

# Стабильность дилатации сплава Ti-49,8at.% Ni при термоциклировании после его прокатки при различных температурах

Мулюков Х.Я., Бабичева Р.И.<sup>†</sup>

<sup>†</sup>ri.babicheva@gmail.com

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, ул. Ст. Халтурина 39, Уфа 450001

## Dilatation stability of Ti-49.8at.%Ni alloy during thermal cycling after rolling at different temperatures

Kh.Ya. Mulyukov, R.I. Babicheva

Institute for Metals Superplasticity Problems RAS, Khalturin St. 39, Ufa 450001

В работе изучен вопрос стабильности дилатации сплава Ti-49,8at.%Ni при мартенситном превращении в процессе термоциклирования предварительно прокатанных при различных температурах (470,570,670,770,870 K) образцов. Обнаружена стабильность величины дилатации в сплаве с фрагментированной структурой, полученной прокаткой при невысоких температурах (470,570 K). В случае высокотемпературной прокатки (670,770,870 K), когда идет релаксация структуры за счет рекристаллизации, скачок дилатации с циклированием растет, стабилизируясь лишь к 25 циклу. Такая нестабильность величины дилатации объясняется фазовым упрочнением материала с крупнозернистой структурой и увеличением уровня текстурированных полей внутренних напряжений, что, свою очередь, приводит к наследованию кристаллографической текстуры сплава.

**Ключевые слова:** TiNi, дилатация, мартенситное превращение, термоциклирование, удельное электросопротивление.

### 1. Введение

Одним из наиболее интересных функциональных свойств сплавов с эффектом памяти формы на основе интерметаллидного соединения TiNi является эффект обратимой памяти формы (ЭОПФ). ЭОПФ заключается в многократном изменении формы образца при переходе от аустенитной фазы (B2) в мартенситную (B19') и обратно. Благодаря этому свойству сплавы TiNi находят широкое применение при изготовлении сенсоров и актюаторов.

В связи с этим актуальным остается вопрос стабильности ЭОПФ при неоднократных фазовых переходах, реализуемых при термоциклировании образца. Стабильность ЭОПФ, как правило, характеризуется не одним, а рядом параметров, главные из которых это стабильность величины скачка дилатации при фазовом переходе и стабильность температурного интервала мартенситного

превращения [1]. Данная работа посвящена изучению стабильности скачка дилатации в исследуемом сплаве. На сегодняшний день известно, что циклирование сплавов Ti-Ni сначала приводит к росту, а затем к стабилизации скачка дилатации материала при фазовом превращении, т.е. ЭОПФ стабилизируется лишь с определенным числом циклов [2-4]. Авторы [5] обнаружили, что мартенситная фаза сплава Ni-49,6at.%Ti после горячей прокатки при охлаждении из аустенитной области слабо текстурирована. Последующее термоциклирование такого образца под растягивающей нагрузкой приводит к росту степени текстуры мартенсита и увеличению скачка дилатации. В другой работе [6] сплав Ti-49,4 ат. % Ni был циклирован путем приложения и снятия нагрузки (от -10 до -990 МПа). При этом авторы отмечают, что формирование текстуры в мартенсите приводит к развитию текстуры в аустенитной фазе. Было выдвинуто предположение, что такой механизм развития текстуры

**Keywords:** TiNi, dilatation, martensite transformation, thermal cycling, resistivity.

превращения [1]. Данная работа посвящена изучению стабильности скачка дилатации в исследуемом сплаве.

На сегодняшний день известно, что циклирование сплавов Ti-Ni сначала приводит к росту, а затем к стабилизации скачка дилатации материала при фазовом превращении, т.е. ЭОПФ стабилизируется лишь с определенным числом циклов [2-4]. Авторы [5] обнаружили, что мартенситная фаза сплава Ni-49,6at.%Ti после горячей прокатки при охлаждении из аустенитной области слабо текстурирована. Последующее термоциклирование такого образца под растягивающей нагрузкой приводит к росту степени текстуры мартенсита и увеличению скачка дилатации. В другой работе [6] сплав Ti-49,4 ат. % Ni был циклирован путем приложения и снятия нагрузки (от -10 до -990 МПа). При этом авторы отмечают, что формирование текстуры в мартенсите приводит к развитию текстуры в аустенитной фазе. Было выдвинуто предположение, что такой механизм развития текстуры

в аустените обусловлен релаксацией остаточных напряжений, аккомодацией несоответствия мартенсита и аустенита при циклировании [7, 8].

