

# Влияние термоциклирования на электрические свойства деформированного сплава Ti-49,8%Ni

Бабичева Р.И., Мулюков Х.Я.

ri.babicheva@gmail.com

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

## The influence of thermal cycling on electrical properties of pre-deformed Ti-49.8%Ni alloy

R.I. Babicheva, Kh.Ya. Mulyukov

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

Изучено влияние термоциклирования на электрические свойства сплава Ti-49,8%Ni, прокатанного при температуре 500°C. Показано, что количество циклов, т.е. количество фазовых переходов, может существенно влиять на характер температурной зависимости электросопротивления материала. Накопление дислокаций в процессе фазовых переходов приводит к повышению электросопротивления сплава и стабилизации B19'-фазы в аустенитной матрице. Когда плотность дислокаций достигает уровня насыщения, электросопротивление материала при дальнейшем циклировании остается неизменным.

**Ключевые слова:** мартенситное превращение, Ti-Ni, термоциклирование, электрические свойства, рентгеновский фазовый анализ.

The effect of thermal cycling on electrical properties of Ti-49.8%Ni alloy pre-deformed by rolling at 500°C was studied. It was shown that the number of cycles, i.e., the number of phase transformations, during thermal cycling can strongly affect the temperature dependences of resistivity. Generation of dislocations during phase transitions leads to increase of electrical resistance of the alloy and stabilization of B19'-phase in austenite matrix. The resistivity of the material does not change upon further cycling after the dislocation density saturates to a certain value.

**Keywords:** martensite transformation, Ti-Ni alloy, thermal cycling, electrical properties, X-Ray phase analysis.

### 1. Введение

Применение сплавов Ti-Ni с эффектом памяти формы в медицине и различных отраслях науки и техники требует от них высоких прочностных характеристик. Хорошо известно, что наиболее простым методом повышения прочностных свойств многих сплавов является их пластическая деформация. Однако при этом опускается вопрос о стабильности полученных свойств. Последнее является актуальным и для сплавов на основе Ti-Ni, особенно при использовании их в высокоточных приборах, аэрокосмической технике и медицине. Кроме того, благодаря эффекту обратимой памяти формы, зачастую детали из Ti-Ni подвергают циклическим воздействиям. Учитывая, что этот эффект проявляется при мартенситных превращениях, вопрос влияния многократных фазовых переходов, на стабильность свойств в таких сплавах является особенно актуальным. Мартенситное превращение в нитиноле может быть вызвано механическим воздействием на материал, когда дости-

гается критическое сдвиговое напряжение для развития мартенсита, либо охлаждением сплава ниже точки начала мартенситного превращения. Поэтому циклирование можно осуществлять либо попеременной нагрузкой и разгрузкой материала, либо его термоциклированием через интервал температур фазовых превращений. Изучению сплавов Ti-Ni в условиях циклирования в настоящее время посвящено немало работ. Так, например, в работе [1] сплав Ni-49,6% Ti был подвергнут горячей прокатке и последующему циклированию под нагрузкой. Авторы обнаружили, что циклирование, а именно фазовые переходы при этом процессе, приводят к развитию текстуры и появлению гистерезиса деформации. Подобный результат был получен также в [2,3], где сплав Ti-Ni подвергался термомеханическому циклированию. Максимальное удлинение образцов с циклированием возрастало. Существует мнение, что стабильность эффекта обратимой памяти формы наблюдается в сплаве лишь при достижении определенного числа циклов, когда плотность дислокаций в материале дости-

гает определенного уровня [3]. Однако имеющаяся на сегодняшний день литература по циклированию Ti-Ni в основном посвящена описанию эффекта обратимой памяти формы. В настоящей же работе акцент уделяется изучению первопричины этого эффекта, а именно, фазовым превращениям в деформированном сплаве Ti-Ni в процессе его термоциклирования. Известно, что наиболее чувствительной характеристикой к изменениям структуры и фазового состава материала является его электрическое сопротивление. Поэтому в данной работе приводятся результаты исследования температурной зависимости электросопротивления сплава Ti-49,8%Ni, прокатанного при 500°C, в условиях его термоциклирования.

