

УДК 620.17:669.245

ЭКСПРЕСС-МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВОЙСТВ И ПАРАМЕТРОВ ФОРМОИЗМЕНЕНИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА¹

© В. Э. Гюнтер, В. Н. Ходоренко, А. А. Клопотов,
А. Н. Моногенов, Е. С. Марченко, Т. Л. Чекалкин²

Статья поступила 10 февраля 2015 г.

Приведены методика и результаты качественной оценки параметров эффекта памяти формы и сверхэластичности сплавов на основе никелида титана из анализа данных о физико-механических свойствах и температурной зависимости напряжения мартенситного сдвига никелида титана. Установлено, что экспериментальные температурные зависимости напряжений мартенситного сдвига позволяют определить уровень механических свойств, параметры эффекта памяти формы (ЭПФ), сверхэластичности (СЭ), а также выделить интервалы формовосстановления при изменении как температуры, так и напряжения. Методика позволяет сократить время исследования сплавов на основе никелида титана и получить практически полную картину деформационного поведения при их мартенситном превращении.

Ключевые слова: экспресс-метод; сплавы на основе никелида титана; напряжения мартенситного сдвига; эффект памяти формы.

Использование эффекта памяти формы и сверхэластичности сплавов на основе никелида титана в технике и медицине широко известно [1]. Природа эффекта памяти формы обусловлена термоупругими мартенситными превращениями (МП) [2]. При создании сплавов на основе никелида титана с необходимыми функциональными и технологическими свойствами актуальными являются работы по изучению влияния легирующих компонентов и предварительных термомеханических обработок на свойства и температурные интервалы проявления ЭПФ и СЭ. Такие параметры ЭПФ, как максимальная накопленная и обратимая деформации, взаимосвязаны с механическими свойствами сплавов и зависят от соотношения напряжений мартенситного сдвига и предела текучести. Чтобы определить эти параметры, необходимо получить многочисленную серию экспериментальных деформационных зависимостей $\sigma = f(\epsilon)$ в широком температурном интервале: ниже температуры МП, в области МП и выше температуры МП. Для такого эксперимента нужны сотни дорогостоящих образцов. Этот этап можно исключить, зная особенности поведения сплавов с термоупругими МП под нагрузкой при изменении температуры. В этом случае достаточно получить экспериментальную зависимость критических значений развиваемых усилий от температуры — $\sigma = f(T)$, которую называют температурной зависимостью напряжения мартенситного

сдвига [1, 3]. Применение этого метода значительно ускоряет процесс анализа и определения соотношения напряжений мартенситного сдвига и предела текучести в зависимости от температуры.

Основная цель данной работы — показать возможность оценки механических свойств и параметров ЭПФ и СЭ сплавов на основе никелида титана с термоупругими МП путем регистрации нагрузки образца сплава, деформированного при температурах ниже интервала мартенситных превращений и при его последующем нагреве в «закрепленном» состоянии. Температурная зависимость критических нагрузок в условиях развиваемых усилий при стремлении образца к восстановлению исходной формы соответствует напряжению мартенситного сдвига в интервале температур фазовых превращений. Таким образом, минуя стадию получения многочисленной серии деформационных зависимостей $\sigma = f(\epsilon)$, каждая из которых позволяет определять только одно значение критического напряжения мартенситного сдвига, можно установить непрерывный ряд напряжений мартенситного сдвига в широком температурном интервале.

Методы исследования. В индукционной печи ИСВ-0.004 ПИ М1 путем переплава губчатого титана и никеля марки Н1 получали многокомпонентный сплав $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{48,7}\text{V}_1\text{Mo}_{0,3}$. Состав определяли по шихте. Потери веса при плавке не превышали 0,01 %.

Полученный слиток весом ~750 г, длиной 300 мм и диаметром 22 мм подвергали обработке в прокатном стане в полосы, из которых электроэрозионным способом вырезали образцы длиной 50 мм и поперечным сечением 1×1 мм.

¹ Статья написана в рамках научного проекта (№ 8.1.42.2015), выполненного при поддержке Программы «Научный фонд Томского государственного университета им. Д. И. Менделеева» в 2016 г.

² Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия; e-mail: monogenov@mail.ru

Неупругое поведение и пластичность, а также температурную зависимость напряжения мартенситного сдвига сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{48,7}\text{Mo}_{0,31}\text{V}_1$ с термоупругими МП исследовали на установке для определения деформационных свойств при различных температурах (Инстрон 3369), работающей в условиях деформации одноосным растяжением в температурном интервале от 100 до 680 К.

