

05.4

## Влияние старения в мартенсите на ориентационную зависимость предела текучести $B2$ -фазы и эффект памяти формы в монокристаллах сплава $Ti-40Ni-10Cu$

© И.В. Киреева, Ю.И. Чумляков, З.В. Победенная, Е.С. Марченко

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия  
E-mail: kireeva@spti.tsu.ru

Поступило в Редакцию 6 октября 2022 г.

В окончательной редакции 27 декабря 2022 г.

Принято к публикации 1 февраля 2023 г.

На монокристаллах сплава  $Ti-40Ni-10Cu$  (at.%) ориентаций  $[001]$  и  $[\bar{1}23]$  впервые показано, что старение в мартенсите при 250 МПа приводит к сильной ориентационной зависимости предела текучести  $B2$ -фазы при растяжении. Эта зависимость слабо проявляется в исходных кристаллах. Максимальное увеличение предела текучести  $B2$ -фазы на 350 МПа по сравнению с таковым в исходном состоянии обнаружено в кристаллах ориентации  $[001]$ . При внешних растягивающих напряжениях 100 МПа эффект памяти формы в кристаллах ориентации  $[001]$  составил  $4.0 \pm 0.2\%$  в исходном состоянии и увеличился до  $5.0 \pm 0.2\%$  после старения в мартенсите, а в ориентации  $[\bar{1}23]$ , напротив, уменьшился от  $8.7 \pm 0.2$  до  $5.4 \pm 0.2\%$ .

