

# ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНО-ДЕФОРМАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ НАВЕДЕНИЯ ЭФФЕКТОВ ПАМЯТИ ФОРМЫ НА ИХ РЕАЛИЗАЦИЮ (ОБЗОР)

Рыклина Е.П.

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
Москва, Россия,  
rykлина@tmo.misis.ru*

При эксплуатации изделий из сплавов с памятью формы (СПФ) на основе никелида титана особо жёсткие требования предъявляются к характеристикам формовосстановления: температурному интервалу восстановления формы, величине обратимой деформации при проявлении одностороннего эффекта памяти формы (ЭПФ) и обратимого ЭПФ (ОЭПФ), остаточной деформации. Эти функциональные свойства (ФС) определяются рядом факторов: составом сплава, концентрацией твердого раствора и полями внутренних напряжений, генерируемых необратимыми дефектами кристаллической решетки, например, дислокационной субструктурой, создаваемой в ходе термомеханической обработки. Эти поля обусловлены также выделяющимися при старении частицами избыточной фазы. Эффективно управлять структурным состоянием СПФ позволяет термомеханическая обработка (ТМО). При варьировании величины накопленной деформации и температуры последеформационного отжига можно получить полный спектр структурных состояний исходной В2-фазы – В2-аустенита, и следует признать, что возможности управления структурой достаточно полно изучены (работы С.Д. Прокошкина, В.И. Зельдовича, В.Г. Пушина, Р.З. Валиева, S. Miyavzaki, V. Brailovski, K. Tsuchiya). На следующем этапе при наведении ЭПФ и ОЭПФ на термомеханическую историю их обработки накладываются разные условия и параметры деформации (ЭПФ и ОЭПФ возникает и реализуется после как минимум однократного деформирования материала). Используют разнообразные способы деформации: растяжение, сжатие, прокатку, волочение, кручение, изгиб. При этом акцентируют внимание на режимах термической обработки, а получаемую в результате ее структуру обычно не учитывают. Влиянию морфологии фазы, выделяющейся при старении, на ЭПФ и ОЭПФ посвящены лишь отдельные публикации. В предлагаемом обзоре публикаций влияния параметров внешних воздействий при наведении ЭПФ и ОЭПФ на проявление этих эффектов в СПФ на основе никелида титана проанализированы и обобщены результаты работ отечественных и зарубежных ученых.

Для наведения ОЭПФ применяют различные способы, основанные на различных комбинациях температурно-механических воздействий. Наиболее часто используют деформацию растяжением как массивных образцов (работы Ю.К. Ковнеристого с соавт., В.И. Зельдовича с соавт., Y Liu, J.Van Humbeeck с соавт., R. Lahoz с соавт. и др.), так и пружин (работы Z.G. Wang, X.T. Zu с соавт.). Полученные разными авторами закономерности не согласуются между собой как по характеру эволюции в зависимости от величины полной наводимой деформации, так и по величине реализуемых параметров ЭПФ и ОЭПФ. Максимальные величины обратимой деформации ЭПФ (7,2 %) и ОЭПФ (4,1 % при температуре  $-196^{\circ}\text{C}$ ) получены в работе Y Liu, J.Van Humbeeck с соавт. на сплаве Ti-50,0at.%Ni, подвергнутом холодной прокатке с последующим отжигом при  $665^{\circ}\text{C}$ , 30 мин, при полной наводимой деформации 15 и 13,3 % соответственно. После деформации прокаткой (В.И. Зельдович с соавт.) величина обратимой деформации и степень восстановления формы в 2 раза меньше, а величина ОЭПФ в 3 раза меньше, чем после растяжения на ту же степень. Авторы отмечают при этом, что если повышение степени деформации при растяжении с 7 до 16 % сопровождается трехкратным увеличением значения ОЭПФ, достигая 1,6%, то при прокатке оно остается на уровне 0,6%. При растяжении пружин (Z.G. Wang, X.T.Zu с соавт.) сообщают о реализации величины ОЭПФ 27 % в

пружине из сплава Ti-50.6%Ni. При этом для расчета деформации пружины авторы применили форму для расчета деформации монолитного образца (прутка, проволоки и т.п.). При расчете деформации пружины примененная формула характеризует не свойства материала, а свойства собственно пружины как конструкции. При пересчете по формуле, применяемой для расчета деформации пружин, величина ОЭПФ составил всего 0,55%.

