

УДК 621.9.048:669.017.3

СПОСОБЫ И МОДЕЛЬ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЗАДАНИЯ  
ПАМЯТИ ФОРМЫ СПЛАВАМ TiNi

чл.-кор. НАН Беларуси, д-р техн. наук В.В. РУБАНИК  
(Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск);  
канд. физ.-мат. наук, доц. В.В. РУБАНИК (мл.); С.Н. МИЛЮКИНА  
(Витебский государственный технологический университет)

Представлены результаты исследований по влиянию низкотемпературной термической и ультразвуковой обработки на запоминаемую деформацию в сплаве Ti-50,4 ат.% Ni с эффектом памяти формы. Показано, что задание памяти формы конструкциям из сплавов TiNi можно осуществлять посредством термической обработки при температурах, не превышающих 200 °С, а в случае использования ультразвуковой обработки максимальная температура материала не превышает ~ 72 °С. Предложена модель процесса задания памяти формы при низкотемпературной обработке, устанавливающая связь между запоминаемой деформацией и температурой термообработки или интенсивностью УЗК и продолжительностью обработки, которая подтверждается результатами теоретических и экспериментальных исследований зависимости температуры окончания обратного мартенситного превращения в напряженном материале. Разработаны низкотемпературные способы обработки сплавов TiNi для задания памяти формы с использованием термической или ультразвуковой обработки.

**Введение.** При использовании сплавов с эффектом памяти формы (ЭПФ) в качестве конструктивных исполнительных элементов им необходимо предварительно задать требуемую форму. С этой целью традиционно осуществляют следующую последовательность операций: формообразование элемента в требуемую форму конструкции, жёсткая фиксация в этом состоянии и термообработка при температурах 400...500 °С с выдержкой от нескольких минут до нескольких часов [1]. Использование таких высоких температур делает невозможным обработку комбинированных элементов конструкции, помещенных в полимерную оболочку, приводит к изменению поверхности материала (образование окисного слоя), а также способствует изменению всего комплекса функциональных свойств TiNi сплава [2]. В связи с этим разработка низкотемпературных способов задания памяти формы является актуальной научно-технической задачей, решению которой и посвящена данная работа. С этой целью были проведены исследования по влиянию на задание памяти формы термообработки при температурах до 250 °С, в том числе и за счет ультразвукового воздействия.

**Материал и методы исследования.** При проведении исследований использовали прямолинейные образцы проволоки Ti-50, 4 ат.% Ni диаметром 0,65 мм, подвергнутые предварительному рекристаллизационному отжигу при 700 °С в течение 30 мин с последующей закалкой в воде. После чего во всех образцах при термоциклировании через интервал мартенситных превращений наблюдалось одностадийное фазовое превращение по схеме B2 ↔ B19'. Характеристические температуры, определенные методами дифференциальной сканирующей калориметрии, составили:  $M_n = 30$  °С;  $M_k = 14$  °С;  $A_n = 41$  °С;  $A_k = 57$  °С.

Образцы в мартенситном состоянии деформировали изгибом или кручением до различных степеней деформации, фиксировали в этом состоянии и осуществляли термообработку или подвергали ультразвуковому воздействию частотой 22 кГц в течение 60 с различной интенсивности при комнатных температурах. Образец TiNi сплава крепили в разрезном титановом волноводе полуволновой длины (рис. 1).

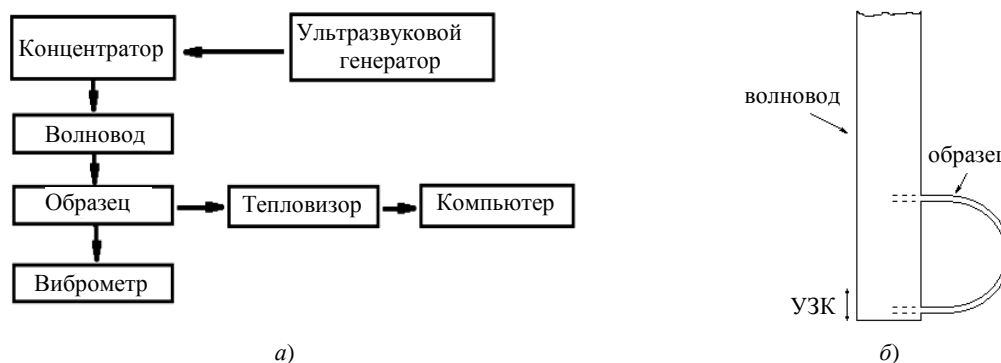


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки для ультразвуковой обработки (а) и схема крепления проволоочных образцов TiNi в волноводе (б)

Амплитуду ультразвуковых колебаний (УЗК), значения которой составляли до 8 мкм, измеряли на торце волновода с помощью бесконтактного виброметра.