**Ключевые слова:** монокристаллы, старение в мартенсите,  $B2$ -фаза, эффект памяти формы, растяжение.

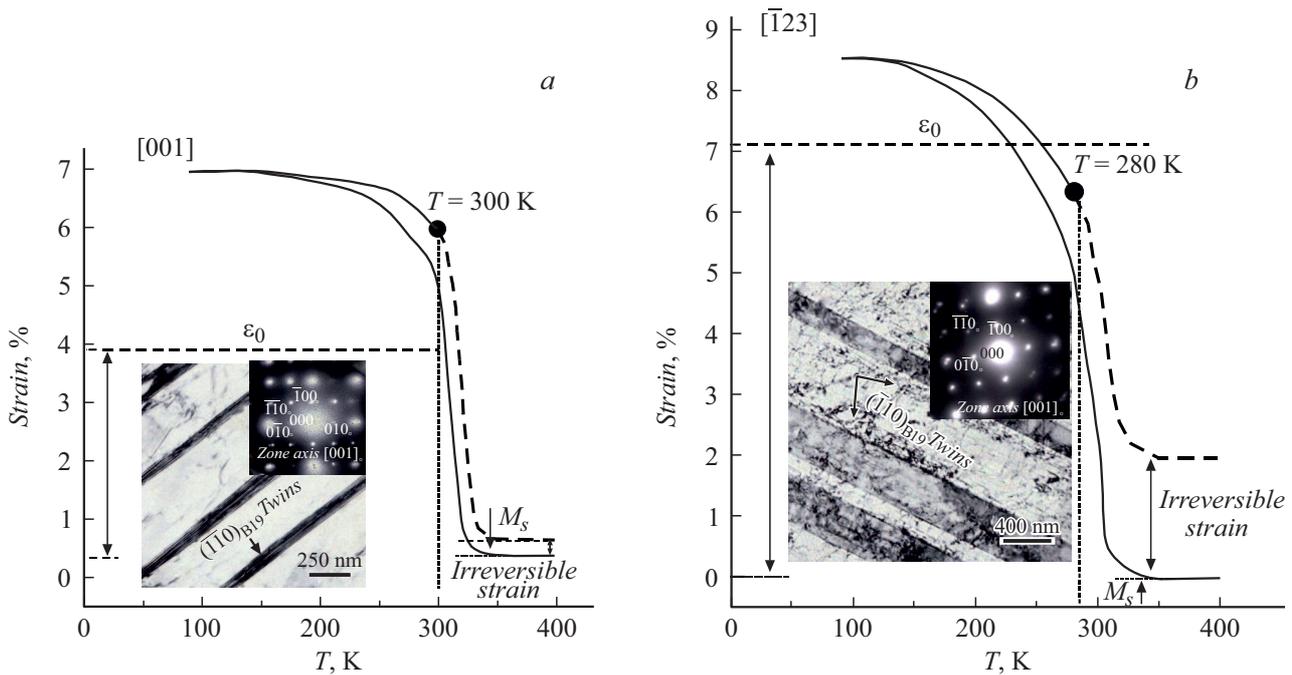
DOI: 10.21883/PJTF.2023.07.54919.19386

Сплавы  $Ti-Ni$  широко известны благодаря своим уникальным свойствам: эффекту памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичности [1,2]. Высокая стабильность сверхэластичности и ЭПФ при циклических испытаниях, которая необходима для приложений в медицине и технике, в этих сплавах достигается за счет высокого уровня напряжений высокотемпературной  $B2$ -фазы на пределе текучести  $\sigma_{0.1}(B2)$  [1]. Предел текучести  $B2$ -фазы в сплавах  $Ti-Ni$  повышают различными способами: за счет дисперсионного твердения, предварительной деформации в высокотемпературной фазе (ausforming) или мартенсите (marforming) с последующим низкотемпературным отжигом, легирования атомами  $Zr$ ,  $Hf$ ,  $Pd$ ,  $Au$ ,  $Co$ ,  $Cu$  и т.д. [1–5]. В настоящей работе на монокристаллах сплава  $Ti-40Ni-10Cu$  (at.%) двух ориентаций  $[001]$  и  $[\bar{1}23]$  проведено исследование влияния старения в мартенсите под растягивающей нагрузкой 250 МПа на уровень напряжений  $\sigma_{0.1}(B2)$  и величину ЭПФ при растяжении. Сплав  $Ti-40Ni-10Cu$  характеризуется двухстадийным мартенситным превращением (МП)  $B2-B19-B19'$  [1]. При растяжении в ориентации  $[001]$  под нагрузкой реализуется только МП  $B2-B19$  с величиной деформации решетки  $\varepsilon_0 = 3.49\%$ , тогда как в ориентации  $[\bar{1}23]$  реализуется МП  $B2-B19-B19'$  с  $\varepsilon_0 = 7.22\%$  [6].

Монокристаллы сплава  $Ti-40Ni-10Cu$  были выращены методом Бриджмена в атмосфере гелия. Ориентация определялась на дифрактометре ДРОН-3М с использованием  $FeK_\alpha$ -излучения. Образцы в форме двойной лопатки размером  $2 \times 1.5 \times 15$  mm вырезались на электроискровом станке. Образцы гомогенизировались в атмосфере гелия при 1073 К в течение 14 h и затем закалывались в воду. После закалки кристаллы имели следу-

ющие температуры МП: для первого перехода  $B2-B19$   $M_s^1 = 312$  К,  $M_f^1 = 289$  К,  $A_s^1 = 300$  К,  $A_f^1 = 322$  К; для второго перехода  $B19-B19'$   $M_s^2 = 263$  К,  $M_f^2 = 175$  К,  $A_s^2 = 219$  К,  $A_f^2 = 270$  К ( $M_s$ ,  $M_f$  — соответственно температуры начала и конца прямого МП при охлаждении, а  $A_s$ ,  $A_f$  — соответственно температуры начала и конца обратного МП при нагреве). Температурная зависимость напряжений  $\sigma_{0.1}(T)$  исследовалась на испытательной машине Instron 5969 при скорости деформации  $4 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ . ЭПФ и старение в мартенсите под нагрузкой изучались на dilatометре при охлаждении и нагреве в интервале температур от 77 до 400 К при постоянных растягивающих напряжениях в цикле и скорости нагрева/охлаждения 10 K/min. Электронно-микроскопические исследования проводились на электронном микроскопе Jeol 2010 при ускоряющем напряжении 200 kV.