Термоциклирование через температурный интервал мартенситных превращений (ТИМП) под напряжением рассматривают как частный случай наведения ОЭПФ: работы С.П. Беляева, С.Л. Кузьмина, В.А. Лихачева (кручение), H Scherngell and A.C Kneissl, (растяжение); R. Lahoz, J.A. Puertolas (растяжение); Z.G. Wang, X.T.Zu, P. Fu с соавт. (сжатие пружины) и др. Температурно-деформационные воздействия на материал привносят в исходную структуру (субструктуру) определенные изменения. Поля внутренних напряжений, которые управляют ОЭПФ, аккумулируются в структуре, подвергаемой внешним воздействиям; характер и «мощность» этих полей во многом определяться исходным типом структуры. ОЭПФ – это следствие дислокационной субструктуры, генерируемой в процессе тренировки. Несмотря на то, что изделия технического и медицинского назначения из сплавов Ti-Ni с памятью формы во многих случаях работают на изгиб, работ, посвященных изучению влияния параметров внешних воздействий при изгибе на параметры ЭПФ, опубликовано мало (P. Filip, K. Mazanec, C-Y Chang, D. Vokoun с соавт.).

Таким образом, в современных знаниях о возможностях управления ФС СПФ, остаются существенные пробелы, не позволяющие в полной мере оценить и использовать их истинные возможности для практического применения. Анализ публикаций, посвященных исследованию влияния деформационных параметров на ФС СПФ, свидетельствует о неоднозначности, а иногда и противоречивости результатов, полученных разными группами исследователей. Причины этой неоднозначности результатов заключаются, во-первых, в использовании разных объектов исследований (проволока, прутки, лента, пружина), способов деформации и диапазонов величины деформации при наведении ЭПФ.

Во-вторых, авторами не учитываются следующие принципиально важные факторы: практически во всех опубликованных работах отсутствует информация об исходной (перед наведением ЭПФ) структуре сплава, используемого при исследовании; о ней можно опосредованно судить по приводимым режимам термообработки. В то же время, как показывает анализ работ, посвященных исследованию влияния структурного состояния на ФС, именно исходное структурное состояние сплава определяет получаемый комплекс ФС СПФ.

В-третьих, упускаются из виду важность исходного фазового состояния и возможность реализации разных механизмов (последовательностей) превращений при наведении ЭПФ и ОЭПФ. Традиционно наведение ЭПФ и ОЭПФ осуществляют при комнатной температуре в состоянии В2-аустенита или В19'-мартенсита охлаждения (исходное фазовое состояние определяется химическим составом сплава); при этом можно констатировать, что реализуемые предельные величины обратимой деформации ЭПФ и ОЭПФ не превышают 7,5 и 4 % соответственно.

На основании изложенного можно предположить, что возможности управления свойствами СПФ не использованы в полной мере: дополнительные резервы повышения ФС заключаются в совместном варьировании исходного фазового состояния, структуры аустенита (в том числе после длительного старения) и температурно-деформационных параметров при наведении ЭПФ в диапазоне высоких степеней деформации. Дополнительный вклад в формировании комплекса функциональных свойств могут также вносить частицы избыточной фазы  $Ti_3Ni_4$ , выделяющиеся, тем более, в результате длительного старения в сплавах с содержанием Ni более 50%. Эти частицы вносят вклад в создание полей внутренних напряжений, отвечающих за реализацию ЭПФ и ОЭПФ. Увеличение времени старения сопровождается увеличением количества этих частиц и их размеров, нарушением когерентной связи с матрицей, концентрационными изменениями в твердом растворе, что должно оказывать влияние на упомянутые характеристики.

