

УДК 669.1

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ И МИКРОТВЕРДОСТИ СПЛАВА $Ti_{50,2}Ni_{49,8}$ В РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЯХ

М. А. Коврижникова<sup>1</sup>, Э. И. Исхакова<sup>1,2</sup>, А. А. Чуракова<sup>1,2\*</sup>

\* [churakovaa\\_a@mail.ru](mailto:churakovaa_a@mail.ru)

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий» (УУНИТ)

<sup>2</sup> ФГБУН Институт физики молекул и кристаллов – обособленное структурное подразделение Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИФМК УФИЦ РАН)

**Аннотация.** В данной статье исследовано влияние интенсивной пластической деформации на микроструктуру и микротвердость сплава  $Ti_{50,2}Ni_{49,8}$  с большим содержанием титана. Установлено, что в результате равноканального углового прессования наблюдается увеличение плотности дислокаций, сопровождающееся также уменьшением среднего размера структурных элементов. По данным просвечивающей электронной микроскопии также наблюдается изменение внутренних микронапряжений. Рентгеноструктурный анализ сплава  $Ti_{50,2}Ni_{49,8}$  в различных структурных состояниях показал, что структура представлена  $B19'$  мартенситом с соответствующими этой фазе пиками.

**Ключевые слова:** Сплавы с эффектом памяти формы, интенсивная пластическая деформация, мартенситные превращения, просвечивающая электронная микроскопия.

### ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе никелида титана ( $TiNi$ ) принадлежат к классу функциональных материалов с эффектами памяти формы (ЭПФ), обусловленными термоупругими мартенситными превращениями « $B2 - B19'$ », протекающими в диапазоне температур, близких к комнатным температурам [1-4]. Эффект памяти формы — это способность материала восстанавливать пластическую деформацию путем нагрева материала до температуры выше определенной, в то время как сверхупругость ( $SU$ ) — это способность материала восстанавливать уровни деформации до 4-8% путем простой разгрузки [5-7].

Среди мартенситных превращений стоит выделить те, что имеют термоупругий механизм превращения и особую кинетику [8]. В этом случае образование и рост мартенсита непрерывно следует за понижением температуры, при этом при нагреве может происходить обратимое изменение объемной доли и размеров мартенсита, что соответствует упругому равновесию фаз при определенной температуре. Термодинамическим стимулом для мартенситного превращения из аустенитной фазы в мартенситную является разность свободных энергий фаз. Цикл мартенситных превращений (МП) при охлаждении и нагреве приводит к генерации дислокаций в кристаллической решетке. А также применение таких методов, как интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК) и равноканальное угловое прессование (РКУП), приводят к измельчению структуры, а именно достигая ультрамелкозернистых (УМЗ) и нанокристаллических (НК) структур, также оказывают влияние на прочностные свойства сплава [9-10]. Для формирования НК и УМЗ структур в объемных образцах необходимым является использование специальных методов деформирования, позволяющих достичь больших пластических деформаций без разрушения заготовок. Было установлено, что при ИПДК в сплаве образуется аморфная структура с ближним порядком типа  $B2$ -аустенита [9]. Было доказано,

что при помощи отжига ИПДК образцов в сплавах TiNi достигаются однородные НК аустенитные состояния.

При разработке изделий из сплавов с памятью формы наиболее важными являются следующие функциональные характеристики: температурный интервал восстановления формы (ТИВФ), максимальная обратимая деформация, максимальная полностью обратимая деформация, степень восстановления формы, аналогичные характеристики обратимого эффекта памяти формы и сверхупругости [1–3]. Термообработка данного сплава требует высокой точности, так как сильно влияет на его свойства. Термообработка является главным средством для регулирования температур фазового превращения. Длительность и температура термообработки влияют на выделение различных обогащенных никелем фаз и тем самым определяют количество никеля в объеме кристаллической решетки; обедняя никелевую матрицу, термообработка ведет к увеличению температуры фазового превращения. Сочетание различных видов термических обработок является основным средством регулирования свойств этого сплава [11]. Кроме того, значительное влияние на параметры (температуры мартенситных превращений, энергию превращения и т. д.) сплавов TiNi оказывает деформационная обработка [12]. Наиболее чувствительной характеристикой к деформационному наклепу является температура начала мартенситного превращения -  $M_n$ . Согласно исследованиям, при малых степенях деформации происходит резкое смещение температурного интервала в область более низких температур, которое необходимо учитывать при обработке [8].