## 2. Методика эксперимента

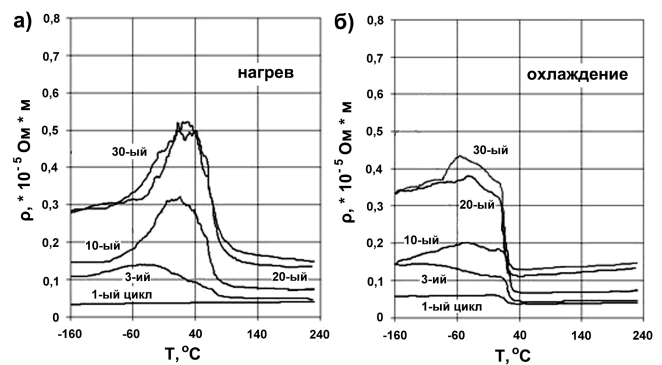
Исследуемый образец был вырезан из ленты, полученной прокаткой пластины сплава Ti-49,8%Ni толщиной 0,6 мм на 40% при температуре 500°C. Последующее термоциклирование (30 циклов) проводилось в интервале от -160 до 230°C, включающем область температур фазовых превращений в сплаве выбранного состава. Запись температурной зависимости удельного электрического сопротивления ( $\rho(T)$ ) проводилась методом амперметра-вольтметра в указанном интервале температур. При этом скорость изменения температуры составляла ~ 50°C/мин.

Изображение тонкой структуры сплава Ti-49,8%Ni получали при комнатной температуре при помощи просвечивающего электронного микроскопа JEM-2000 EX. Рентгеновский фазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-7 при различных температурах. Рентгенограммы снимали с поверхности образца, параллельной плоскости прокатки.

## 3. Результаты

Результаты измерения зависимости  $\rho(T)$  сплава Ti-49,8%Ni при термоциклировании представлены на рисунке 1.

В первом цикле в процессе нагрева электросопротивление сплава зависит от температуры по линейному закону. Однако с увеличением количества циклов зависимость  $\rho(T)$  становится более сложной (рис. 1(a)). Для трех и более циклов при повышении температуры в интервале от ~ -110 до ~ 80°C кривые  $\rho(T)$  имеют куполообразный вид. Следует отметить, что при возрастании температуры до ~ 20°C, что соответствует точке максимума на графиках, величина электросопротивления довольно сильно осциллирует. Однако с повышением температуры значение  $\rho$  начинает уменьшаться, и при ~ 55°C оно стремительно падает. Дальнейший нагрев образца также приводит к незначительному уменьшению электросопротивления вплоть до 230°C (рис. 1(a)). Общей тенденцией для кривых  $\rho(T)$  является то, что с увеличением количества циклов они располагаются одна над другой, но после 20 циклов «нагрев↔охлаждение» практически накладываются друг на друга.



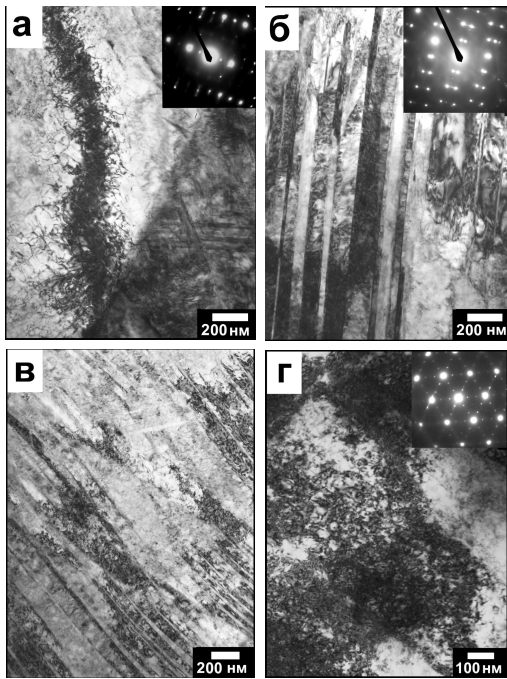
**Рис. 1.** Температурная зависимость удельного электрического сопротивления сплава при термоциклировании: а) нагрев; б) охлаждение.