В лаборатории ТМО МИСиС были проведены исследования, учитывающие вышеизложенные соображения. Для наведения ЭПФ была выбрана схема изгиба, как схема деформации, наиболее приближенная к практическому применению СПФ (большинство изделий, таких как активаторы, датчики, элементы медицинских устройств и пр., работают на изгиб). Между тем работ, посвященных изучению влияния деформационных параметров при изгибе на параметры ФС СПФ, опубликовано мало и целостного систематического представления они не обеспечивают.

Полученные результаты показали, что наведение ЭПФ и ОЭПФ целесообразно осуществлять, используя двухстадийное мартенситное превращение (через промежуточную R – фазу): последовательность превращений  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$  (нагружение в состоянии  $B2$ -фазы с дальнейшим постепенным охлаждением через весь интервал мартенситных превращений до температуры жидкого азота). В результате была достигнута предельная для сплавов Ti–Ni аномально высокая величина обратной деформации ЭПФ (16,6 %) заквазивагонного сплава Ti–50,7 % Ni. Это значение обеспечивает рекристаллизованная структура с мелким ( $\leq 5$  мкм) зерном, полученная в результате отжига при  $600^\circ\text{C}$ , 1 ч после НТМО с накопленной деформацией 44%, оно реализуется при полной наводимой деформации 18%. Развитая полигонизованная структура с наноразмерными выделениями фазы  $Ti_3Ni_4$ , полученная в результате такой же деформации и отжига при температуре  $430^\circ\text{C}$ , 10 ч позволяет достичь величины обратимой деформации ЭПФ 14,8%. Аномально высокая величина обратной деформации ОЭПФ ( $\epsilon_{TW} = 5.4$  %) получена в рекристаллизованной структуре, полученной после закалки от  $700^\circ\text{C}$  (20 мин) и отжига при температуре  $430^\circ\text{C}$ , 10 ч при величине полной наводимой деформации 15%. Наибольшую величину обратимой деформации ЭПФ в сплаве Ti – 50,0%Ni ( $\epsilon_r = 10,4\%$ ) обеспечивает смешанная структура – полигонизованная и рекристаллизованная (отжиг при температуре  $450^\circ\text{C}$ , 30 мин после НТМО). Наибольшую величину ОЭПФ  $\epsilon_{TW} = 4,5\%$  в сплаве Ti – 50,0%Ni обеспечивает рекристаллизованная структура аустенита (отжиг при  $500^\circ\text{C}$ , 30 мин) при полной наводимой деформации 16%, выдержке и разгрузке при температуре  $0^\circ\text{C}$  и последующем нагреве при восстановлении формы до  $100^\circ\text{C}$ . Максимальные значения обратимых деформаций ЭПФ и ОЭПФ реализуются уже после первого цикла наведения ЭПФ через  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ -превращение; с увеличением количества циклов наведения ЭПФ до 10 значение обратимой деформации практически не изменяется. Увеличение времени выдержки при старении во всех случаях значительно улучшает параметры ЭПФ и ОЭПФ (но зависит при этом от структурного состояния сплава). Предполагается, что структурным механизмом обратимой деформации ЭПФ, значительно превышающей максимальную деформацию решетки при мартенситном  $B2 \rightarrow B19'$ -превращении может быть реализация дополнительного мартенситного превращения или двойникования.

## СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ КОБАЛЬТ-ФОСФОР

Перевозников С.С.<sup>1</sup>, Кукареко В.А.<sup>2</sup>, Цыбульская Л.С.<sup>1</sup>, Ганавати Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>НИИ физико-химических проблем Белгосуниверситета, г. Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

Фосфорсодержащие покрытия на основе никеля и кобальта нашли применение в различных областях техники в качестве защитных функциональных покрытий. Наиболее широко покрытия сплавом никель–фосфор используются в качестве коррозионностойких материалов, а покрытия кобальт–фосфор – как магнитомягкие материалы для создания экранов в целях радиационной защиты измерительных приборов. Вместе с тем физико-