Старение в мартенсите под растягивающим напряжением 250 МПа монокристаллов ориентаций  $[001]$  и  $[\bar{1}23]$  представлено на рис. 1, *a* и *b*. Под нагрузкой образец охлаждался до 77 К до полного завершения превращения. Затем проводился нагрев до температуры, при которой начинался обратный переход  $B19-B2$  и  $B19'-B19-B2$  в кристаллах  $[001]$  и  $[\bar{1}23]$  соответственно (температура выдержки показана темным кружком на кривых). При этой температуре образец под нагрузкой выдерживался в течение 2 h. Затем нагрузка снималась и измерялась остаточная деформация при 296 К. Из рис. 1, *a* и *b* видно, что при охлаждении под нагрузкой деформация превращения  $\varepsilon_{tr}$  составила  $6.5 \pm 0.2$  и  $8.5 \pm 0.2\%$  для кристаллов ориентаций  $[001]$  и  $[\bar{1}23]$  соответственно. Экспериментальные значения  $\varepsilon_{tr}$  оказались больше, чем теоретические значения  $\varepsilon_0$  для



**Рис. 1.** Старение в мартенсите при внешних растягивающих напряжениях 250 МПа монокристаллов сплава Ti–40Ni–10Cu. *a* — ориентация [001], *b* — ориентация  $[\bar{1}23]$ . Горизонтальная штриховая линия показывает значение теоретической величины деформации превращения  $\epsilon_0$  при МП *B2–B19* и *B2–B19–B19'* в ориентациях [001] и  $[\bar{1}23]$  соответственно. На вставках показана микроструктура после старения в мартенсите для соответствующей ориентации монокристаллов сплава Ti–40Ni–10Cu.