В случае кривых  $\rho(T)$ , полученных при охлаждении сплава, общим для всех рассмотренных циклов является линейное уменьшение величины электросопротивления сплава при охлаждении образца от 230 до ~35°C, и резкий рост его значения в интервале температур от ~35 до ~10°C. При этом величина этого скачка с каждым последующим циклом возрастает. При дальнейшем охлаждении сопротивление также растет, но менее интенсивно, при определенной для каждого цикла температуре достигает максимума и далее уменьшается. Такой характер изменения  $\rho$  наблюдается только после трех циклов «нагрев↔охлаждение». С увеличением количества циклов кривые  $\rho(T)$  при охлаждении образца не повторяют ход кривых, записанных для предыдущих циклов, а располагаются одна над другой (рис. 1(б)). Однако, как и в случае нагрева, к 20-му циклу они почти стабилизируются.

## 4. Обсуждение

Такая сложная зависимость  $\rho(T)$ , наблюдаемая при термоциклировании сплава, очевидно, обусловлена изменением фазового состава и структуры материала в процессе его неоднократного нагрева и последующего охлаждения.

Линейная зависимость  $\rho(T)$  при нагреве в первом цикле указывает на отсутствие фазового превращения. Это, по-видимому, объясняется затруднением реализации мартенситного превращения в деформированном материале [4,5]. Действительно, из изображения тонкой структуры сплава (рис. 2), хорошо видно, что при комнатной температуре в структуре присутствуют участки с высокой локальной плотностью дислокаций (а) и пластины мартенсита деформации (б), что весьма типично для состояния, полученного после прокатки [6]. Частичное разупрочнение деформированного материала при нагреве во время первых нескольких циклов облегчает развитие фазового превращения, чего мы не могли наблюдать при первом цикле (рис. 1(a)). Так скачкообразный рост электросопротивления при охлаждении материала в интервале температур фазового превращения уже в первом цикле в явном виде указывает на появление зародышей новой фазы в аустените B2 (рис.

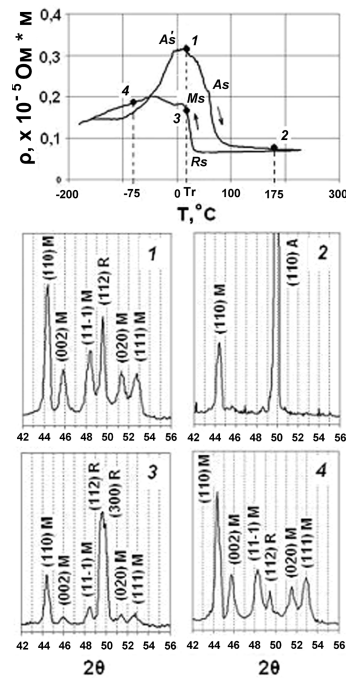


**Рис. 2.** Электронно-микроскопическое изображение структуры сплава Ti-49,8%Ni после прокатки (область с высокой плотностью дислокаций (а), мартенсит деформации (б)) и 40 (в) и 9 (г) циклов «нагрев↔охлаждение» (состояние после охлаждения с 230°C).

1(б)). Однако усложнение кривых  $\rho(T)$  для этих циклов по сравнению с первым (рис.1 а и б) потребовал для их анализа дополнительных экспериментальных данных.

На рисунке 3 приведена типичная температурная зависимость  $\rho(T)$  сплава Ti-49,8%Ni для 10-го цикла «нагрев↔охлаждение» и фрагменты рентгенограмм, съемка которых проводилась при температурах, указанных на графике соответствующими цифрами. Согласно полученным результатам было выяснено, что при всех рассмотренных температурах фазовый состав сплава представлен смесью, по крайней мере, двух различных фаз. Отметим, что в сплаве также присутствует некоторая доля частиц  $Ti_2Ni$ , влияние которых на электрические свойства сплава в данной работе не рассматривалось. При комнатной температуре, как при охлаждении, так и при нагреве, сплав содержит смесь моноклинной (B19') и промежуточной ромбоэдрической (R) фазы. Повышение и понижение температуры до 175 и -75°C, соответственно, не избавляет сплав от присутствия остаточных фаз. Так, при температуре 175°C наряду с аустенитной B2-фазой наблюдается некоторое количество фазы B19', в то время как а при -75°C вместе с B19'-фазой была обнаружена R-фаза (рис. 3). Согласно результатам рентгеновского анализа, можно предположить, что постепенное, но с осцилляцией, увеличение значения  $\rho$  во время нагрева образца от -100 до ~ 20°C (рис. 1(а)) обусловлено возрастанием внутренних напряжений в структуре при подготовке сплава, содержащего смесь B19'- и R-фазы, к последующему обратному мартенситному превращению (ОМП). Оно осуществляется в два этапа. При увеличении температуры с ~ 20°C, что соответствует пику на кривых (точка As'), фазовый переход испытывает остаточная R-фаза (R→B2), а при достижении ~ 55°C (точка As) начинается превращение по типу