В процессе ультразвукового воздействия при помощи тепловизионной камеры NEC 9100 с частотой записи 5 кадров в секунду фиксировали изменение температуры по поверхности образца.

Параметры формовосстановления при наведении изгибных деформаций определяли в соответствии с методикой, представленной в работе [3]. Прямолинейные образцы проволоки из сплава TiNi деформировали вокруг цилиндрических оправок разного диаметра  $D$ , снабженных специальным фиксатором. Значения деформаций  $\varepsilon$  определяли по формуле:

$$\varepsilon_t = \frac{d}{D} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где  $d$  – диаметр проволочного образца.

После снятия образца с оправки определяли значения наведенной деформации  $\varepsilon_i$ , упругую деформацию  $\varepsilon_y = \varepsilon_t - \varepsilon_i$ , а после нагрева через интервал обратного мартенситного превращения – значения восстанавливаемой деформации  $\varepsilon_{\text{пф}} = \varepsilon_i - \varepsilon_A$  (ЭПФ) и остаточной деформации  $\varepsilon_A$ . Величину запоминаемой деформации рассчитывали по формуле:

$$\eta = \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{\text{пф}}}{\varepsilon_i} \cdot 100 \%. \quad (2)$$

**Результаты исследований и их обсуждение.** Исследования влияния термообработки на задание памяти формы показали, что значения запоминаемых деформаций зависят от температуры некоторым нелинейным образом: до  $\sim 150$  °С увеличиваются линейно, а затем следует замедление (рис. 2, а). Во всех образцах TiNi сплава наводили деформацию  $\sim 4,5$  %. В результате термообработки деформированных и заневоленных образцов в течение 5 минут при 100 °С остаточная деформация  $\varepsilon_A \approx 1,9$  %, что составляет всего  $\sim 42$  % от наводимой; при 150 °С – 3,1 %, или  $\sim 69$  % от наводимой; при 200 °С и 250 °С – уже  $\sim 76$  и  $\sim 80$  % соответственно.

Увеличение продолжительности термообработки образцов исследуемого TiNi сплава при рассматриваемых температурах не вызывает значительного изменения значений запоминаемых деформаций. Так, при увеличении длительности выдержки от 5 мин до 10 ч значения  $\varepsilon_A$  независимо от температуры обработки увеличиваются лишь на  $\sim 0,2$  %, что, скорее всего, обусловлено изотермической ползучестью материала вследствие выдержки в заневоленном состоянии.

Для проведения дальнейших исследований зависимости запоминаемой деформации от наводимой использовали режим термообработки при температуре 200 °С в течение 5 мин, в результате чего установлено, что запоминаемая деформация составляет  $\sim 77 \dots 80$  % от наводимой (рис. 2, б).

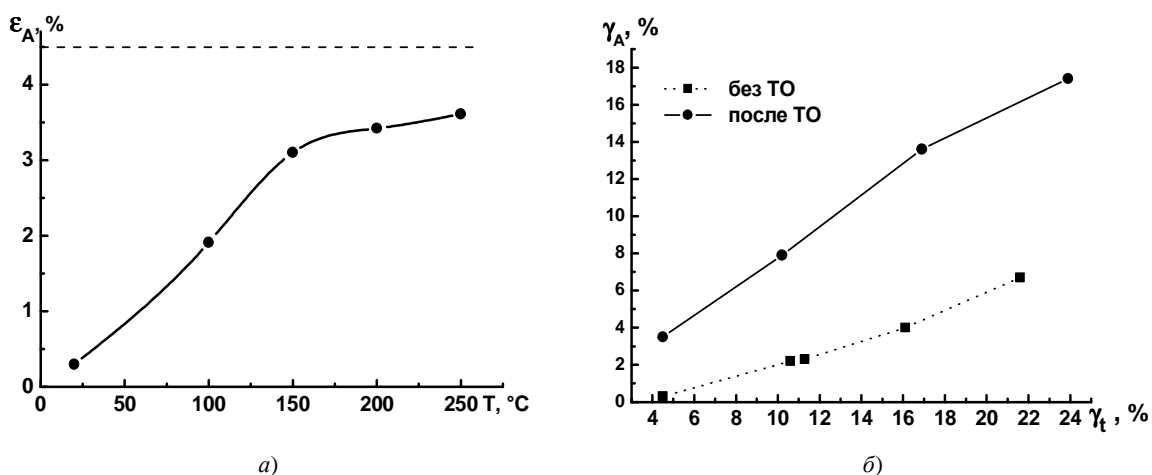


Рис. 2. Зависимости запоминаемой деформации от температуры термообработки (а) и наводимой деформации (б)