Большое внимание при исследовании сплавов на основе TiNi уделяется сплавам с большим содержанием Ni относительно стехиометрии, но представляет интерес также влияние интенсивной пластической деформации на микроструктуру и механические свойства сплава с большим содержанием титана.

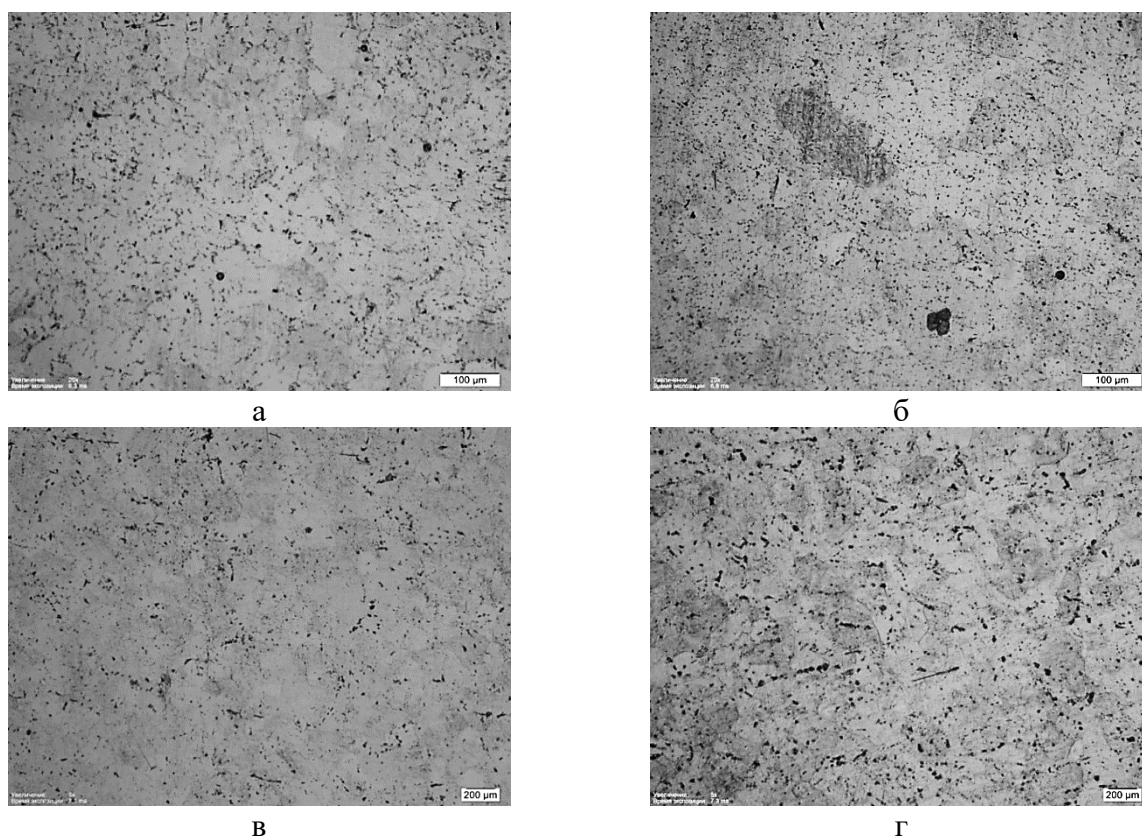
#### МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта для исследования был выбран сплав –  $Ti_{50,2}Ni_{49,8}$ , обогащенный Ti. Исследуемый сплав  $Ti_{50,2}Ni_{49,8}$  обладает в первичном высокотемпературном аустенитном состоянии атомно-упорядоченную структуру B2 типа. Мартенситная фаза B19' имеет моноклинно искаженную орторомбическую (моноклинную) элементарную ячейку с параметрами при комнатной температуре, близкими к  $a=0,289$  нм,  $b=0,412$  нм,  $c=0,462$  нм,  $\beta=97^\circ$ . Переход B2→B19' как раз и представляет собой фазовым переходом первого рода. В сплавах, где есть определенный химический состав или структурное состояние (например, после деформации) возможен двухступенчатый переход B2→R→B19', где R – промежуточная мартенситная фаза с ромбоэдрической элементарной ячейкой. В качестве термической обработки сплава использовалась закалка, которая заключается в нагреве и последующем быстром охлаждении с целью фиксации высокотемпературного состояния материала или предотвращения (подавления) нежелательных процессов, происходящих при его медленном охлаждении. Закалка сплава TiNi представляет собой выдержку при температуре 850 °C в течение часа в печи Nabertherm с последующим быстрым охлаждением в воде. Для формирования ультрамелкозернистой структуры был использован метод равноканального углового прессования. Принцип заключается в реализации простого сдвига в области пересечения каналов с одинаковой площадью поперечного сечения. Проводился при температуре  $T=450$  °C по маршруту Bc с  $n=3$ . Так же после РКУП был проведен отжиг в течение часа в печи Nabertherm при температурах  $T=400$  °C в течение 1 часа. Микротвердость  $H_v$  определяли по методу Виккерса на «Duracan» с пирамидальным алмазным индентором при нагрузке 100 г и длительности выдержки под нагрузкой 10 секунд. Поверхность образцов перед испытанием на твердость шлифовали. За микротвердость сплава принимали величину, усредненную по 10 точкам измерений. Определение характеристик твердости проводили с вероятностью  $P = 0,95$ , при этом абсолютная ошибка измерений не превышала 10 %. Рентгеновский структурный анализ – это методы исследования структуры вещества по распределению в пространстве и интенсивностям рассеянного на анализируемом объекте рентгеновского излучения. Анализ сплава проводился на дифрактометре Bruker D2 Phaser при комнатной температуре в диапазоне углов  $2\theta = 30 - 120$  град для