Однако стоит отметить, что перечисленные выше работы не дают ясной картины того, каков именно механизм стабилизации мартенсита, и вследствие чего происходит рост скачка дилатации при термоциклировании сплавов TiNi.

## 2. Методика эксперимента

Исходный образец сплава Ti-49,8%Ni в форме пластины толщиной 0,6 мм был подвергнут многопроходной прокатке на суммарную степень обжатия 40% при различных температурах (470, 570, 670, 770, 870K). Измерение дилатации материала проводили при термоциклировании образцов (40 циклов) в интервале температур от 150 до 470 К, который включает область температур фазовых превращений в сплаве выбранного состава. Запись кривых термического расширения ( $\Delta L/L_0(T)$ ) осуществлялась на dilatометре с линейным датчиком перемещения на основе дифференциального трансформатора в рассматриваемом интервале температур (от 150 до 470 К) со скоростью нагрева и охлаждения образцов  $\sim 10$  К/мин.

Изображение тонкой структуры получали при помощи просвечивающего электронного микроскопа JEM-2000EX при комнатной температуре с поверхности фольги, параллельной плоскости прокатки.

Температурную зависимость удельного электрического сопротивления ( $\rho(T)$ ) получали с использованием метода «амперметра-вольтметра» в интервале температур от 150 до 470 К. При этом скорость изменения температуры составляла  $\sim 10$  К/мин.

Фазовый состав сплава при температуре 445 К (после 9 термических циклов), определяли по дифрактограмме, снятой на установке ДРОН-3 при соответствующей температуре.

## 3. Результаты

Рассмотрим, как меняется высота скачка дилатации при обратном мартенситном превращении в прокатанных при различных температурах образцах с увеличением числа циклов при термоциклировании. Для начала следует пояснить, что высота скачка дилатации ( $h$ ) определялась как расстояние между касательными, проведенными к высокотемпературной и низкотемпературной областям кривой  $\Delta L/L_0(T)$ , записанной при нагреве образца (см. рис. 1,а). На рисунке 1,б приведены графики зависимости  $h$  от числа циклов при термоциклировании ( $N$ ) для образцов сплава, прокатанных при различных температурах (470, 570, 670, 770 и 870 К). Видно, что при начальных циклах величина  $h$  существенно отличается для различных температурных режимов деформации. Так, при 470 и 570 К высота скачка в первом цикле составляет 1,03 и 1,22%, соответственно. Однако повышение температуры деформации приводит к быстрому уменьшению первого скачка дилатации (0,65; 0,10 и 0,015 % при 670, 770 и 870 К, соответственно) (рис. 1б).

При термоциклировании сплава, полученного прокаткой при 470 и 570 К, величина  $h$  остается практически неизменной, в то время как после деформации при более высоких температурах скачок дилатации возрастает с увеличением числа циклов (рис. 1б). Так, с циклированием образца, прокатанного при 470 К,  $h$  незначительно уменьшается (до  $\sim 0,95$  % при  $N = 40$ ), в то время как после деформации при 570 К скачок дилатации остается неизменным при термоциклировании, и при  $N=40$  составляет 1,33 %.

Как было отмечено выше, образцы, деформированные при 670, 770 и 870 К, при термоциклировании ведут себя иначе. Увеличение числа циклов приводит к быстрому росту и последующей стабилизации величины  $h$  (примерно к 25 циклу). При этом наиболее интенсивный рост наблюдается для образца, прокатанного при 870 К. После 40 циклов  $h$  для образцов, деформированных при 670, 770 и 870 К составляет, соответственно, 1,23; 0,65 и 1,05 % (рис. 1б).

Таким образом можно заключить, что максимальный и в то же время стабильный скачок дилатации при фазовом переходе наблюдаются для сплава после прокатки при 570 К.

Стоит отметить, что такая стабильность величины дилатации сплава при многократном переходе мартенсита в аустенит и обратно представляет несомненный интерес для приложений, так как при других способах получения ЭОПФ скачок дилатации стабилизируется лишь с ростом числа циклов [5, 9-12].