За такие кратковременные выдержки в результате термообработки при температурах до 250 °С никакого изменения фазового состава в сплаве Ti-50,4 ат.% Ni происходить не должно [4; 5], о чем также свидетельствуют данные проведенных нами калориметрических исследований: изменений кинетики мартенситных превращений не обнаружено.

Результаты исследований ультразвукового воздействия показали возможность задания памяти формы конструкциям из сплава TiNi только за счёт ультразвуковой обработки (рис. 3) [6].

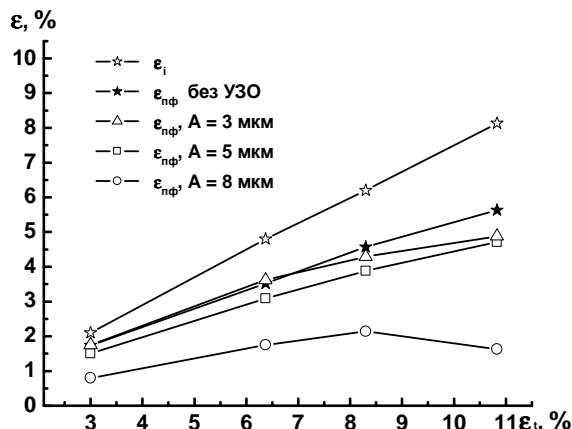


Рис. 3. Зависимости восстанавливаемой деформации от наводимой после ультразвуковой обработки различной интенсивности

Исследования зависимости величины запоминаемой деформации от наводимой проводили следующим образом: проволочные образцы исследуемого TiNi сплава, находящиеся в мартенситном состоянии, деформировали изгибом до различных степеней деформации  $\epsilon_i$  и определяли остаточную деформацию после упругого возврата  $\epsilon_i$ , после чего образцы подвергали ультразвуковой обработке (УЗО) в заневоленном состоянии. Далее все образцы охлаждали после УЗО до температуры ниже температуры окончания прямого мартенситного превращения  $M_R$ , переводя в мартенситную фазу, а затем нагревали в свободном состоянии до температур  $\sim 100 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  и определяли величину восстанавливаемой деформации  $\epsilon_{нф}$ .

Обнаружено, что после ультразвуковой обработки деформированных и заневоленных образцов значения восстанавливаемой ими деформации уменьшаются, причём чем больше амплитуда переменных ультразвуковых механических напряжений, тем меньше значения восстанавливаемых деформаций при реализации эффекта памяти формы.

При увеличении наводимой в мартенсите деформации значения восстанавливаемой после ультразвуковой обработки деформации увеличиваются почти линейно, как и в образце без обработки, однако при превышении  $\sim 10 \text{ } \%$  несколько снижаются. Вероятно, это обусловлено большей пластической деформацией мартенсита и в связи с этим более значительным влиянием ультразвука в этом случае, так как его воздействие аккумулируется главным образом именно на дефектах кристаллической решетки [7].

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что в результате ультразвуковой обработки деформированного и заневоленного TiNi сплава восстанавливаемая им при нагреве деформация может уменьшаться до  $\sim 33 \text{ } \%$  от наводимой, а значит запоминаемая деформация составляет до  $\sim 67 \text{ } \%$ . Такое частичное «запоминание» деформации в процессе ультразвуковой обработки заневоленных образцов похоже на результаты, полученные после термообработки при температурах  $100 \dots 250 \text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 4), что приводит к предположению об общих причинах запоминания деформации при таких низких температурах воздействия.