определения фазового состава и определения угловых координат рентгеновских линий и параметров решетки В19'-мартенсита. Ширину рентгеновских линий В19'-мартенсита мерили на половине высоты рентгеновского пика на дифрактограммах в различных состояниях. Поверхность образцов готовили шлифовкой и полировкой на суспензии OP-S Struers с размером частиц 0,4 мкм. Определяли положения пиков от В2 и В19' фаз. Исследование структуры и субструктуры при комнатной температуре методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на просвечивающем микроскопе JEOL JEM-2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ, получая светло- и темнопольные изображения, а также картины микродифракции. Заготовки для тонких фольг, вырезанные электроэрозионным методом, изготавливали струйной двусторонней электролитической полировкой на аппарате «Тенрол-5» в растворе 10% хлорной кислоты ( $\text{HClO}_4$ ) и 90% бутанола ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ ), напряжение на электродах во время электрополировки составило 50 В, температура  $T=25^\circ\text{C}$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно оптической металлографии, структура сплава  $\text{Ti}_{50,2}\text{Ni}_{49,8}$  после закалки крупнозернистая с четкими границами зерен. Средний размер зерен в исходном состоянии составил  $d=92 \pm 5$  мкм (рисунок 1, а).

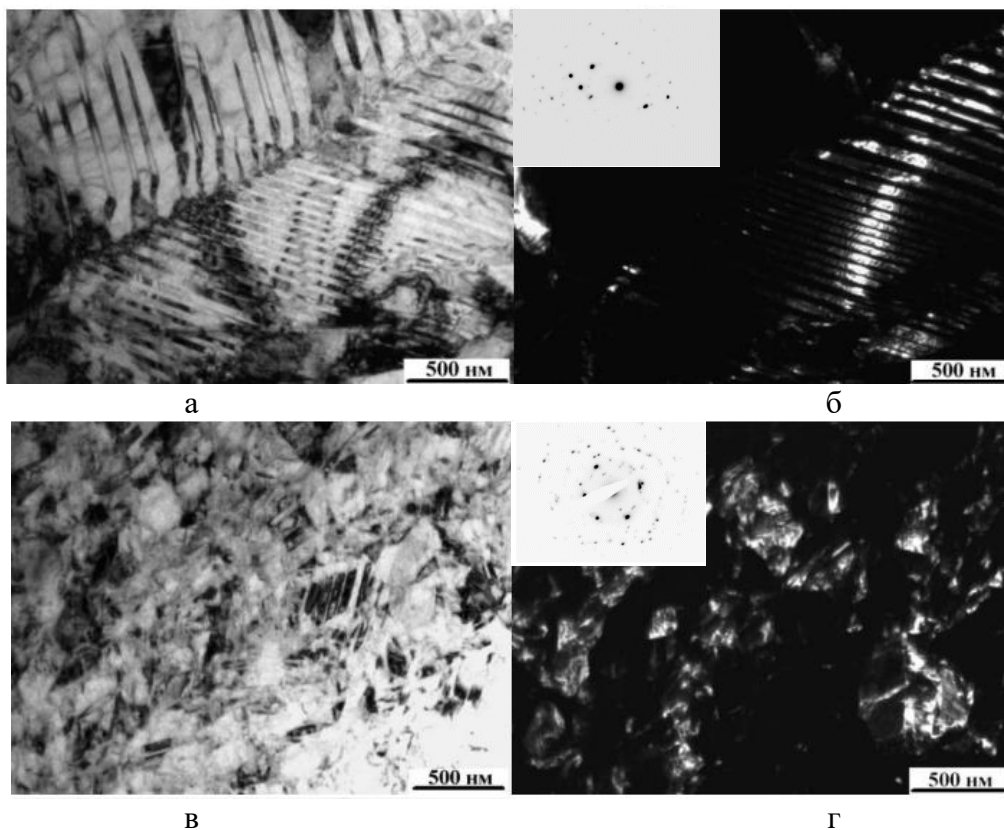


**Рис. 1.** – Структура сплава  $\text{Ti}_{50,2}\text{Ni}_{49,8}$   
в крупнозернистом (а), ультрамелкозернистом (в)  
и с дополнительными отжигами при температуре  $400^\circ\text{C}$  (б, г)