B19'→B2 (рис.3). Подобную картину наблюдали авторы работы [7]. Они показали, что при ОМП при наличии смеси R- и B19'-фаз, где мартенситная фаза является не двойникованной, снятие напряжений в сплаве идет поочередно. Постепенное уменьшение величины электросопротивления при последующем нагреве вплоть до 230°C указывает на продолжение перестройки кристаллической структуры, что обусловлено присутствием в высокотемпературном состоянии остаточного мартенсита B19' (рис.1(а) и рис.3). Вероятно, это связано с тем, что при фазовых переходах идет упрочнение материала за счет накопления дислокаций в структуре в процессе передвижения межфазной границы [3,5,8-11]. Известно, что увеличение внутренних напряжений в сплавах на основе Ti-Ni может значительно стабилизировать мартенситную фазу [10-12]. Подтверждением этому служит электронно-микроскопическое изображение микроструктуры после термоциклирования. На рисунке 2(в) приведено изображение тонкой структуры сплава после 40 термических циклов, полученное при комнатной температуре после охлаждения сплава с 230°C. Видно, что в материале после циклирования присутствуют пластины мартенситной фазы.



**Рис. 3.** Температурная зависимость удельного электрического сопротивления сплава Ti-49,8%Ni для 10-го цикла «нагрев↔охлаждение» и фрагменты рентгенограмм, соответствующие указанным на графике температурным условиям. (М – B19'-фаза, А – B2-фаза, R – промежуточная R-фаза).

Далее перейдем к анализу фазовых переходов, наблюдаемых при охлаждении сплава Ti-49,8%Ni. Линейное уменьшение величины удельного электросопротивления при охлаждении до ~35°C обусловлено ослаблением рассеяния электронов проводимости на фонах в фазах, присутствующих в высокотемпературном состоянии (рис. 3), в то время как последующее резкое увеличение значения  $\rho$  связано с началом перестройки кристаллической решетки аустенита и формированием R-фазы (рис. 1(б)). Действительно, появление так называемой промежуточной R-фазы всегда сопро-

вождается резким повышением электросопротивления [7,13,14]. Результаты рентгеновских и электронно-микроскопических исследований сплава после девяти циклов «нагрев↔охлаждение» хорошо согласуются с этим. Анализ рентгенограммы, полученной при комнатной температуре при охлаждении сплава, подтвердил присутствие значительного количества R-фазы (рис. 3). На изображении тонкой структуры сплава (рис. 2(г)), видно, что в структуре присутствуют микродомены, которые представляют собой локализованное смещение атомов в микрообластях исходной матрицы B2-фазы. Здесь же в правом верхнем углу рисунка 2(г) приведена типичная для R-фазы электронограмма. Дальнейшее охлаждение материала инициирует превращение R-фазы в моноклинную B19'-фазу, что отражается на кривых  $\rho(T)$  в уменьшении величины  $\rho$ , однако из-за одновременно продолжения уменьшения угла  $\alpha$  в решетке R-фазы [15,16] это изменение слабо выражено и достигает максимума лишь при сильном переохлаждении сплава (рис. 1(б) и рис. 3). Даже при понижении температуры до  $-75^\circ\text{C}$  в сплаве присутствует остаточная R-фаза (рис. 3). Можно заключить, что прямое мартенситное превращение в исследуемом материале протекает поэтапно: сперва начинается фазовое превращение B2→R (точка  $R_s$  на рис.3), а затем при температуре  $\sim 10^\circ\text{C}$  – переход R-фазы в B19'-фазу (точка  $M_s$  на рис.3). При этом температурные интервалы этих фазовых переходов частично накладываются.

