8* в виде сужения (около $10\text{ }^{\circ}\text{C}$) интервалов МП.

Результаты рентгенографического анализа показали, что после деформации со степенью $e = 4,6$ (режимы *MS2, MS4*), как и в исходном состоянии, при комнатной температуре присутствуют линии *B19'*-мартенсита, отчетливых линий *R*-фазы или *B2*-аустенита не обнаружено. После деформации $e = 6,6$ (*MS5*) линии *R*-фазы появляются, и количество ее растет за счет уменьшения количества мартенсита с ростом деформации до $e = 11$ (режимы *MS7-MS11*). Такое изменение фазового состава обусловлено понижением температурного интервала прямого мартенситного превращения $R \rightarrow B19'$ с ростом дефектности решетки (рисунок 13). Об увеличении дефектности решетки при повышении степени и понижении температуры деформации свидетельствует соответствующее увеличение ширины рентгеновских линий *B2*-аустенита. ПДО сопровождается некоторым сужением линий *B2*-аустенита – дефектность решетки снижается (рисунок 13).

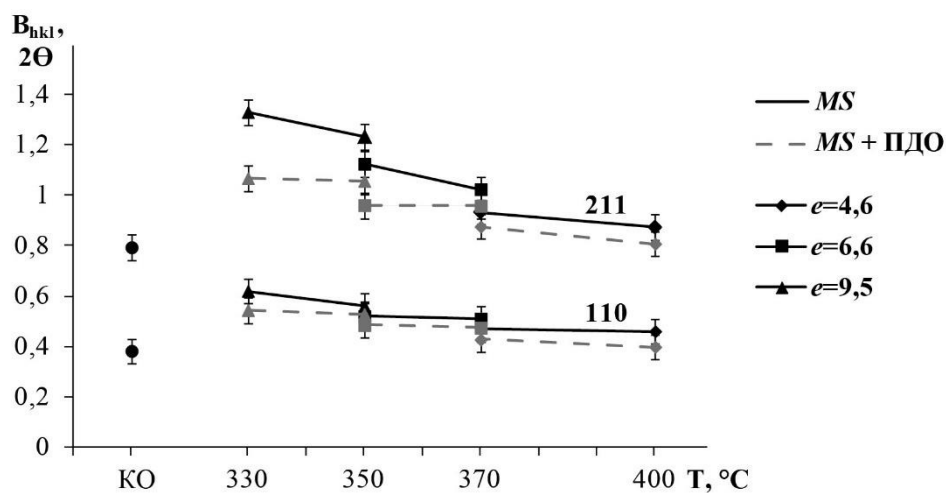


Рисунок 13 – Зависимость ширины линий *B2*-аустенита от накопленной деформации

Электронномикроскопическое исследование подтвердило присутствие трех основных фаз: *B19'*- и *R*-мартенситов, а также *B2*-аустенита на фоне развитой дислокационной субструктуры с плотностью свободных дислокаций оценочно около 10^{11} см^{-2} и неравноосных структурных элементов – зерен и субзерен субмикронного размера, имеющих преимущественную пространственную ориентировку. Анализ светлопольных и темнопольных изображений совместно с дифракционными картинками выявляет группировки близко ориентированных структурных элементов (субзерен) и отдельные светлые элементы – зерна с высокоугловой разориентировкой (рисунок 14).

Для того чтобы представить структурно-морфологические особенности формирующейся наноструктуры в объеме, электронномикроскопическое исследование после обработки *MS11* провели, используя в качестве заготовок для фольг пластины, вырезанные в трех взаимно-перпендикулярных плоскостях образца: параллельной направлению нагрузки и перпендикулярной направлению свободного течения металла (как и в случае всех других обработок, *MS1-MS8*) – плоскость 1; параллельной направлению нагрузки и параллельной направлению свободного течения металла – плоскость 2; перпендикулярной направлению нагрузки – плоскость 3 (рисунок 15).