Так же в структуре наблюдаются выделения округлой формы с размером около от 4 до 7 мкм. В состоянии после дополнительного отжига при температуре  $T=400^\circ\text{C}$  в течение часа структура также крупнозернистая и с четкими границами зерен, при этом частицы располагаются как в теле зерна, так и по границам, с преимущественным распределением в теле зерна. Средний размер зерен при этом составил  $d=83 \pm 7$  мкм (рисунок 1, б). Размер частиц варьируется от 8 до 13 мкм. По данным оптической металлографии после РКУП наблюдаются изменения размеров структурных элементов, но для более тонкого исследования структуры был проведен исследования методом просвечивающей электронной микроскопии. Средний

размер зерен в состоянии после РКУП составил  $d=510 \pm 13$  нм (рисунок 1, в). Проведя анализ фотографий сплава после равноканального углового прессования (РКУП) с последующим отжигом при температуре  $T=400$  °С в течение часа структура ультрамелкозернистая, с четкими границами зерен, где видны выделившиеся частицы (рисунок 1, г). Частицы имеют округлую форму.

По полученным данным ПЭМ в КЗ состоянии в микроструктуре сплава имеются пластины мартенсита, так же высокая плотность дислокаций (рисунок 2, а-б) Средний величина толщины пластин  $d=700 \pm 20$  нм. Картина микродифракции соответствует структуре В19'-мартенсита (рисунок 2), есть некоторое количество четких рефлексов, указывающие о том, что присутствует относительно небольшое количество разориентировок. РКУП приводит к образованию в исходной КЗ структуре зеренно/субзеренной УМЗ структуры, с повышенной плотностью дислокаций (рисунок 2, в-г). По картинкам ПЭМ в УМЗ состоянии в микроструктуре сплава есть размытие в азимутальном направлении рефлексов (рисунок 2), свидетельствующее о высоком уровне упругих микронапряжений и малоугловых разориентировках, которые присутствуют в структуре. Средний размер зерен составляет  $510 \pm 20$  нм. Микродифракция обладает видом концентрических колец, по которым распределены точечные рефлексы от отдельных плоскостей. Это свидетельствует о наличии зерен с большеугловыми разориентировками.