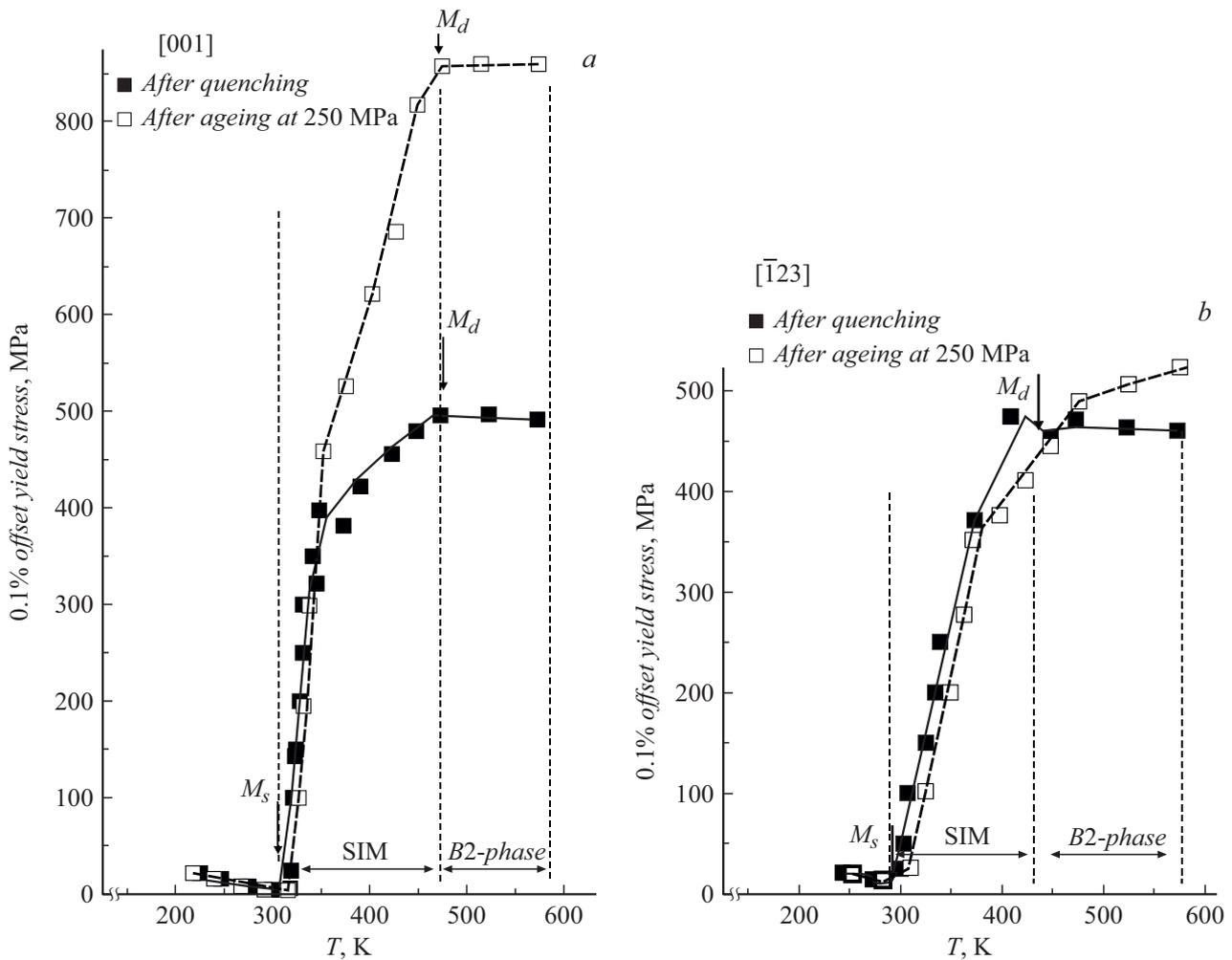
соответствующей ориентации, а именно в ориентации [001] величина  $\epsilon_{tr} = 6.5 \pm 0.2\%$  практически в 2 раза превысила теоретическое значение  $\epsilon_0 = 3.49\%$  для МП *B2–B19* в этой ориентации, а в ориентации  $[\bar{1}23]$  только на  $1.28 \pm 0.2\%$  относительно  $\epsilon_0 = 7.22\%$  для МП *B2–B19–B19'* [6]. Превышение экспериментальными значениями  $\epsilon_{tr}$  теоретической величины  $\epsilon_0$  обусловлено развитием двойникования  $\langle 011 \rangle \{110\}_{B19}$  в *B19*-мартенсите под нагрузкой, которое является обратимым при нагреве [7]. При снятии напряжений после выдержки в течение 2 h остаточная деформация составила 0.2 и 2% для кристаллов ориентаций [001] и  $[\bar{1}23]$  соответственно. Температура начала первого перехода *B2–B19* при охлаждении после старения в мартенсите  $M_s = 313$  К не изменилась по сравнению с таковой в исходном состоянии. Электронно-микроскопические исследования микроструктуры после старения в мартенсите в ориентации [001] обнаружили *B19*-мартенсит с  $\{110\}_{B19}$ -двойниками (вставка на рис. 1, *a*), а в ориентации  $[\bar{1}23]$  наблюдались *B19*-мартенсит с  $\{110\}_{B19}$ -двойниками и высокая плотность дислокаций (вставка на рис. 1, *b*). Такое различие в дефектной структуре и величине необратимой деформации обусловлено легкостью развития локальной пластической деформации скольжением при развитии МП под нагрузкой при высоких напряжениях в кристаллах ориентации  $[\bar{1}23]$  и его затруднением в кристаллах ориентации [001]. Кристаллы ориентации  $[\bar{1}23]$  характеризуются большим фактором Шмида  $m_{sl} = 0.46$  для систем скольжения  $a\langle 100 \rangle \{001\}$  в *B2*-сплавах по

сравнению с кристаллами ориентации [001], где  $m_{sl} = 0$  и скольжение в *B2*-фазе подавлено [6].

Температурная зависимость  $\sigma_{0.1}(T)$  в кристаллах сплава Ti–40Ni–10Cu двух ориентаций после закалки и старения в мартенсите при 250 МПа имеет вид, характерный для сплавов, испытывающих МП под нагрузкой [1] (рис. 2). Минимум на зависимости  $\sigma_{0.1}(T)$  наблюдается при температуре  $M_s$ , которая совпадает с температурой  $M_s$ , определенной по температурной зависимости электросопротивления  $\rho(T)$ . Максимум на зависимости  $\sigma_{0.1}(T)$  соответствует температуре  $M_d$ , при которой напряжения  $\sigma_{0.1}$  для начала МП под нагрузкой  $\sigma_{0.1}(\text{SIM})$  равны напряжениям  $\sigma_{0.1}$  для начала пластического течения *B2*-фазы  $\sigma_{0.1}(B2)$ . В температурном интервале  $M_s < T < M_d$  наблюдается стадия, близкая к линейной, которая связана с развитием МП под нагрузкой и описывается соотношением Клапейрона–Клаузиуса [1]:

$$\frac{d\sigma_{0.1}(\text{SIM})}{dT} = -\frac{\Delta S}{\epsilon_{tr}} = -\frac{\Delta H}{\epsilon_{tr}T_0}. \quad (1)$$