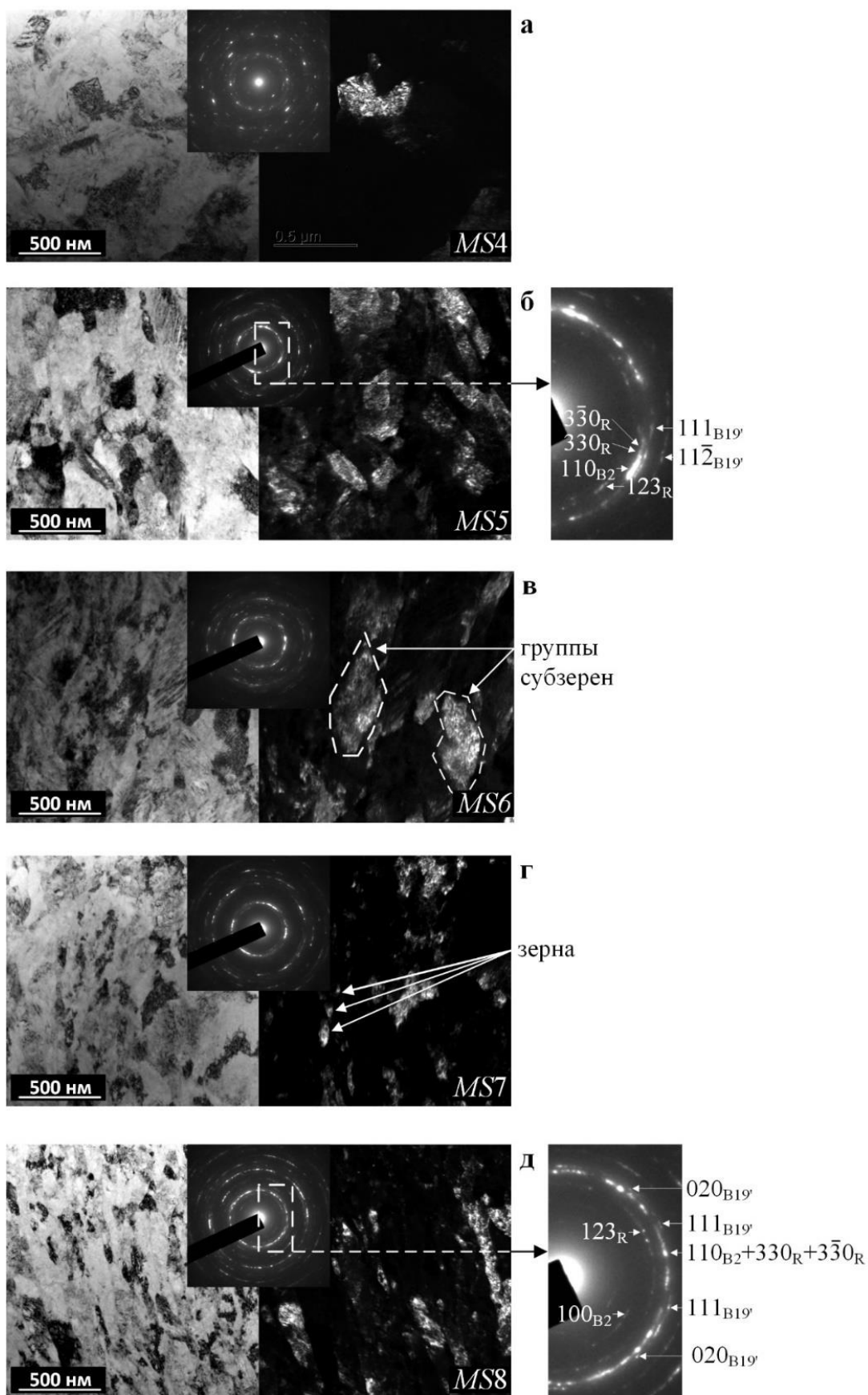


Рисунок 14 – Структура сплава 4 после деформации по режимам *MS4* (а), *MS5* (б), *MS6* (в), *MS7* (г) и *MS8* (д). Просвечивающая электронная микроскопия: слева светлопольные, справа темнопольные изображения, между ними дифракционные картины

Структура, наблюдаемая во всех трех плоскостях, практически одинакова. Она представляет собой в основном области, содержащие наноразмерные зерна и субзерна (рисунок 15 а, в, д). Эти структурные элементы имеют как равноосную, так и в разной степени вытянутую форму. Их средний поперечный размер, измеренный на фольгах плоскостей 1, 2 и 3, одинаков: он меньше, чем в случае *MS8*, и составляет соответственно 56 ± 10 , 48 ± 10 и 54 ± 10 нм. Местами также наблюдаются более крупные, субмикронные бесформенные области с высокой плотностью дислокаций внутри (рисунок 15 б, г, е). Следовательно, морфология структурных элементов по мере увеличения числа обжатий воспроизводится как при четном числе обжатий ($N = 10-14$ при *MS2-MS8*), так и при нечетном ($N = 17$ при *MS11*).