**Рис. 2.** – Типичная микроструктура сплава  $Ti_{50,2}Ni_{49,8}$  в крупнозернистом (а, б), ультрамелкозернистом (в, г) состояниях

Были проведены измерения микротвердости сплава  $Ti_{50,2}Ni_{49,8}$  в различных структурных состояниях. Микротвердость сплава после закалки равна 178 Нв. Погрешность составила 7 Нв. Микротвердость сплава после закалки в печи и отжига при температуре  $T=400$  °С в течение часа повысилась до  $188 \pm 4$  Нв. В результате РКУП микротвердость повышается до  $244 \pm 3$  Нв. Последующий отжиг при температуре  $T=400$  °С приводит к незначительному росту значений микротвердости  $255 \pm 2$  Нв.

С помощью метода рентгеноструктурного анализа на основе полученных данных интенсивности и углов были построены рентгенограммы сплава  $Ti_{50,2}Ni_{49,8}$  в закаленном состоянии и после РКУП. Были определены положения пиков от В2 и В19' фаз.

Рентгенограмма сплава  $Ti_{50,2}Ni_{49,8}$  в закаленном состоянии представлена на рисунке 3. Максимальная интенсивность соответствует пику  $\{11-1\}$  В19' на углах  $41,09^\circ$ . Сплав после закалки в крупнозернистом состоянии находится в мартенситном состоянии. Небольшое количество пиков фазы В2 может свидетельствовать о некоторой неоднородности при закалке сплава, вызванной изменением скорости охлаждения.

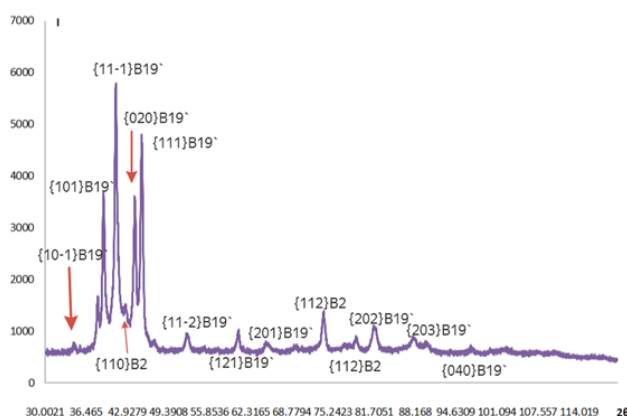


Рис. 3. - Рентгенограмма сплава  $Ti_{50,2}Ni_{49,8}$  в закаленном состоянии

Рентгенограмма сплава  $Ti_{50,2}Ni_{49,8}$  после РКУП в состоянии с ультрамелкозернистой структурой представлена на рисунке 4. Максимальная интенсивность пика соответствует пику от совокупности плоскостей  $\{012\}$  В19' фазы на углах  $45.189^\circ$ . Так же преобладает мартенситная фаза В19', кроме того наблюдается незначительное количество фазы В2 в виде пика малой интенсивности. По сравнению с состоянием после закалки наблюдается переопределении интенсивности пиков, что может свидетельствовать о наличие текстуры, возникшей при деформации.

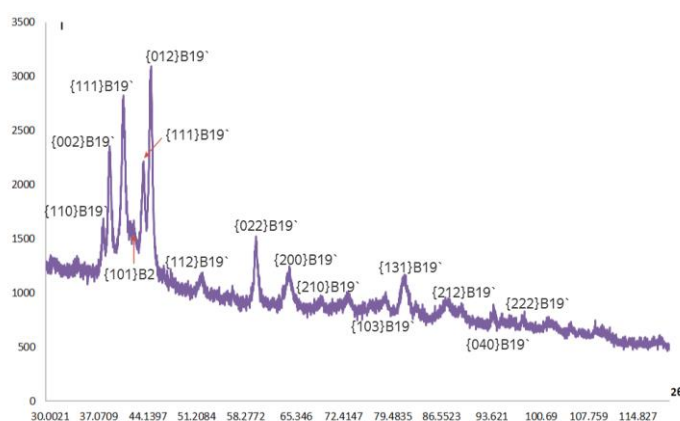


Рис. 4. - Рентгенограмма сплава  $Ti_{50,2}Ni_{49,8}$  в ультрамелкозернистом состоянии после РКУП