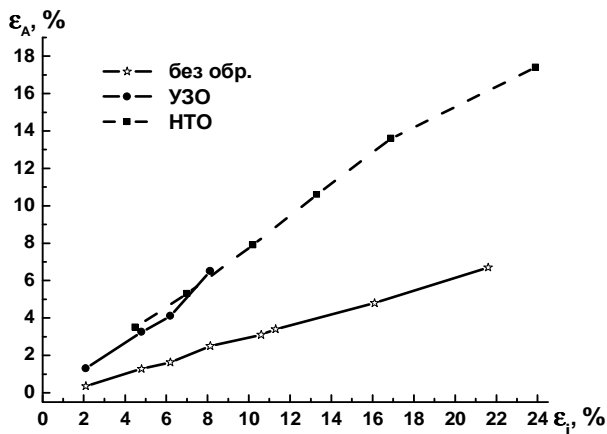


Рис. 4. Зависимости запоминаемых деформаций в результате низкотемпературной термической и ультразвуковой обработки

Запоминание деформации в результате рассматриваемых видов обработки может быть обусловлено реализацией обратного мартенситного превращения в напряженном материале и связанной с ним частичной релаксацией внутренних напряжений вследствие перераспределения дефектов и перемещения их в новые устойчивые состояния.

В соответствии с уравнением Клаузиуса – Клапейрона характеристические температуры (ХТ) напряженного TiNi сплава могут значительно превышать ХТ материала в свободном состоянии, поэтому для их определения были проведены дополнительные экспериментальные и теоретические исследования.

Экспериментальные исследования температур начала и окончания мартенситных превращений для нагруженного материала проводили следующим образом: проволоочные образцы сплава Ti-50,4 ат.% Ni деформировали кручением в мартенситном состоянии на 4,5 %, нагружали, а затем нагревали под действием постоянной нагрузки до температуры на ~ 15...20 °С, превышающей температуру окончания формовосстановления. Последующее охлаждение осуществляли, предварительно ограничив возможность образца деформироваться в обратном направлении на величину, превышающую 4,5 %, что необходимо для исключения накопления дополнительной деформации за счет пластичности превращения при реализации прямого фазового перехода под нагрузкой.

Анализ полученных зависимостей деформации от температуры при действии постоянного напряжения (рис. 5, а) показывает, что температуры начала и окончания реализации мартенситных превращений напряженного материала зависят от величины приложенного напряжения (рис. 5, б): чем это напряжение больше, тем выше температуры мартенситных переходов, в соответствии с уравнением Клаузиуса – Клапейрона. Наибольшее влияние приложенное напряжение оказывает на температуру окончания обратного мартенситного превращения под нагрузкой  $A_k^\sigma$ . Вместе с тем с увеличением напряжений уменьшается наклон линий  $A_n \dots A_k$  и  $M_n \dots M_k$  и увеличивается температурный интервал формовосстановления. Значения восстанавливаемых деформаций уменьшаются с увеличением прикладываемой нагрузки, и при напряжениях, превышающих ~ 300 МПа, изменения деформаций при нагреве уже не наблюдаются.

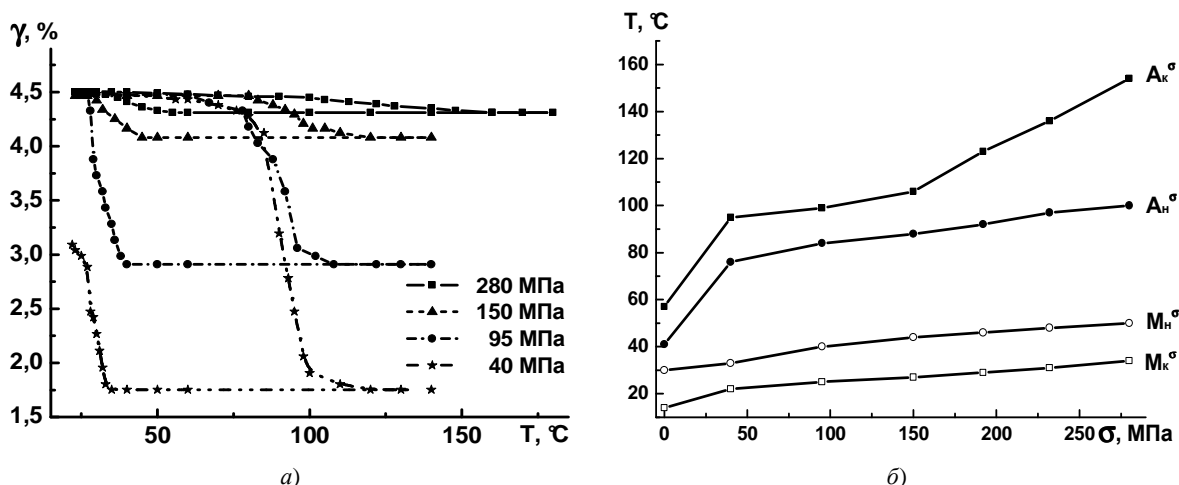


Рис. 5. Зависимости деформации образцов TiNi сплава от температуры под постоянным напряжением (а) и определённые по ним температуры прямого и обратного мартенситных превращений в напряженном материале (б)

Анализ полученных зависимостей позволяет предположить, что при нагреве заневоленных образцов (в этом случае ситуация аналогична большим значениям приложенных напряжений) обратный переход в них заканчивается при температурах ~ 150 °С, что как раз соответствует точке перегиба на графике зависимости запоминаемой деформации  $\epsilon_A$  от температуры термообработки (см. рис. 2, а).