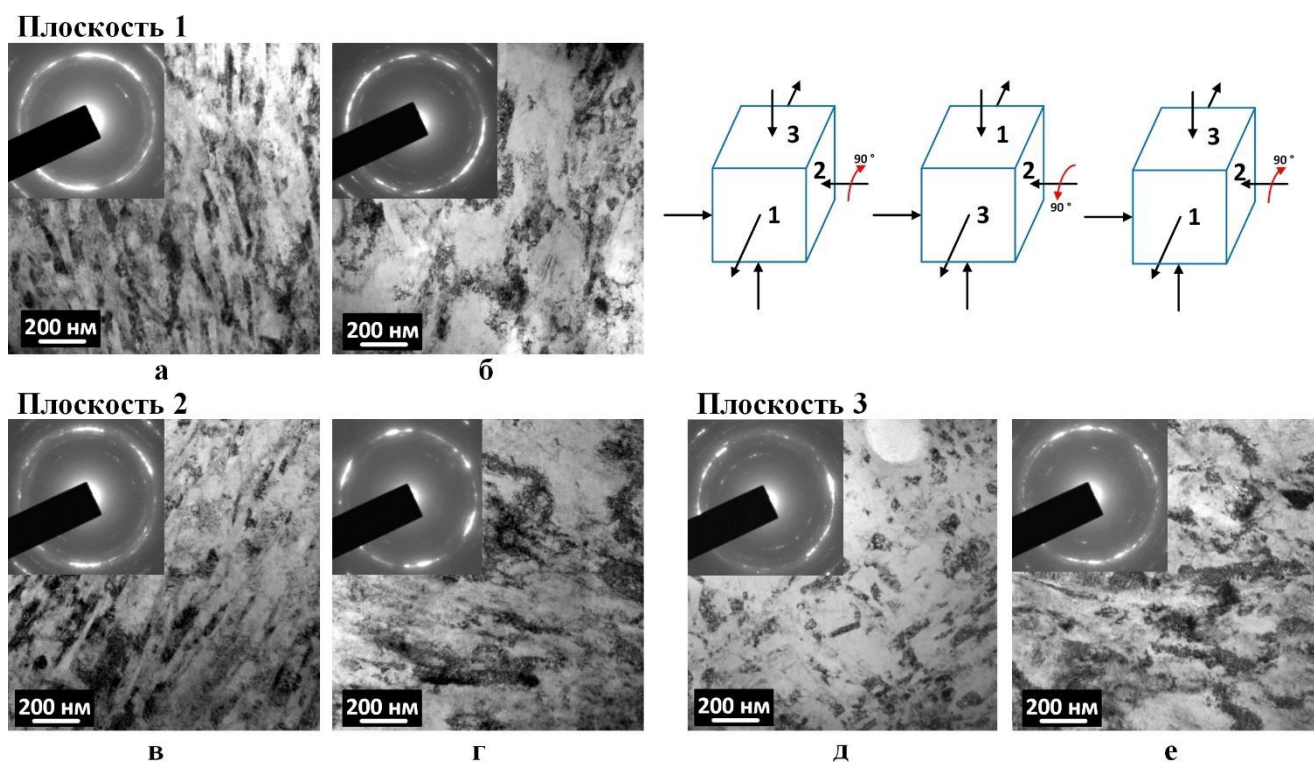


Рисунок 15 – Структура сплава 4 после деформации по режиму *MS11* в трех плоскостях.
Просвечивающая электронная микроскопия

Таким образом, морфология формирующихся при *MS*-деформации структурных элементов определяется не их деформацией в соответствии с макродеформацией всего образца, а процессами деформации и структурообразования на микроуровне в условиях чередования двух схем сложного трехосного деформированного состояния. Механизмы этих процессов нуждаются в специальном исследовании, которое не входило в задачи настоящей работы.

Статистический анализ размера структурных элементов по светлопольным изображениям показал, что увеличение степени деформации с 4,6 до 11 и понижение температуры с 370 до 250 °С приводит к уменьшению среднего размера зерен/субзерен в направлении, перпендикулярном плоскости последнего обжатия, со 160 ± 15 до 55 ± 10 нм. Из сравнения дифракционных картин видно, что заполнение дифракционных колец точечными рефlekсами при этом становится более плотным, что также свидетельствует об измельчении зерен. Следует особо отметить факт достижения среднего размера структурных элементов менее 100 нм, т.е. формирования действительно нанокристаллической структуры, поскольку до сих пор в объемных образцах СПФ Ti-Ni удавалось получать только субмикрокристаллическую структуру.

По результатам статистического анализа структуры после всех использованных режимов *MS*-деформации была построена диаграмма, наглядно показывающая связь между режимами обработки и размерами структурных элементов и позволяющая, определить область режимов

обработки для получения разных размеров структурных элементов, в том числе наноструктуры, в сплаве 4 (рисунок 16).