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе был рассмотрен сплав  $Ti_{50,2}Ni_{49,8}$  с эффектом памяти формы, обусловленном термоупругими мартенситными превращениями В2 - В19', протекающими в диапазоне температур, близких к комнатным температурам. Были сделаны следующие выводы: Анализ микроструктуры сплава в различных структурных состояниях показал, что на фотографиях исходного образца после закалки структура крупнозернистая, равноосная, с выделениями

округлой формы размерами от 4 - 7 мкм, средний размер зерен  $92 \pm 5$  мкм. После закалки с последующим отжигом структура также крупнозернистая, имеющая частицы, размер которых от 8 до 13 мкм. После отжига зерна меньше, чем в исходном состоянии -  $83 \pm 7$  мкм. После РКУП структура имеет ультрамелкозернистый характер. Структура такая же равноосная, имеет выделившиеся частицы различных размер от 1 до 5 мкм, располагавшиеся как в зерен, так и по границам. По полученным данным ПЭМ в КЗ состоянии в микроструктуре сплава имеются пластины мартенсита, так же высокая плотность дислокаций Средний величина толщины пластин  $d=700 \pm 20$  нм. Картина микродифракции соответствует структуре B19'-мартенсита, есть некоторое количество четких рефлексов, указывающие о том, что присутствует относительно небольшое количество разориентировок. РКУП приводит к образованию в исходной КЗ структуре зеренно/субзеренной УМЗ структуры, с повышенной плотностью дислокаций. По картинкам ПЭМ в УМЗ состоянии в микроструктуре сплава есть размытие в азимутальном направлении рефлексов, свидетельствующее о высоком уровне упругих микронапряжений и малоугловых разориентировках, которые присутствуют в структуре. Средний размер зерен составляет  $510 \pm 20$  нм. Анализ РСА сплава в различных структурных состояниях показал, что структура представлена B19' мартенситом, так как пики в рентгенограммах соответствуют пиком мартенситной фазы. Сильного различия в КЗ и УМЗ не наблюдается. Меняется лишь интенсивность пиков, что говорит об изменении объемной доли фазы или объемной доли зерен, соответствующих определенным плоскостям, с незначительным перераспределением интенсивности пиков в УМЗ состоянии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю. и др. «Сплавы с эффектом памяти формы» // Под ред. Фунакубо Х.: пер. с японского. – М.: Металлургия, 1990. – 224 с.
2. Лихачев В. А., Кузьмин С. Л., Каменцева З. П. «Эффект памяти формы». // Л.: Издательство Ленинградского университета, 1987. – 216 с.
3. Гюнтер В.Э., Домбаев Г.Ц., Сысолятин П.Г. и др. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. – Томск: ТГУ. – 1998. – 486 с.
4. Masataka Mizuno, Hideki Araki, Yasuharu Shirai. Compositional dependence of structures of NiTi martensite from first principles Author links open overlay panel // Acta Materialia, V. 95, 2015, P. 184-191.
5. Пушин В.Г., Прокошкин С.Д., Валиев Р.З. и др. Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч.1. Структура, фазовые превращения и свойства. // Под ред. В.Г. Пушина. – Екатеринбург: Уро РАН, 2006. – 439 с.
6. Gunderov D., Kuranova N., Lukyanov A., Makarov V., Prokofiev E., Pushin A. Structure and properties of ageing and nonageing alloys Ti49.4Ni50.6 and Ti50.2Ni49.8 subjected to high pressure torsion. // Reviews on Advanced Material Science. – 2010. – V. 25 – P. 58-66.
7. Валиев, Р.З. Объемные наноструктурные материалы: получение, структура и свойства / Р.З. Валиев, И.В. Александров – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 398с.
8. Сплавы с эффектами памяти формы. структурно-фазовые состояния в сплавах на основе TiNi A.A. Кыпчаков, Г.А. Байгонакова, Клопотов А.А – 74-76.
9. Потекаев А.И., Клопотов А.А., Матюнин А.Н., Марченко Е.С., Гюнтер В.Э., Джалолов Ш.А. Влияние фазового наклепа на предмартенситные состояния и на мартенситные превращения в многокомпонентных сплавах Ti(Ni,Co,Mo) с эффектами памяти формы//Материаловедение. – 2010. – №12. – С. 37 - 44.
10. Столяров, В.В. Структурные особенности, механические свойства и эффект памяти формы в сплавах TiNi, полученных равноканальным угловым прессованием / В.В. Столяров, Е.А. Прокофьев, С.Д. Прокошкин, С.В. Добаткин, И.Ю. Трубицына, И.Б. Хмелевская, В.Г. Пушин, Р.З. Валиев // ФММ. 2005. Т. 100. №6. С. 91.
11. Гундеров, Д.В. Исследование природы высокой прочности и пластичности ультрамелкозернистого сплава TiNi, полученного равноканальным угловым прессованием / Д.В. Гундеров, Е.А. Прокофьев, В.Г. Пушин, Р.З. Валиев // Деформация и разрушение материалов. - 2007. - № 10. - С. 13-21.
12. Prokoshkin, S., Brailovski, V., Inaekyan, K. et al. Nanostructured Ti–Ni Shape Memory Alloys Produced by Thermomechanical Processing. Shap. Mem. Superelasticity 1, 191–203 (2015)