Приведем алгоритм метода получения температурной зависимости напряжения мартенситного сдвига, т.е. кривой $\sigma = f(T)$. Исследуемый образец закрепляли одним концом в неподвижном захвате испытательной машины. Второй конец образца фиксировали в подвижном захвате, который соединен с измерительной системой и нагружающим устройством. Далее образец охлаждали до температуры ниже температуры начала термоупругого МП. Затем образец деформировали растяжением на величину до 6 % с последующей фиксацией подвижного захвата (в работе [1] показано, что оптимальной для проведения эксперимента является деформация образцов от 2 до 6 %). Затем температуру образца повышали в пределах исследуемого диапазона температур фазовых переходов в «зачеволенном» состоянии. При этом одновременно измеряли температуры и развиваемые сплавом усилия, значения которых автоматически регистрировали. Эти значения в пересчете на единицу площади и определяли величину напряжения мартенситного сдвига.

Ошибка измерения напряжений и температур по зависимости критических напряжений мартенситного сдвига составила примерно 5 %.

Температурная зависимость напряжения мартенситного сдвига $\sigma = f(T)$ дает важную информацию о термомеханических свойствах сплавов с термоупругими МП. Одна из основных механических характеристик — напряжение мартенситного сдвига материала, при достижении которого упругие напряжения, возникающие в ходе деформирования или в условиях термоциклирования, релаксируют по мартенситному механизму деформации. При температуре ниже начала прямого мартенситного превращения напряжение мартенситного сдвига для сплавов с термоупругими МП по своему физическому смыслу является напряжением, необходимым для образования и роста кристаллов низкотемпературной мартенситной фазы [1]. Предел текучести определяется некоторой экстраполяционной кривой от высоких температур к низким, если не принимать в расчет МП (рис. 1). Минимум на кривой $\sigma = f(T)$ находится в области температуры M_s (температура начала МП) и характеризует минимальное напряжение, которое необходимо приложить к сплаву для того, чтобы вызвать мартенситный переход. Максимум на кривой $\sigma = f(T)$ соответствует максимальной температуре M_d , при которой еще возможны зарождение и рост мартенситной фазы под действием внешнего напряжения. Напряжение, соответствующее температуре M_d , совпадает с истинным

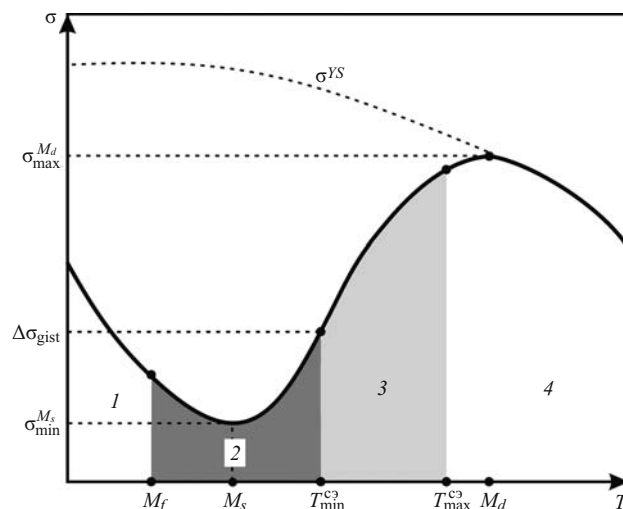


Рис. 1. Схема развиваемых усилий при нагреве сплавов с термомеханической памятью: штриховая линия — экстраполированный предел текучести в высокотемпературной фазе B2 в области МП [1]; $\Delta\sigma_{\text{gist}}$ — ширина петли гистерезиса на зависимости напряжение — деформация; 1 — область проявления ферроэластичности; 2 — область проявления ЭПФ; 3 — область сверхэластичного деформационного поведения; 4 — область интенсивной пластической деформации

пределом текучести аустенитной фазы [1]. Разница между значениями критических напряжений мартенситного сдвига $\sigma_{\text{max}}^{M_d} - \sigma_{\text{min}}^{M_s}$ характеризует величину пластической деформации сплава и, как следствие, особенности возврата формы при эффектах памяти формы (см. рис. 1). Чем выше предел текучести и ниже напряжение мартенситного сдвига, тем меньше релаксация внутренних напряжений, накапливающихся при мартенситном превращении путем пластической деформации. Это явление ответственно за более высокое значение обратной деформации при ЭПФ сплавов [1].