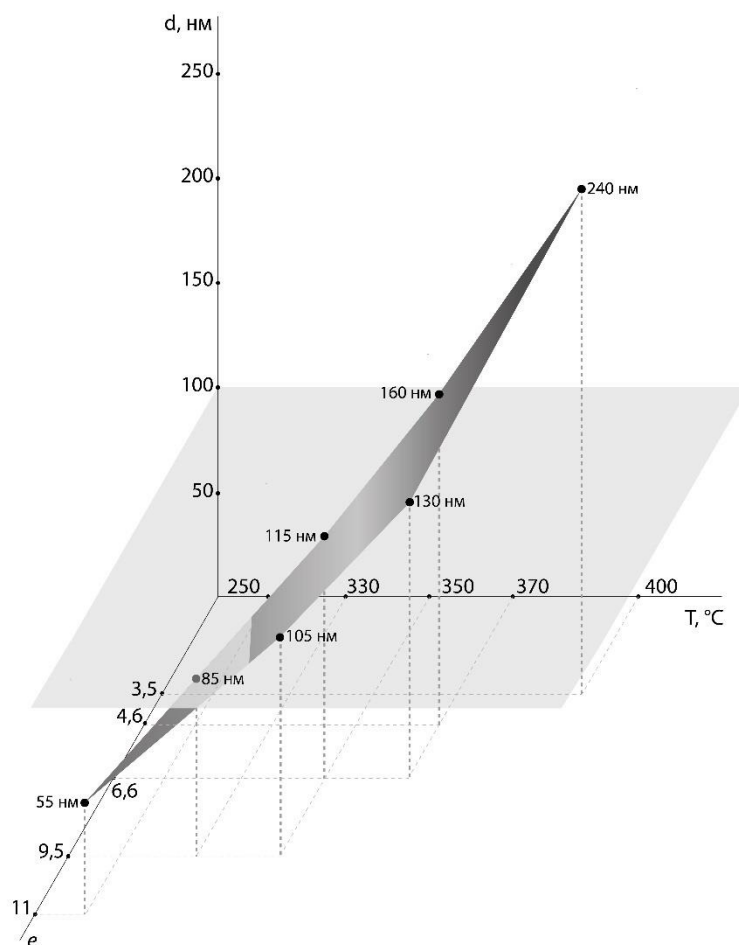


Рисунок 16 – Зависимость размера зерна/субзерна сплава 3 и 4 от термомеханических условий *MS*-деформации

Отжиг при температуре деформации образцов *MS8* не сопровождается ростом зерен/субзерен, они остаются в наноразмерном диапазоне.

Функциональные характеристики формовосстановления определяются не только структурой, формируемой ТМО, но и кристаллографической текстурой высокотемпературной фазы – B2 -аустенита. Кристаллографический ресурс обратимой деформации определяется максимальной деформацией решетки аустенита при его превращении в мартенсит ε_{\max} и сильно зависит от кристаллографического направления в кристалле (зерне), с которым совпадает направление деформации. Самым благоприятным направлением для СПФ Ti-Ni является направление $\langle 477 \rangle_{\text{B2}}$, приемлемым – $\langle 111 \rangle_{\text{B2}}$, менее приемлемым – $\langle 110 \rangle_{\text{B2}}$ и неприемлемым – $\langle 100 \rangle_{\text{B2}}$, ε_{\max} составляет соответственно 11,48; 10,71; 8,86 и 2,94 % (для Ti-50,2 ат.% Ni).

В исходном состоянии (КО) текстура аустенита выражена весьма слабо, небольшое повышение полюсной плотности заметно в широкой области стандартного треугольника, прилегающей к полюсу $\langle 110 \rangle_{\text{B2}}$ в образцах перпендикулярных направлению последнего обжатия. Анализ ОПФ показал, что *MS*-деформация приводит к возникновению аксиальной текстуры $\langle 111 \rangle_{\text{B2}}$ после обработки *MS4*, которая по мере уменьшения температуры и увеличения степени *MS*-деформации быстро ослабевает, а после обработки *MS11* теряет отчетливость (рисунок 17). Отсутствие сильной кристаллической анизотропии в результате *MS*-деформации не должно приводить к анизотропии мартенситной деформации и характеристик формовосстановления.