#### ОБ АВТОРАХ

**Коврижникова Милания Алексеевна**, бакалавр по специальности nanoинженерия (УУНиТ, 2024).

**Исхакова Эльмира Ильдаровна**, студент каф. МиФМ, лаборант-исследователь Институт физики молекул и кристаллов – обособленное структурное подразделение Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИФМК УФИЦ РАН)

**Чуракова Анна Александровна**, канд. ф.-м. наук, доцент каф. МиФМ, старший научный сотрудник ИФМК УФИЦ РАН

## METADATA

**Title:** STUDY OF CHANGES IN MICROSTRUCTURE AND MICROHARDNESS OF Ti50.2Ni49.8 ALLOY IN VARIOUS STRUCTURAL STATES.

**Authors:** M. A. Kovrizhnikova<sup>1</sup>, E. I. Iskhakova<sup>1,2</sup>, A. A. Churakova<sup>1,2,\*</sup>

**Affiliation:**

<sup>1</sup> Ufa University of Science and Technology (UUST), Russia

<sup>2</sup> The Institute of Physics of Molecules and Crystals Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences (IPMC UFRC RAS)

**Email:** \*churakovaa\_a@mail.ru

**Language:** Russian.

**Source:** Molodezhnyj Vestnik UGATU (scientific journal of Ufa University of Science and Technology), no. 1 (30), pp. 53–59, 2024. ISSN 2225-9309 (Print).

**Abstract:** In this paper, the effect of severe plastic deformation on the microstructure and microhardness of the Ti<sub>50.2</sub>Ni<sub>49.8</sub> alloy with a high titanium content is investigated. It is found that as a result of equal-channel angular pressing, an increase in the dislocation density is observed, accompanied by a decrease in the average size of structural elements. According to transmission electron microscopy data, a change in internal microstresses is also observed. X-ray structural analysis of the Ti<sub>50.2</sub>Ni<sub>49.8</sub> alloy in various structural states showed that the structure is represented by B19' martensite with peaks corresponding to this phase.

**Key word:** Shape memory alloys, severe plastic deformation, martensitic transformations, transmission electron microscopy.

**About authors:**

**Kovrizhnikova Milaniya Alekseevna**, Bachelor's degree in nanoengineering (UUST, 2024).

**Iskhakova Elmira Ildarovna**, student of the Department of Materials Science and Physics of Metals, laboratory research assistant at the Institute of Physics of Molecules and Crystals Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences (IPMC UFRC RAS)

**Churakova Anna Aleksandrovna**, PhD (Candidate of Physics and Mathematics Science), Associate Professor of the Department of Materials Science and Physics of Metals, Senior Researcher at the Institute of Physics of Molecules and Crystals Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences (IPMC UFRC RAS)