На рис. 1 схематически показано расположение температурных интервалов проявления ферроэластичности, эффекта памяти формы и сверхэластичности [1]. Область 1 соответствует проявлению ферроэластичности. Это явление — восстановление формы в сплавах с термоупругими МП — обусловлено дополнительной переориентацией и механическим двойникованием сплава в полностью мартенситном состоянии. Восстановление формы после снятия нагрузки, вызвавшей деформацию, вызывает процессы раздвоения и переориентации мартенситных пластин в исходное состояние. ЭПФ в сплавах с термоупругими МП проявляется в интервале температур от M_f до T_{min}^{c3} (см. рис. 1, область 2). Здесь M_f — температура конца МП, T_{min}^{c3} — нижняя граница температурной области проявления эффекта сверхэластичности. На температурный интервал ЭПФ влияет близкий по механизму реализации эффект сверхэластичности, который имеет общую границу с ЭПФ (см. рис. 1, области 2 и 3). Проявление эффекта сверх-

эластичности сплавов TiNi ограничено со стороны низких температур напряжением мартенситного сдвига, которое должно быть выше значения ширины петли гистерезиса $\Delta\sigma_{\text{gist}}$ на кривой $\sigma = f(\epsilon)$; $\Delta\sigma_{\text{gist}}$ определяется из ширины петли гистерезиса и характеризует величину диссипативных потерь при перемещении межфазной границы раздела МП. Со стороны высоких температур явление сверхэластичности ограничено верхним предельным значением на зависимости $\sigma = f(T)$, которое соответствует точке M_d . Начиная с этой температуры в результате деформации образца в локальных местах уже будет достигнут предел текучести и произойдет необратимая пластическая деформация. Поэтому верхний температурный предел сверхэластичного поведения сплавов на основе никелида титана соответствует $T_{\text{max}}^{\text{сэ}}$ (см. рис. 1, область 3).

Прочностные и пластические свойства сплавов также могут быть оценены из зависимости $\sigma = f(T)$. Как показано в работе [1], при разности $\sigma_{\text{max}}^{M_d} - \sigma_{\text{min}}^{M_s} = 600$ МПа и выше, для сплавов на основе никелида титана напряжение разрушения составляет более 1700 МПа, а пластическая деформация не превышает 7 %. Взаимосвязь напряжений мартенситного сдвига и механических свойств обусловлена способностью

пиковых напряжений, возникающих при мартенситной деформации, релаксировать на межфазной границе раздела путем пластического сдвига. Если релаксации напряжений не происходит, как это бывает в сплавах с высоким пределом текучести, границы мартенситных кристаллов играют роль концентраторов напряжений и могут приводить к хрупкому разрушению (или низкому уровню пластических свойств сплава).

Представленный экспресс-метод получения температурных зависимостей развиваемых усилий позволяет качественно (прочность, пластичность и предел текучести), а в некоторых случаях и количественно (минимальное и максимальное напряжения мартенситного сдвига, температурные интервалы проявления ферроэластичности, ЭПФ и СЭ) определить основные механические свойства путем построения всего одной экспериментальной кривой.

Для сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{48,7}\text{Mo}_{0,31}\text{V}_1$ экспериментально получены зависимости критических напряжений мартенситного сдвига от температуры $\sigma = f(T)$ и деформационные диаграммы $\sigma = f(\epsilon)$ при различных температурах (рис. 2).

Анализ диаграмм $\sigma = f(\epsilon)$ показал, что они типичны для сплавов, обладающих термоупругими МП под