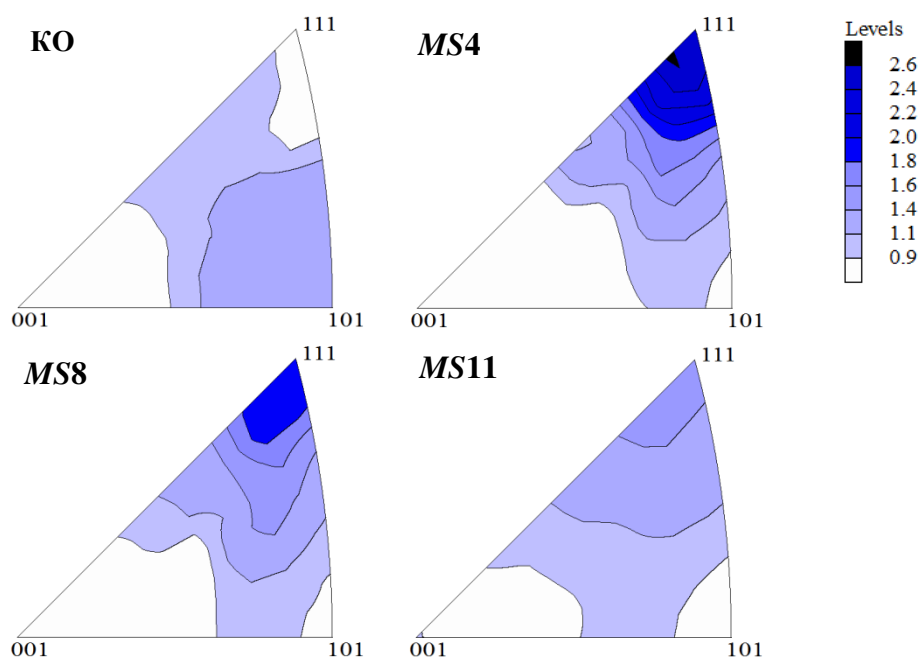


Рисунок 17 – Обратные полюсные фигуры, построенные для плоскости последнего обжатия образцов, подвергнутых *MS*-деформации

В результате *MS*-деформации были получены достаточно высокие значения полностью обратимой деформации: 7,3-9,6 %, что в несколько раз выше $\varepsilon_{r,1}^{max}$ после контрольной обработки – 2,5 % (рисунок 18 а). Применение ПДО при температуре *MS*-деформации, привело к незначительному уменьшению полностью обратимой деформации: для режима *MS8* с 9,3 до 8,6 %. Величина максимальной обратимой деформации составила 10 % при степени восстановления формы более 90 %. Такие высокие характеристики формовосстановления до сих пор на эквИАтомном СПФ Ti-Ni не достигались.

Тенденция к увеличению полностью обратимой деформации $\varepsilon_{r,1}^{max}$ с ростом степени накопленной деформацией и понижением температуры совпадает с тенденцией роста твердости, подтверждающей увеличение уровня деформационного наклепа (рисунок 19 б). Соответственно рост твердости сопровождается увеличением дислокационного предела текучести σ_y сплава. В результате разность между дислокационным и фазовым пределом текучести $\Delta\sigma = \sigma_y - \sigma_{tr}$ возрастает с увеличением степени и понижением температуры деформации, что и обуславливает более позднее вовлечение необратимого дислокационного скольжения в общий процесс деформации.

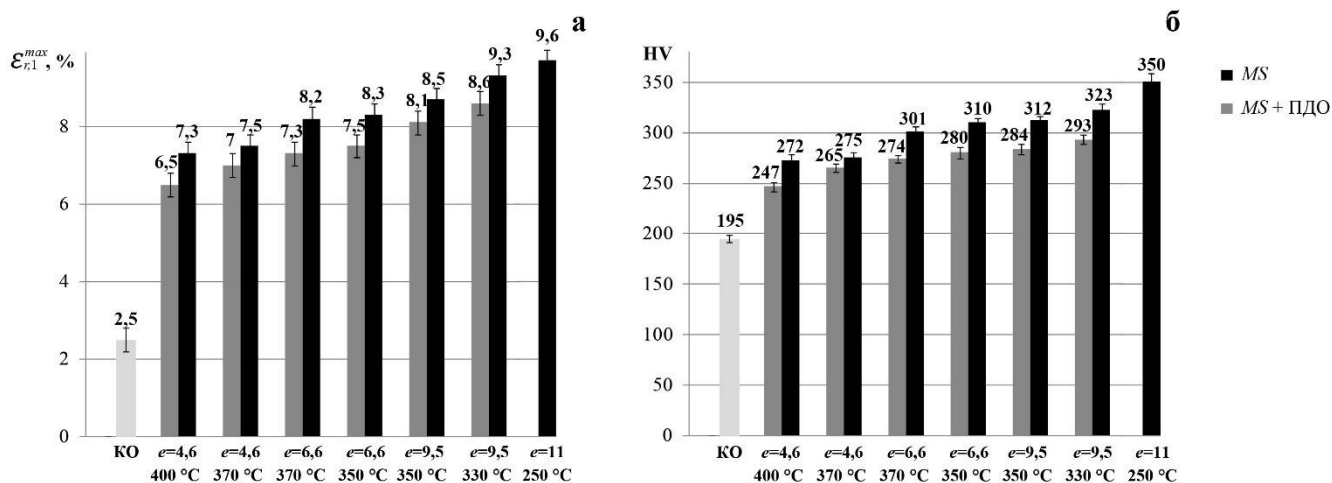


Рисунок 18 – Зависимость полностью обратимой деформации (а) и твердости по Виккерсу от термомеханических условий *MS*-деформации

Выводы

1 Получены диаграммы деформации, изучены особенности и установлены закономерности развития процессов деформационного упрочнения и разупрочнения нестареющих (сплав 1) и стареющих (сплав 2) сплавов с памятью формы Ti-Ni в максимально широком интервале температур деформации сжатием (20-900 °C) при скоростях деформации в интервале (0,1-5 с⁻¹) и степенях деформации до $e = 0,9$. Показано, что температура деформации 300 °C является граничной для перехода от низкотемпературного типа диаграмм деформации к высокотемпературному для СПФ Ti-Ni.