Здесь  $\Delta S$ ,  $\Delta H$  — изменение энтропии и энтальпии при МП соответственно,  $T_0$  — температура химического равновесия фаз,  $\epsilon_{tr}$  — деформация превращения. Из рис. 2 видно, что, во-первых, старение в мартенсите при 250 МПа при низкой температуре 280–300 К не влияет на величину  $\alpha = d\sigma_{0.1}(\text{SIM})/dT$  в кристаллах одной ориентации. Во-вторых, величина  $\alpha$  зависит от ориентации, и ее ориентационная зависимость сохраняется после старения в мартенсите при 250 МПа. Так,

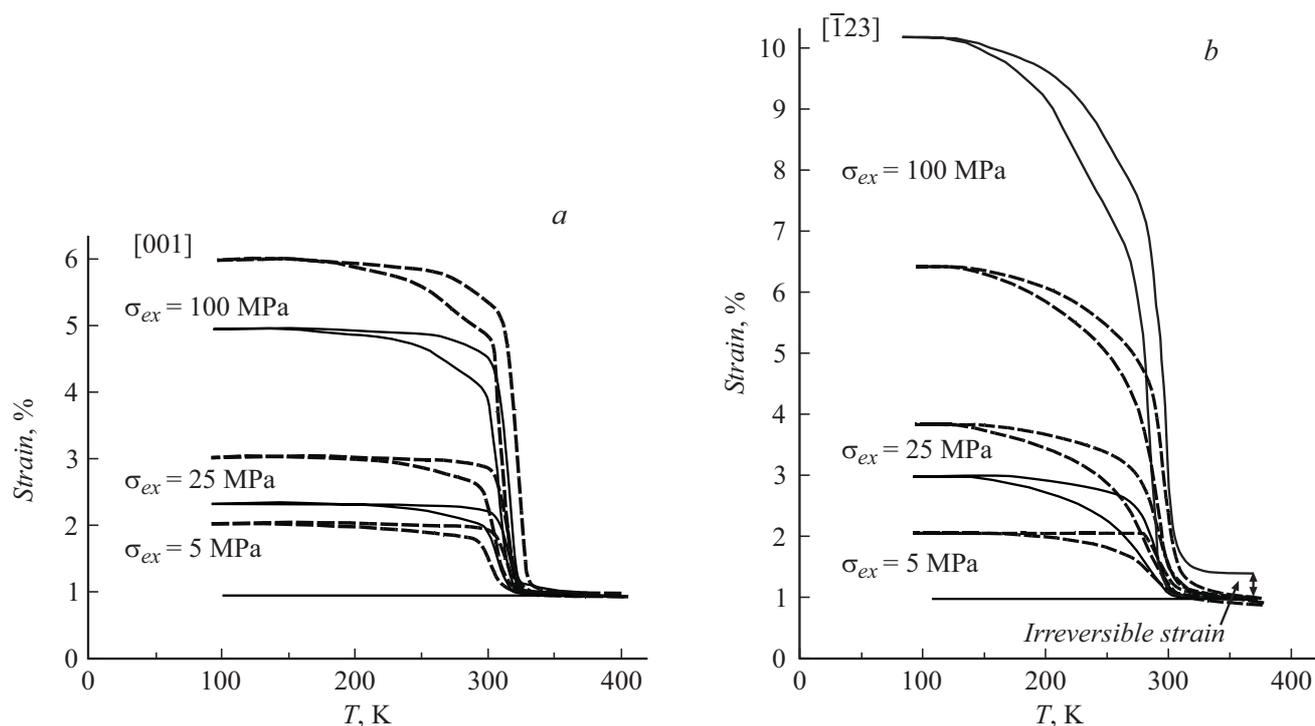


**Рис. 2.** Температурная зависимость напряжений  $\sigma_{0.1}$  на пределе текучести монокристаллов сплава Ti–40Ni–10Cu при растяжении. *a* — ориентация [001], *b* — ориентация  $[\bar{1}23]$ . Указаны температурные интервалы, в которых определяются напряжения  $\sigma_{0.1}$  для начала образования мартенсита под нагрузкой (SIM) и для начала пластической деформации высокотемпературной B2-фазы.