## 4. Обсуждение

Для ответа на вопрос, чем обусловлен рост скачка дилатации при термоциклировании сплава после высокотемпературной прокатки и его стабильность для сплава, деформированного при невысоких температурах (см. рис. 1б), необходимо проследить за изменением внутренних напряжений в материале, так как именно они являются причиной возникновения кристаллографической текстуры в мартенситной фазе и появления скачка дилатации. В свою очередь лишь знание текстуры не несет никакой информации в описании дилатации сплава при термоциклировании, что объясняется существованием множества вариантов перехода аустенита в мартенсит [9]. В данном случае необходимо иметь представление об изменении распределения текстурированных внутренних напряжений в материале, которые играют определяющую роль в выборе тех или иных вариантов мартенсита.

Чтобы качественно оценить изменение при многократных фазовых переходах уровня внутренних напряжений в материале, которые, как правило, были созданы предварительной прокаткой образцов, мы изучили тонкую структуру сплава непосредственно после прокатки и провели измерение удельного электросопротивления сплава в процессе его термоциклирования.

На рисунке 2 приведены изображения тонкой структуры сплава, деформированного при 470 и 870 К, которые были получены при комнатной температуре после охлаждения образцов в жидком азоте.

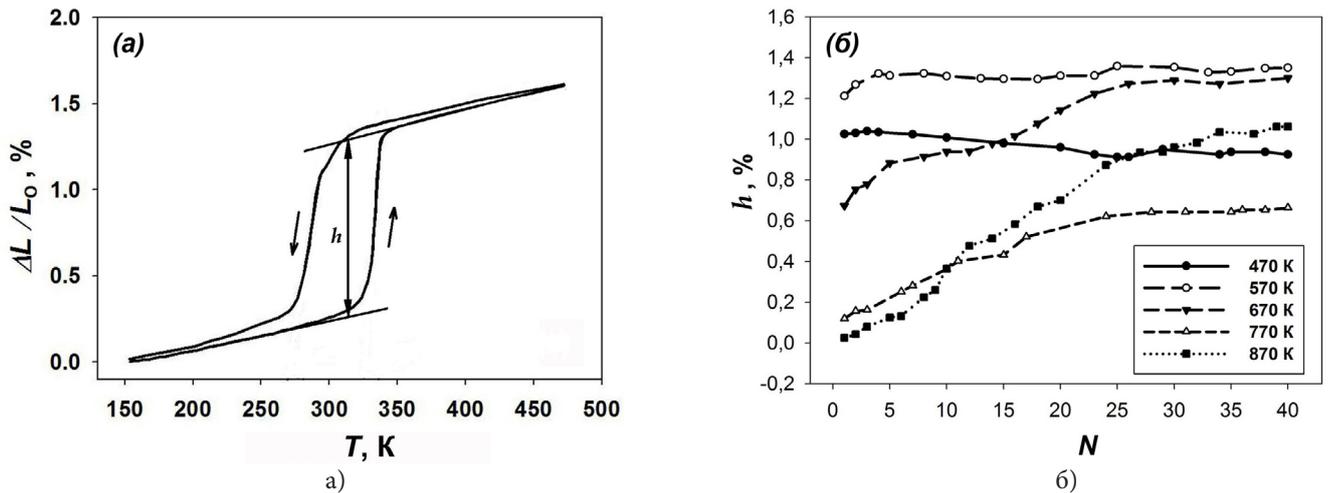


Рис. 1. (а) Определение высоты скачка дилатации ( $h$ ). (б) Изменение высоты скачка дилатации ( $h$ ) от числа циклов ( $N$ ) при термоциклировании сплава, прокатанного при различных температурах.

После прокатки при 470 К границы (суб)зерен различить достаточно сложно, присутствуют области сильной фрагментации структуры, что отчетливо видно из темнопольного изображения структуры (рис. 2а). Фрагменты со средним размером  $\sim 100$  нм имеют ориентированную вытянутую форму. Формирование двойников, при котором, как известно, происходит компенсация упругих напряжений и аккомодация решетки, в случае низкотемпературной прокатки затруднена, и их присутствие можно обнаружить лишь в относительно чистых бездефектных участках структуры. Размер (длина) этих двойников мал и не превышает 200 нм (рис. 2,б). После высокотемпературной прокатки при 870 К структура представлена достаточно крупными зёрнами с четкими границами. В них присутствует множество разнонаправленных колоний параллельных пластин мартенситной фазы шириной от нескольких до сотен нанометров (рис. 2в).