2 Установлены температурные области развития динамических процессов разупрочнения СПФ Ti-Ni: динамического возврата сплавов 1 и 2 – в интервале 20-300 °C; динамической полигонизации сплава 1 – в интервале 300-500 °C, сплава 2 – 300-600 °C; динамической рекристаллизации сплава 1 – выше 500 °C, сплава 2 – выше 600 °C. Торможение процессов динамического разупрочнения в сплаве 2 обусловлено развитием динамического деформационного старения – выделением дисперсных частиц фазы Ti₃Ni₄. Установившаяся стадия деформации достигается при степенях деформации $e = 0,5$ и в более широком диапазоне температур (от 300 до 900 °C) и скоростей (от 0,1 до 5 с⁻¹) деформации.

3 Сплав заэкваторного по никелю состава обладает более высокими характеристиками формовосстановления по сравнению с экваторным: максимальная полностью обратимая полная деформация $\varepsilon_{rt,1}^{max} = 11,8$ и 3,3 % соответственно. Наиболее высокие характеристики формовосстановления при достаточно высоких значениях наводимой деформации (11-12 %) в сплаве 1 получены после деформации в интервале 350-500 °C, а в сплаве 2 – при 400-600 °C. Показана возможность изменения соотношения составляющих полной обратимой деформации сплавов ε_{rt} (обратимой сверхупругой деформации ε_r^{cy} и обратимой деформации ЭПФ $\varepsilon_r^{эф}$) в зависимости от режимов деформации.

4 Выявлены следующие общие закономерности влияния последеформационного отжига (ПДО) на структуру и функциональные свойства СПФ Ti-Ni. Если температура ПДО сплавов 1 (400 °C) и 2 (430 °C) превышает температуру деформации, это приводит к уменьшению дефектности решетки В2-аустенита, а в стареющем сплаве 2 – и к дополнительному выделению наночастиц фазы Ti₃Ni₄. В результате способность сплавов к формовосстановлению значительно повышается. Если температура ПДО равна температуре деформации или ниже ее, это не приводит к изменению дефектности решетки, но в стареющем сплаве 2 при ПДО развивается дисперсионное упрочнение вследствие выделения частиц фазы Ti₃Ni₄. Поэтому ПДО не оказывает существенного влияния на функциональные свойства сплава 1, а в случае сплава 2 положительное влияние такого ПДО выражено в большей мере.

5 Показана возможность применения деформации по схеме *MaxStrain* для реализации квазинепрерывной изотермической деформации сплавов Ti-Ni с памятью формы при деформационно-температурных условиях, характерных для формирования структуры, близкой к нанокристаллической. Понижение температуры квазинепрерывной изотермической деформации объемных образцов СПФ Ti-50,0 ат.% Ni с 400 до 250 °C и увеличение степени накопленной деформации с $e = 4,6$ до 11 приводит к измельчению структурных элементов (зерен/субзерен) В2-фазы и формированию нанокристаллической зеренно/субзеренной структуры со средним размером зерен/субзерен 55±10 нм, что до сих пор получить в объемных образцах СПФ Ti-Ni не удавалось. При этом происходит ослабление и исчезновение текстуры и анизотропии структуры, возникших в результате *MS*-деформации.

6 Нанокристаллическая структура, сформированная в результате *MS*-деформации при 330-250 °C со степенью $e = 9,5-11$, обеспечивает получение очень высоких значений максимальной обратимой деформации ($\varepsilon_r^{max} = 10$ % при степени восстановления формы более 90 %) и максимальной полностью обратимой деформации ($\varepsilon_{r,1}^{max} = 9,3-9,6$ %), превышающих лучшие показатели для сплава Ti-Ni экваторного состава. При этом режим деформации при 250 °C с $e = 11$ является критическим, поскольку сопровождается возникновением трещин.

7 Последеформационный отжиг (ПДО) при температуре деформации, необходимый для задания формы готового изделия, после *MS*-деформации в интервале степеней $e = 4,6-9,5$ приводит к частичному разупрочнению сплава, но позволяет сохранить высокий уровень функциональных свойств ($\varepsilon_{r,1}^{max} = 8,6 \%$). При этом ПДО облегчает процесс наведения обратимой деформации.

8 На основании полученных результатов, выявленных закономерностей и особенностей деформационного поведения, структурообразования и формирования функциональных свойств разработаны рекомендации по применению оптимальных режимов термомеханической обработки СПФ Ti-Ni в больших сечениях. Результаты исследований использованы для оптимизации технологии производства прутков с повышенным уровнем механических и функциональных свойств в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ».

Статьи в российских и зарубежных рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК:

1 Khmelevskaya I., Komarov V., Kawalla R., Prokoshkin S., Korpala G. Effect of Biaxial Isothermal Quasi-Continuous Deformation on Structure and Shape Memory Properties of Ti-Ni Alloys // Journal of Materials Engineering and Performance. 2017. 26 (8), p. 4011-4019.