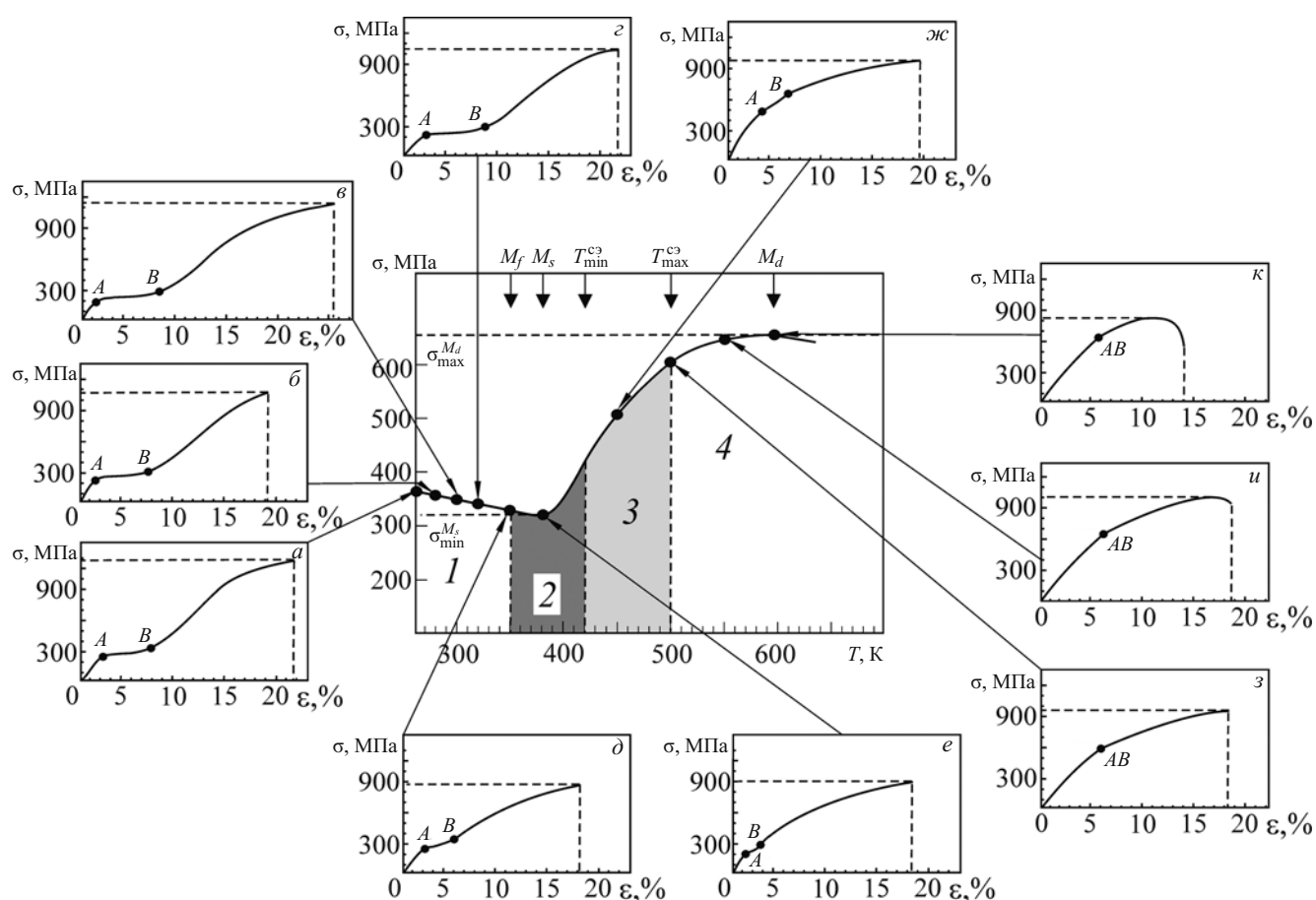


Рис. 2. Зависимости критических напряжений мартенситного сдвига от температуры: а – к — зависимости $\sigma = f(\epsilon)$ до разрушения при температурах испытаний (К), равных 260 (а), 280 (б), 300 (в), 320 (г), 350 (д), 380 (е), 450 (ж), 500 (з), 550 (и), 600 (к); 1 – 4 — те же области, что на рис. 1

действием приложенной нагрузки. В исследуемом сплаве высокотемпературная $B2$ -фаза под действием внешних растягивающих напряжений испытывает термоупругие МП $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ [4].

На диаграммах $\sigma = f(\epsilon)$, полученных в области температур около начала МП M_s (~350 К) (см. рис. 2), хорошо проявляется такая особенность, как «плато». Это участок AB на кривых напряжение — деформация, характеризующий наличие деформационного МП. С повышением температуры испытаний наблюдается вырождение плоского участка AB на зависимости $\sigma = f(T)$, что обусловлено процессами пластической деформации доменов мартенситных фаз (см. рис. 2, $\kappa - \kappa$).