Результаты дополнительно проведенных экспериментов показали, что при увеличении деформации кручением до 15 % и последующем нагреве при постоянном напряжении 500 МПа температура  $A_k^\sigma$  увеличивается до ~ 160 °С.

Теоретические исследования температур начала и окончания обратного мартенситного превращения в напряженном материале проводили на основе структурно-аналитической теории прочности [8], согласно которой термоупругое фазовое превращение представляется посредством установления размерного и ориентационного соответствия между элементарными ячейками аустенитной и мартенситной фаз вещества. Характеристикой превращения служит тензор, представленный в базисе мартенсита, симметричная часть которого описывает деформацию решетки при ее превращении, а антисимметричная – поворот.

Уравнение для скорости изменения размера мартенситного кристалла имеет вид:

$$\dot{\Phi} = -\frac{\dot{T}^*}{(M_n - M_k)} \cdot H(-\dot{T}^*) \cdot H(1 - \Phi_M) \cdot H(\Phi_0 - \Phi) \cdot H[M_n - \Phi(M_n - M_k) - T^*] + H(\dot{T}^*) \cdot H(\Phi_M) \cdot H(\Phi_H + \Phi) \cdot H[T^* + \Phi(A_k - A_n) - A_k] \cdot (A_k - A_n)^{-1}, \quad (3)$$

где  $\Phi$  – количество мартенсита;  $H(x)$  – функция Хевисайда;  $T^*$  – эффективная температура, которую для превращений первого рода обычно задают через уравнение Клаузиуса – Клапейрона:

$$\dot{T}^* = \dot{T} - \frac{T_0}{q_0} \cdot D_{ik} \cdot \sigma_{ik}, \quad (4)$$

где  $\sigma_{ik}$  – тензор напряжений, представленный в локальном базисе.

Первое слагаемое в (3) описывает кинетику превращения на этапе охлаждения в терминах эффективной температуры, а второе – на этапе нагрева.

Введя соответствующие температуры мартенситных превращений исследуемого TiNi сплава, получили зависимость  $\Phi(T^*)$ , которая хорошо описывает его калориметрические кривые (рис. 6).

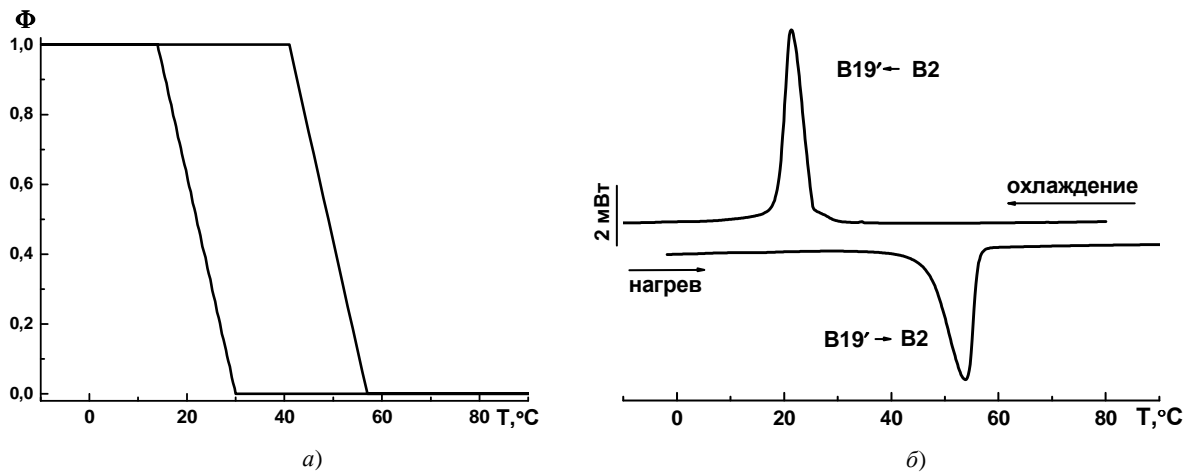


Рис. 6. Сравнение зависимости количества мартенсита  $\Phi$  от температуры для модельного TiNi (а) и калориметрических зависимостей сплава Ti-50,4 ат.% Ni (б)

В результате проведенного моделирования нагрева деформированного в мартенситной фазе TiNi сплава при постоянной нагрузке получены зависимости количества мартенсита  $\Phi$  от температуры (рис. 7).