Результаты измерения удельного электросопротивления сплава представлены на рисунке 3. Не вдаваясь в подробности, которые уже были изложены в [13], отметим, что в случае прокатки при высокой тем-

пературе (770 К) многочисленные фазовые переходы аустенит $\rightarrow$ мартенсит приводят к повышению уровня удельного электросопротивления материала (см. рис. 3а), в то время как величина  $\rho(T)$  сплава, деформированного при температуре 470 К, остается относительно стабильной при термоциклировании (рис. 3б). Это в свою очередь говорит о том, что уровень внутренних напряжений в сплаве с крупными зёрнами (рис. 2в) при термоциклировании существенно возрастает, в то время как в структуре с фрагментированной структурой (рис. 2а, б) он остается практически неизменным.

Теперь акцентируем внимание на высокотемпературной аустенитной области (выделено овалом на рис. 3). Тот факт, что при нагреве электросопротивление образца после высокотемпературной прокатки в этой области снижается (показано стрелкой), и, более того, с числом циклов наклон этот к оси абсцисс даже становится больше, говорит об увеличении доли остаточной мартенситной фазы в аустените (рис. 3а). Действительно, пик от мартенситной фазы  $B19'$  достаточно высокой интенсивности был зафиксирован на дифрактограмме, полученной при температуре 445 К для сплава после прокатки

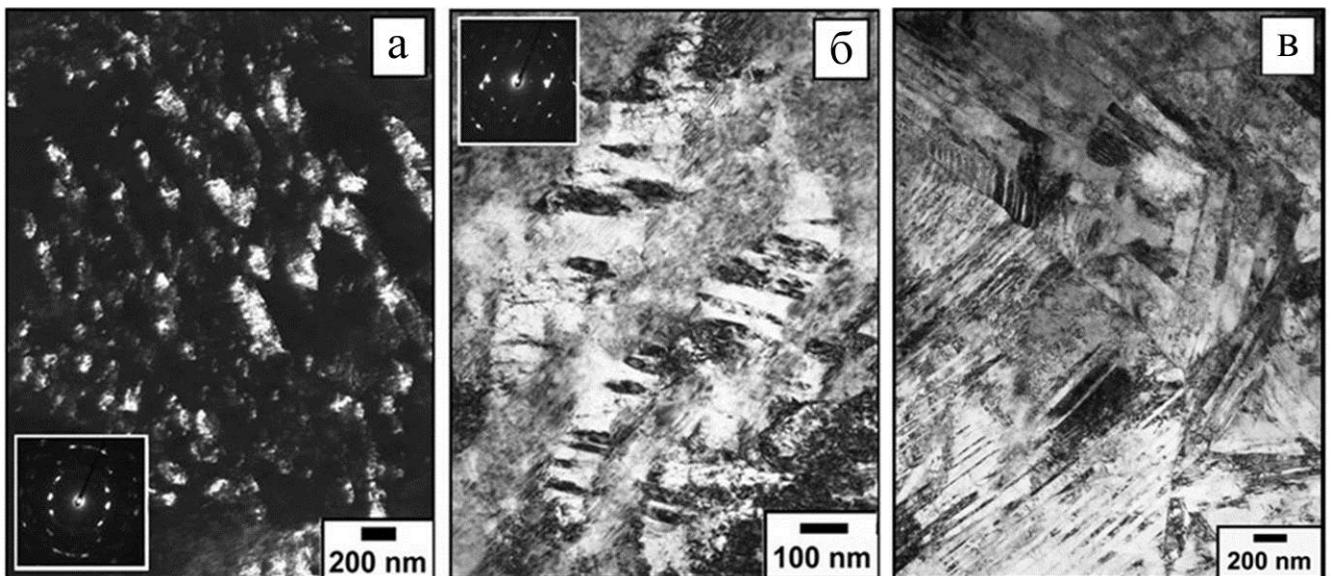


Рис. 2. Тонкая структура сплава после прокатки при 470 К ((а) - темнопольное изображение фрагментированного участка структуры; (б) - двойники) и 870 К (в).