На зависимости $\sigma = f(T)$ в области температуры M_d (см. рис. 2, κ) возникающие напряжения близки к значению предела текучести. При этих температурах (~600 К) по мере деформации под нагрузкой заканчивается релаксация напряжений за счет возникновения мартенситной фазы под напряжением и начинается процесс пластической необратимой деформации [1].

Анализ результатов позволил установить корреляцию между напряжениями мартенситного сдвига, получаемыми традиционным способом по зависимостям $\sigma = f(\epsilon)$ и из температурной зависимости $\sigma = f(T)$, для исследуемого сплава.

Таким образом, экспериментальная методика определения зависимости $\sigma = f(T)$ позволяет находить температурные интервалы проявления эффектов ферроэластичности, памяти формы и сверхэластичности, температуры M_s и M_d в сплавах с термоупругими МП. На примере исследования сплава $Ti_{50}Ni_{48,7}Mo_{0,31}V_1$ установлено, что под нагрузкой температура термоупругого МП $M_s = 380$ К, температура $M_d = 600$ К. На основе анализа зависимости $\sigma = f(T)$ определены $\sigma_{min}^{M_s} = 330$ МПа, $\sigma_{max}^{M_d} = 660$ МПа. Установлены температурный интервал проявления ферроэластич-

ности — 260 – 350 К, температурный интервал ЭПФ — 350 – 420 К и температурная область проявления сверхэластичности — 420 – 500 К; разность $\sigma_{max}^{M_d} - \sigma_{min}^{M_s} = 300$ МПа. Приведенные данные свидетельствует о том, что сплав $Ti_{50}Ni_{48,7}Mo_{0,31}V_1$ имеет высокие пластические свойства и обладает хорошо выраженным ЭПФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гюнтер В. Э., Ходоренко В. Н., Чекалкин Т. Л. и др. Медицинские материалы с памятью формы. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. В 14 томах / Под ред. В. Э. Гюнтера. — Томск: Изд-во МИЦ, 2011. Т. 1. — 534 с.
2. Оцука К., Симидзу К., Судзуки Ю. и др. Сплавы с памятью формы / Под ред. Х. Фунакубо. — М.: Металлургия, 1990. — 224 с.
3. А. с. 1698688 СССР. МКИ G01N.3/28. Способ определения температурной зависимости предела текучести сплавов / В. Э. Гюнтер, Т. Ю. Серикова, Л. А. Монасевич, Ю. И. Паскаль. — № 4080264/63; заявл. 02.07.86; опубл. 15.12.91. Бюл. № 46.
4. Марченко Е. С., Матюнин А. Н., Клопотов А. А. и др. Структурно-фазовые состояния и физические свойства многокомпонентных сплавов на основе никелида титана, легированных ванадием / Имплантаты с памятью формы. 2011. № 1 – 2. С. 48 – 58.

REFERENCES

1. Gyunter V. É., Khodorenko V. N., Chekalkin T. L., et al. Meditsinskie materialy s pamyat'yu formy. Meditsinskie materialy i implantaty s pamyat'yu formy [Medical materials with shape memory. Medical materials and implants with shape memory]. In 14 volumes. — Tomsk: Izd-vo MITs, 2011. Vol. 1. — 534 p. [in Russian].
2. Otsuka K., Simidzu K., Sudzuki Yu., et al. Splavy s pamyat'yu formy [Shape memory alloys]. — Moscow: Metallurgiya, 1990. — 224 p. [Russian translation].
3. USSR Inventor's Certificate No. 1698688. MKI G01N.3/28. Sposob opredeleniya temperaturnoi zavisimosti predela tekuchesti splavov [A method for determining the temperature dependence of yield stress of alloys] / V. E. Gunter, T. J. Serikova, L. A. Monasevich, J. I. Paskal — N 4080264/63; appl. 02.07.86; publ. 12.12.91. Byull. N 46 [in Russian].
4. Marchenko E. S., Matyunin A. N., Klopotov A. A., et al. Strukturno-fazovye sostoyaniya i fizicheskie svoystva mnogokomponentnykh splavov na osnove nikelida titana, legirovannykh vanadiem [Structural and phase states and physical properties of multicomponent alloys based on nickel titanium doped by vanadium] / Implant. Pam. Formy. 2011. N 1 – 2. P. 48 – 58 [in Russian].