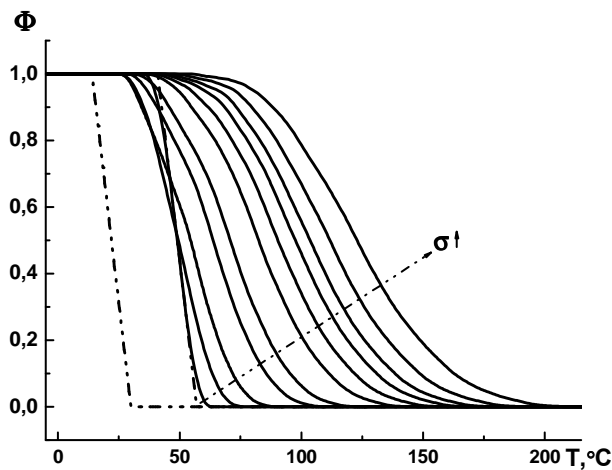


Рис. 7. Зависимости количества мартенсита  $\Phi$  от температуры при постоянном напряжении для модельного TiNi сплава

Напряжение, при котором моделировали нагрев, увеличивали от 0 до 500 МПа, при этом видно, что с увеличением действующего напряжения уменьшается наклон кривых  $A_n \dots A_k$  и увеличивается температурный интервал формовосстановления, то есть результаты аналогичны полученным при экспериментальном исследовании сплава Ti-50,4 ат.% Ni.

По полученным модельным зависимостям определяли температуры обратного мартенситного превращения под нагрузкой двумя способами: методом наклонных и по началу и окончанию изменения фазового состояния материала (рис. 8, а).

Сравнение температур  $A_k^\sigma$ , полученных в результате моделирования и при экспериментальных исследованиях, представлено на рисунке 8, б и свидетельствует о хорошем согласовании данных, начиная с напряжений  $\sim 150$  МПа. Отклонения значений экспериментальных температур окончания превращения при напряжениях до  $\sim 150$  МПа от расчётных результатов, скорее всего, связаны с инерционностью экспериментальной установки.

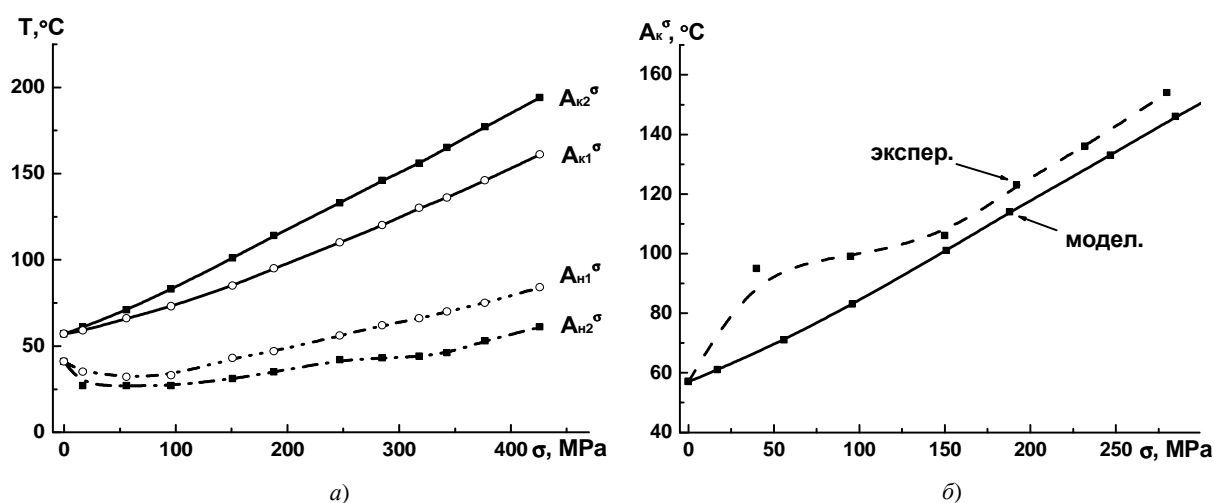


Рис. 8. Температуры мартенситных превращений в напряженном материале:  
а – в модельном TiNi; б – сравнение  $A_k^\sigma$  модельного и сплава Ti-50,4 ат.% Ni

Таким образом, результаты проведенных теоретических и экспериментальных исследований показали, что при нагреве образцов TiNi сплава под нагрузкой в исследуемом диапазоне напряжений обратный переход в них заканчивается при температурах до 200 °С, то есть запоминание деформации осуществляется при нагреве деформированного и зановоленного мартенсита выше температуры  $A_k^\sigma$ , что и объясняет задание памяти при низкотемпературной термической обработке.