2 Хмелевская И.Ю., Кавалла Р., Комаров В.С. Формирование наноструктуры никелида титана в результате квази-непрерывной изотермической деформации // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2016. 59 (1), с. 69-71.

3 Хмелевская И. Ю., Карелин Р. Д., Прокошкин С. Д., Андреев В.А., Юсупов В.С., Перкас М.М., Просвирнин В.В., Шелест А.Е., Комаров В.С. Влияние квазинепрерывного равноканального углового прессования на структуру и функциональные свойства сплавов Ti-Ni с памятью формы // ФММ. 2017. Т. 118. № 3. С. 293-300. – Khmelevskaya I. Yu., Karelin R. D., Prokoshkin S. D., Andreev V. A., Yusupov V. S., Perkas M. M., Prosvirnin V. V., Shelest A. E., Komarov V. S. Effect of the quasi-continuous equal-channel angular pressing on the structure and functional properties of Ti-Ni-based shape-memory alloys // Physics of Metals and Metallography. 2017. 118 (3), p. 279-287.

4 Khmelevskaya I., Komarov V., Kawalla R., Prokoshkin S., Korpala G. Features of Ti-Ni alloy structure formation under multi-axial quasi-continuous deformation and post-deformation annealing // Materials Today: Proceedings. 2017. 4 (3), p. 4830-4835.

5 Komarov V., Khmelevskaya I., Korpala G., Kawalla R., Prokoshkin S. Metal forming aspects of cyclic severe plastic deformation of Ti-Ni shape memory alloys using MaxStrain device // Key Engineering Materials. 2017. 746, p. 214-218.

6 Prokoshkin S., Khmelevskaya I., Andreev V., Karelin R., Komarov V. and Kazakbiev A. Manufacturing of Long-Length Rods of Ultrafine-Grained Ti-Ni Shape Memory Alloys // Materials Science Forum. 2018. 918, p. 71-76.

7 Khmelevskaya I.Yu., Kawalla R., Prokoshkin S.D., Komarov V.S. Effect of multiaxial deformation Max-Strain on the structure and properties of Ti-Ni alloy // Materials Science and Engineering, IOP Conference Series. 2014. 63, 012108.

Объекты интеллектуальной собственности:

8 Прокошкин С.Д., Хмелевская И.Ю., Комаров В.С., Каренин Р.Д., Постников И. А. Способ термомеханической обработки заготовки для термочувствительных элементов термозапорных газовых клапанов из проволоки сплавов Ti-Ni с эффектом памяти формы Свидетельство о регистрации ноу-хау № 02-676-2018 ОИС НИТУ «МИСиС» от 16 марта 2018 г.

9 Прокошкин С.Д., Хмелевская И.Ю., Комаров В.С. Особенности деформационного поведения никелида титана в широком интервале температур. Свидетельство о регистрации ноу-хау № 27-676-2017 ОИС НИТУ «МИСиС» от 14 декабря 2017 г.

10 Хмелевская И.Ю., Кавалла Р., Прокошкин С.Д., Комаров В.С. Способ термомеханической обработки сплава Ti-Ni с памятью формы по схеме многоосевой деформации в изотермических условиях. Свидетельство о регистрации ноу-хау № 26-017-2015 ОИС НИТУ «МИСиС» от 10 августа 2015 г.

Другие публикации:

11 Комаров В.С., Хмелевская И.Ю., Кавалла Р., Прокошкин С.Д. Формирование ультрамелкозернистой структуры в сплавах Ti-Ni с памятью формы при биаксиальной интенсивной пластической деформации // Сборник материалов VII международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», Москва, 2017, с. 356-357.

12 Комаров В.С. Исследование сопротивления деформации сплава Ti-50,0 ат.% Ni с памятью формы в широком интервале температур и степеней деформаций // Сборник материалов XIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», Москва, 2017, с. 120-121.

13 Комаров В.С., Корпала Г., Хмелевская И.Ю., Кавалла Р., Прокошкин С.Д. Аспекты обработки металлов давлением при интенсивном пластическом деформировании сплавов системы Ti-Ni // Тезисы международного конгресса «Металлдеформ», Самара, 2017, с. 128-129.

14 Комаров В.С., Хмелевская И.Ю., Прокошкин С.Д., Кавалла Р., Корпала Г. Экспериментальные исследования сопротивления деформации сплавов Ti-Ni с памятью формы // Тезисы докладов научно-технического семинара «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов», Москва, 2016, с. 96-97.

15 Хмелевская И.Ю., Комаров В.С., Кавалла Р., Прокошкин С.Д., Корпала Г. Особенности формирования структуры сплавов Ti-Ni при многоосевой квазинепрерывной деформации на модуле MaxStrain и отжиге // Тезисы докладов Второй международной научной конференции «Сплавы с эффектом памяти формы», Санкт-Петербург, 2016, с. 51.