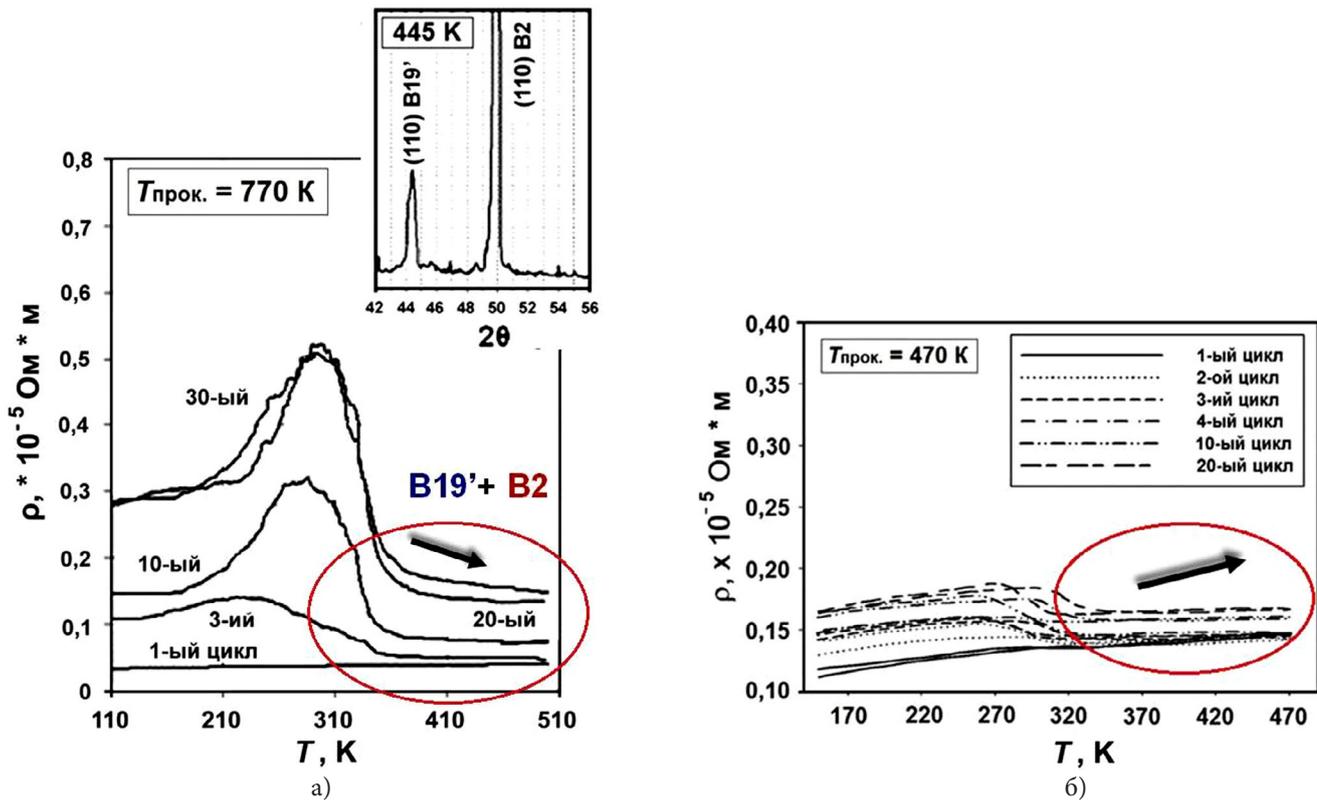


Рис. 3. Температурная зависимость удельного электросопротивления образцов при термоциклировании сплава после прокатки при 770 (а) и 470 К (б). В правом верхнем углу рисунка (а) приведен соответствующий фрагмент дифрактограммы, полученной после 9 термических циклов при температуре 445 К.

при 770 К и 9 термических циклов (см. правый верхний угол рис. 3а). Однако сказанное выше не характерно для кривых, записанных для образцов, деформированных при 470 К. В данном случае наблюдается обычная восходящая линейная зависимость, характерная для однофазного состояния (рис. 3б).

На основе проведенного анализа можно констатировать следующее. Сопровождающие прокатку при повышенных температурах рекристаллизация и возврат [14], приводят к релаксации структуры [15]. Последнее облегчает зарождение при фазовом превращении определенных сдвойникованных вариантов мартенсита [5, 7, 8]. Часть из них может оставаться стабильной даже при температуре 470 К и ориентировать рост мартенсита при последующем охлаждении материала. В сравнительно крупных (суб)зернах возникают крупные пластины мартенсита, создающие значительные напряжения, приводящие к фазовому упрочнению материала [13, 15, 16]. В результате фазового упрочнения и, как следствие, увеличения с ростом числа циклов «нагрев-охлаждение» доли ориентированного остаточного мартенсита в аустенитной матрице, уровень текстурированных внутренних напряжений в материале возрастает. Это приводит к увеличению степени текстуры в сплаве при его термоциклировании (до 25 циклов), к росту и последующему насыщению скачка дилатации при фазовом превращении (т.е. к стабильности скачка дилатации при ЭОПФ). Здесь стоит отметить, что текстура аустенитной фазы с циклированием усиливается не вследствие развития текстуры в мартенситной фазе, а в результате наследования текстурированных полей внутренних напряжений, созданных при мартенситных превращениях.