Однако в случае ультразвуковой обработки результаты тепловизионных исследований показывают более низкие температуры обратного мартенситного превращения в напряженном материале: обратный переход начинается при температуре  $\sim 40$  °С, что соответствует  $A_n$  и ниже  $A_n^\sigma$ , а заканчивается при температурах  $\sim 65 \dots 72$  °С [9], что более чем на 100 °С ниже  $A_k^\sigma$ . Полученные результаты можно объяснить, предположив, что при ультразвуковом воздействии обратный мартенситный переход в напряженном материале реализуется при значительно более низких температурах, чем при термическом.

Сведения об уменьшении температуры окончания обратного фазового превращения на 0...25 °С при ультразвуковом инициировании ЭПФ впервые были представлены в работах [10; 11], где объясняются влиянием знакопеременных механических напряжений, которые ускоряют движение межфазных границ, ответственных за реализацию эффекта памяти формы. Однако в нашем случае уменьшение температур обратного перехода значительно больше, что, возможно, связано с дополнительным действием реактивных напряжений, появление которых обусловлено невозможностью восстановления деформации за счёт реализации ЭПФ, и снижением пластического течения материала под действием ультразвуковых колебаний (эффект Блага – Лангенекера) [12]. Именно действием силовой составляющей ультразвука можно объяснить увеличение запоминаемой деформации при увеличении амплитуды УЗК, так как максимальная температура нагрева в процессе УЗО варьируется в пределах  $\sim 65 \dots 72$  °С.

Таким образом, и в случае ультразвуковой обработки задание памяти формы можно объяснить реализацией обратного перехода под действием УЗК в напряженном материале, когда деформация, со-

общенная материалу в мартенситной фазе, частично переходит в пластическую деформацию аустенита. Однако уже то, что обратное превращение реализуется при значительно более низких температурах, чем при термическом воздействии, не может не сказываться на полученных результатах.

Наблюдаемое деформационное поведение, по-видимому, главным образом обусловлено изменением дефектной структуры материала под действием ультразвука – генерацией и перераспределением дислокаций, а также частичной релаксацией напряжений, что и приводит к «запоминанию» наведённой в мартенсите деформации.

Так, в работе [12] рассматривается формирование устойчивой блочной дислокационной структуры под действием ультразвука, сохраняющейся и после его выключения, причём указывается на то, что структура границ блоков ультразвукового происхождения отличается от структуры границ термического происхождения (образовавшихся в процессе отжига). О релаксации внутренних напряжений в результате ультразвуковой обработки деформированного и заневоленного материала косвенно свидетельствует и снижение температуры образца до  $\sim A_k$  после достижения максимального значения в процессе ультразвукового воздействия.

**Заключение.** Результаты проведенного исследования показали, что задание памяти формы конструкциям из сплавов TiNi можно осуществлять посредством термической обработки при температурах, не превышающих 200 °С, а в случае использования ультразвуковой обработки максимальная температура материала не превышает  $\sim 72$  °С, при этом запоминаемая деформация составляет до  $\sim 80$  % от наводимой.

На основании анализа полученных результатов предложена физическая модель процесса задания памяти формы при низкотемпературной обработке, заключающаяся в реализации обратного мартенситного превращения в деформированном и заневоленном материале и связанной с ним частичной релаксации внутренних напряжений, в результате чего часть деформации, наведенной в мартенситной фазе, переходит в пластическую деформацию аустенитной фазы. Модель также позволяет установить связь между запоминаемой деформацией и температурой обработки, которая подтверждается результатами теоретических и экспериментальных исследований зависимости температуры окончания обратного мартенситного превращения в напряженном материале от параметров обработки.