16 Khmelevskaya I.Yu., Komarov V.S., Kawalla R., Prokoshkin S.D., Korpala G. Functional Properties and Structure of Ti-Ni SMA After Multi-Axial Isothermal Quasi-continuous Deformation // 5th International Conference Smart and Multifunctional Materials, Structures and Systems – CIMTEC, Perugia, Italy, 2016, p. 14.

17 Хмелевская И.Ю., Комаров В.С., Кавалла Р., Прокошкин С.Д., Корпала Г. Получение нанокристаллической структуры в сплаве Ti-50,0 ат.% Ni с памятью формы при биаксиальной интенсивной пластической деформации // Сборник трудов VIII-й Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур ПРОСТ», Москва, 2016, с. 144.

18 Комаров В.С. Изотермическая деформация сплавов с памятью формы на основе Ti-Ni на модуле многоосевой деформации Max-Strain // Сборник материалов XII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», Москва, 2015, с. 56-57.

19 Khmelevskaya I.Yu., Komarov V.S., Kawalla R., Prokoshkin S.D., Korpala G. Effect of multi-axial isothermal quasi-continuous deformation on microstructure and functional properties of Ti-Ni shape memory alloy // Proceedings of European Symposium on Martensitic Transformations (ESOMAT), Antwerp, Belgium, 2015, p. 178.

20 Хмелевская И.Ю., Кавалла Р., Прокошкин С.Д., Комаров В.С. Исследование возможности применения квазинепрерывной изотермической интенсивной пластической деформации с целью получения ультрамелкозернистой структуры в сплавах Ti-Ni с памятью формы // Тезисы докладов научно-технического семинара «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов», Москва, 2014, с. 81-82.

21 Хмелевская И.Ю., Кавалла Р., Прокошкин С.Д., Комаров В.С. Влияние многоосевой деформации Max-Strain на структуру и свойства сплавов Ti-Ni // Материалы международной конференции «Сплавы с эффектом памяти формы: свойства, технологии и перспективы», Витебск, Беларусь, 2014, с. 131-133.

22 Хмелевская И.Ю., Коротитцкий А.В., Комаров В.С. Исследование термомеханического поведения пружин из сплавов Ti-Ni с эффектом памяти формы // Международный научно-технический конгресс ОМД. Фундаментальные проблемы. Инновационные материалы и технологии, Москва, 2014, с. 440.

23 Хмелевская И.Ю., Кавалла Р., Прокошкин С.Д., Комаров В.С. Влияние многоосевой изотермической деформации по схеме Max-Strain на структуру и функциональные свойства сплавов Ti-Ni с памятью формы // Сборник трудов VII-ой Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур ПРОСТ», Москва, 2014, с. 88.

24 Khmelevskaya I.Yu., Kawalla R., Prokoshkin S.D., Komarov V.S. Effect of multiaxial deformation Max-Strain on the structure and properties of Ti-Ni alloy // Proceedings of the 6th International Conference on nanomaterials obtained by severe plastic deformation Metz, France, 2014, p. 200.

25 Комаров В.С. Влияние многоосевой изотермической деформации на структуру и функциональные свойства сплавов Ti-Ni с памятью формы // Сборник тезисов 69-х Дней науки студентов НИТУ «МИСиС», Москва, 2014, с. 555.

26 Комаров В.С. Повышение функциональных свойств сплавов Ti-Ni с памятью формы // Сборник тезисов 69-х Дней науки студентов НИТУ «МИСиС» - УМНИК, Москва, 2014, с. 600.

27 Комаров В.С. Исследование возможности использования термочувствительных элементов из сплавов с памятью формы для создания запирающих устройств, предотвращающих выход пара в устья нефтяных скважин // Сборник тезисов 68-х Дней науки студентов НИТУ «МИСиС», Москва, 2013, с. 171-172.

28 Комаров В.С. Исследование структуры и свойств промышленной проволоки сплавов TiNi с памятью формы // Сборник тезисов 67-х Дней науки студентов НИТУ «МИСиС», Москва, 2012, с. 156

29 Komarov V. Conventional and innovation applications of TiNi alloys // Proceedings of the 5th International Students' Conference «Study and Achieve», Moscow, 2011, p. 40-41

30 Коротитцкий А.В., Хмелевская И.Ю., Комаров В.С. Сравнение методик определения деформационных параметров восстановления формы в сплавах на основе TiNi // Тезисы докладов международной научно-технической конференции «Инновационные технологии обработки металлов давлением», Москва, 2011, с. 88.

31 Коротитцкий А.В., Хмелевская И.Ю., Комаров В.С. Сравнение экспериментальных методик определения ресурса обратимой деформации в сплавах Ti-Ni // Тезисы докладов научно-технического семинара «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов», Москва, 2011, с. 70.