В случае прокатки при невысоких температурах (470 К), когда фазовое упрочнение в сплаве с фрагментированной структурой затрудняется [13, 15], доля таких текстурированных внутренних напряжений, созданных при прокатке, с циклированием не возрастает. Отсутствие фазового упрочнения связано с образованием мелких мартенситных пластин в (суб)зернах малого размера. Такие пластины не создают значительных внутренних напряжений в материале при фазовых переходах. В связи с этим, при термоциклировании скачок дилатации при мартенситном превращении остается относительно стабильным, что не характерно для сплава после высокотемпературной прокатки, когда формируются более крупные зерна.

## 5. Выводы

Установлено, что наибольшей и в то же время стабильной величиной скачка дилатации при ЭОПФ обладает сплав с фрагментированной структурой, полученной прокаткой при 570 К.

Рост скачка дилатации при многократном мартенситном превращении в сплаве после высокотемпературной прокатки (870 К) связан с увеличением при фазовом упрочнении доли текстурированных полей внутренних напряжений, которые приводят к наследованию и развитию текстуры в материале.

Стабильность скачка дилатации при термоциклировании сплава, прокатанного при невысоких температурах (470 и 570 К), связана с тем, что в образующейся при этом структуре с малым размером (суб)зерен возникают мартенситные пластины малого размера, не приводящие

к значительным внутренним напряжениям при аккомодации решёток двух фаз. Как следствие фазовое упрочнение в этом случае не наблюдается.

В сплаве, прокатанном при высоких температурах (670, 770, 870 К), в рекристаллизованных зернах образуются крупные мартенситные пластины, создающие значительные внутренние напряжения при мартенситном превращении. Это приводит к фазовому упрочнению и усилению текстурированных полей напряжений в материале при термоциклировании.

### Литература

1. Humbeeck J.V. Journal de Physique IV. Collogue C4, Supplement a u, Journal de Physique III **11**, 189 (1991).
2. Wang Z.G., Zu X.T., Fu P., Dai J.Y., Zhu S., Wang L.M. Materials and Engineering **A360**, 126 (2003).
3. Miller D.A., Lagoudas D.C. Smart Materials and Structures **9**(5), 640 (2000).
4. Chang S.H., Wu S.K. Scripta Materialia **50**, 937 (2004).
5. Ye B., Majumdar B.S., Dutta I. Acta Materialia **57**, 2403 (2009).
6. Vaidyanathan R., Bourke M.A.M., Dunand D.C. Metallurgical and Materials Transactions **A32**, 177 (2001).
7. Vaidyanathan R., Bourke M.A.M., Dunand D.C. Journal of Applied Physics **86**, 3020 (1999).
8. Bourke M.A.M., Vaidyanathan R., Dunand D.C. Applied Physics Letters **69**, 2477 (1996).
9. Otsuka K., Ren X. Progress in Materials Science **50**, 511 (2005).
10. Miyazaki S., Imai T., Igo Y., Otsuka K. Metallurgical and Materials Transactions **A17**, 115 (1986).
11. Liu Y., McCormic P.G. Acta Metallurgica **38**, 1321 (1990).
12. Balak Z., Abbasi S.M. Materials & Design **32**, 3992 (2011).
13. R.I. Babicheva, Kh.Ya. Mulyukov. Letters on Materials **1**, 55 (2011) (in Russian) [Бабичева Р.И, Мулюков Х.Я. Письма о материалах **1**, 55 (2011)].
14. R.I. Babicheva, Kh.Ya. Mulyukov, I.Z. Sharipov, I.M. Safarov. Physics of the Solid State **54**(7), 1480 (2012).
15. R. I. Babicheva and Kh. Ya. Mulyukov. Letters on Materials **1**(3), 156 (2011) (in Russian) [Бабичева Р.И, Мулюков Х.Я. Письма о материалах **1**(3), 156 (2011)].
16. Babicheva R.I., Sharipov I.Z., Mulyukov Kh.Ja. Materials Science Forum **667-669**, 985 (2011).