Общее повышение величины электросопротивления сплава от цикла к циклу, по-видимому, обусловлено упрочнением материала при многочисленных фазовых превращениях (рис. 1(а) и (б)). Существуют работы, например, [9], в которых говорится, что дислокации, генерируемые в процессе фазовых переходов, могут являться центрами зарождения R-фазы. В связи с этим рост скачка величины  $\rho$  вблизи  $\sim 10^\circ\text{C}$  в процессе охлаждения материала при термоциклировании мы связываем с резким увеличением количества участков структуры, где при достижении точки  $R_s$  начинается фазовый переход B2→R (рис. 1 (б)). Подобное увеличение количества промежуточной фазы при термоциклировании также наблюдалось в работе [17]. Однако такая генерация дислокаций к 20-му циклу выходит на уровень насыщения. С этим связано наложение кривых  $\rho(T)$  для 30-го и 20-го циклов (рис.1 (а) и (б)). Таким образом, когда плотность дислокаций в структуре материала достигает определенного уровня насыщения, электросопротивление сплава, как и в случае эффекта обратимой памяти формы [3], также стабилизируется и остается неизменным при дальнейшем термоциклировании.

## 5. Заключение

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1) деформационное упрочнение сплава Ti-49,8%Ni при прокатке стабилизирует фазу B19' в аустенитной матрице B2, высокие внутренние напряжения в структуре затрудняют реализацию ОМП при первом термическом цикле;

2) при мартенситных превращениях в структуре идет генерация дислокаций, что объясняет общее повышение электросопротивления материала при термоциклировании и сохранение остаточной мартенситной фазы B19' даже при температуре  $175^\circ\text{C}$ ;

3) доля R-фазы в общем объеме сплава при превращении B2→R с термоциклированием возрастает, что связано с увеличением количества центров зарождения этой фазы.

4) когда плотность дислокаций в сплаве достигает уровня насыщения, электросопротивление материала при дальнейшем термоциклировании остается стабильным.

## Литература

1. B. Ye, B.S. Majumdar, I. Dutta. Acta Mater. 57, 2403 (2009)
2. R.F. Hamilton, H. Sehitoglu, Y. Chumlyakov, H.J. Maier. Acta Mater. 52, 3383 (2004).
3. Z.G. Wang, X.T. Zu, P. Fu, J.Y. Dai, S. Zhu, L.M. Wang. Mater. Eng. A360, 126 (2003).
4. J.J. Wang, T. Omori, Y. Sutou, R. Kainuma, K. Ishida. Scripta Mater. 52, 311 (2005).
5. G. Fan, K. Otsuka, X. Ren, F. Yin. Acta Mater. 56, 632 (2008).
6. Y.F. Zheng, L.C. Zhao, H.Q. Ye. Mater. Sci. Eng. A297, 185 (2001).
7. Z. He, K.R. Gall, L.C. Brinson. Metall. Mater. Trans. A37, 579 (2006).
8. N.G. Jones, S.L. Raghunathan, D. Dye Metall. Mater. Trans. A41, 912 (2010).
9. T. Fukuda, T. Saburi, K. Doi, S. Nenno. Mater. Trans. (JIM) 33(3), 271 (1992).
10. S. Miyazaki, T. Imai, Y. Igo, K. Otsuka. Metall. Mater. Trans. A17, 115 (1986).
11. T. Simon, A. Kroger, C. Somsen, A. Dlouhy, G. Eggeler. Acta Mater. 58, 1850 (2010).
12. P. Filip, K. Mazanec. Mater. Sci. Eng. A127, L19 (1990).
13. F. Gori, D. Carnevale, A. Doro Altan, S. Nicosia, E. Pennestri. Int. J. Thermophys. 27, 866 (2006).
14. J. Uchil. J. Phys. 58, 1131 (2002).
15. A.A. Klopotov, A.I. Potekhaev, V.A. Polyanskii, N.V. Girsova, E.L. Semenova, E.V. Kozlov. Russ. Phys. J. 40, 205 (1997).
16. M. Nishida, T. Honma. Scripta Metall. 18, 1293 (1984)
17. J. Kwarciak, Z. Lekston, H. Morawiec. J. Mater. Sci. 22, 2341 (1987).