Предложены новые низкотемпературные способы обработки сплавов TiNi для задания памяти формы, заключающиеся в деформации нормализованного материала в мартенситной фазе, заневоливании и последующем инициировании прямого и обратного фазовых превращений, при этом инициирование прямого перехода может осуществляться либо термическим, либо ультразвуковым воздействием. Главными преимуществами предложенных способов обработки в сравнении с известными являются:

- использование низких температур (до 200 °С);
- кратковременность обработки (до 5 мин);
- отсутствие повреждений поверхностного слоя материала;
- возможность обработки комбинированных элементов конструкции и элементов с покрытиями, не допускающих температур, превышающих 200 °С;
- упрощение требований к оснастке для заневоливания образцов в связи с использованием низких температур.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сплавы с эффектом памяти формы / К. Ооцука [и др.]; под ред. Х. Фунакубо; пер. с японск. И.И. Дружинина. – М.: Металлургия, 1990. – 224 с.
2. Foundations of heat and thermomechanical treatments and their effect on the structure and properties of titanium nickelide-based alloys / V. Brailovski [et al.] // The physics of metals and metallurgy. – Vol. 97, suppl 1. – 2004. – P. 3–55.
3. Prokoshkin, S. Shape memory alloys: fundamentals, modeling and applications / S. Prokoshkin [et al.]. – Montreal: ETS Publ., 2003. – 844 p.
4. Хачин, В.Н. Никелид титана: Структура и свойства / В.Н. Хачин, В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев. – М.: Наука, 1992. – 160 с.
5. Thermomechanical treatments and their influence on microstructure and stress-strain diagrams of Ni-Ti shape memory alloys / S.D. Prokoshkin [et al.] // Canadian Met. Quart. – 2004. – V. 43, No. 1. – P. 95–108.
6. Influence of Ultrasonic Treatment on Shape Memory Effects in Ti-50,4 at.% Ni Alloy / S.N. Miliukina [et al.] // Materials Science Forum. – 2013. – Vol. 738–739. – P. 362–366.
7. Тяпунина, Н.А. Действие ультразвука на кристаллы с дефектами / Н.А. Тяпунина, Е.К. Наими, Г.М. Зиненкова. – М.: Изд-во МГУ, 1999. – 238 с.

8. Лихачев, В.А. Структурно-аналитическая теория прочности / В.А. Лихачев, В.Г. Малинин. – СПб.: Наука, 1993. – 471 с.
9. Динамика ультразвукового нагрева TiNi сплавов с эффектом памяти формы / С.Н. Милюкина [и др.] // Перспективные материалы и технологии: междунар. симпоз., Витебск, 27–29 мая 2015 г.: материалы конф. / Витебс. гос. технолог. ун-т. – Витебск, 2015. – С. 323–325.
10. Generation of shape memory effect in Ti-Ni alloy by means of ultrasound / V.V. Klubovich [et al.] // Shape Memory and Superelastic Technologies: Engineering and Biomedical Applications: Proceedings II Intern. Conference, California, USA, 2–6 March 1997; Ed. by A. Pelton [et al]. – Asilomar, California, 1997. – P. 59–64.
11. Изменение температуры резонансных образцов при ультразвуковом воздействии / В.В. Клубович [и др.] // Актуальные проблемы прочности: материалы XLIII междунар. конф., Витебск, 27 сент.–1 окт. 2004 г.: в 2 ч. – Витебск, 2004. – Ч. 1. – С. 336–340.
12. Северденко, В.П. Ультразвук и пластичность / В.П. Северденко, В.В. Клубович, А.В. Степаненко. – Минск: Наука и техника, 1976. – 446 с.
13. Дегтярёв, В.Т. Динамика дислокаций в щелочно-галлоидных кристаллах при наложении ультразвука: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07 / В.Т. Дегтярёв. – М., 2007.

Поступила 17.08.2015

#### METHODS AND MODEL OF LOW-TEMPERATURE SHAPE MEMORY SETTING IN TiNi ALLOYS

V. RUBANIK, V. RUBANIK (jr.), S. MILIUKINA

*The research results of low-temperature heat and ultrasonic treatment on setting strain in the samples of Ti-50,4 at.% Ni alloy with shape memory are presented in this paper. It is found that shape memory setting of TiNi actuators can be carried out by heat treatment at temperatures not exceeding 200 °C, and in the case of using ultrasonic treatment the maximum temperature will not be higher than ~ 72 °C. We offer a model of the low-temperature shape memory setting process, that establishes a connection between the setting strain and heat treatment temperature or the intensity of ultrasonic vibrations and treatment duration and confirmed by the results of theoretical and experimental investigations of the finish reverse martensite transformation temperature in a stressed material. The low-temperature methods of TiNi alloys processing for shape memory setting by heat or ultrasonic treatment are developed.*