в ориентации [001] величина  $\alpha = 6.18$  МПа/К, а в ориентации  $[\bar{1}23]$  величина  $\alpha = 4.5$  МПа/К. Ориентационная зависимость величины  $\alpha$  пропорциональна  $1/\varepsilon_{tr}$ . Отношение величин  $\alpha([001])/\alpha([\bar{1}23]) = 1.4$  оказывается близким к отношению  $\varepsilon_{tr}([\bar{1}23])/\varepsilon_{tr}([001]) = 1.3$ . При  $T > M_d$  зависимость  $\sigma_{0.1}(T)$  определяется температурной зависимостью  $\sigma_{0.1}(B2)$ . Видно, что в исходных кристаллах уровень  $\sigma_{0.1}(B2)$  оказывается близким для двух ориентаций. После старения в мартенсите при 250 МПа значения  $\sigma_{0.1}(B2)$  увеличились на 50–65 МПа в ориентации  $[\bar{1}23]$  и на 350 МПа в ориентации [001]. В результате появляется сильная ориентационная зависимость  $\sigma_{0.1}(B2)$ . Сильный эффект упрочнения B2-фазы в ориентации [001] может способствовать улучшению функциональных свойств в сплавах Ti–40Ni–10Cu.

Действительно, в ориентации [001] ЭПФ после старения в мартенсите при  $\sigma_{ex} = 5$ –100 МПа оказывается больше, чем в исходном состоянии после закалки, на 1% при одном уровне  $\sigma_{ex}$  (рис. 3, *a*). В ори-

ентации  $[\bar{1}23]$ , где предел текучести B2-фазы после старения в мартенсите увеличивается незначительно относительно величины для закаленных кристаллов, при  $\sigma_{ex} = 100$  МПа ЭПФ после старения в мартенсите становится на  $3.3 \pm 0.2\%$  меньше, чем в исходных кристаллах (рис. 3, *b*), причем величина ЭПФ  $5.4 \pm 0.2\%$  оказывается меньше, чем теоретическая величина  $\varepsilon_0 = 7.22\%$  для МП B2–B19–B19' в ориентации  $[\bar{1}23]$  при растяжении [6]. Можно полагать, что высокая плотность дислокаций после старения в мартенсите затрудняет МП B19–B19'. Это качественно подтверждается, во-первых, величиной ЭПФ  $5.4 \pm 0.2\%$  при  $\sigma_{ex} = 100$  МПа, близкой к теоретической величине  $\varepsilon_0 = 4.9\%$  для МП B2–B19 при растяжении в ориентации  $[\bar{1}23]$  [6], а во-вторых, увеличением ЭПФ в ориентации [001] при  $\sigma_{ex} = 100$  МПа после старения в мартенсите под нагрузкой относительно величины для исходных кристаллов, когда МП B2–B19 развивается в отсутствие дислокаций.



**Рис. 3.** Кривые деформация–температура для монокристаллов сплава Ti–40Ni–10Cu при разном уровне растягивающих напряжений. *a* — ориентация [001], *b* — ориентация  $[\bar{1}23]$ . Сплошные кривые — исходное состояние после закалки, штриховые кривые — старение в мартенсите при 250 МПа.

Итак, на монокристаллах сплава Ti–40Ni–10Cu, ориентированных вдоль направлений [001] и  $[\bar{1}23]$ , впервые показано, что старение в мартенсите под нагрузкой при 250 МПа приводит к увеличению предела текучести  $B2$ -фазы  $\sigma_{0.1}(B2)$  и сильной ориентационной зависимости  $\sigma_{0.1}(B2)$  при растяжении, которая в закаленных кристаллах оказывается слабой. Максимальный рост  $\sigma_{0.1}(B2)$  на 350 МПа после старения в мартенсите при 250 МПа по сравнению с величиной для исходных кристаллов наблюдается в ориентации [001]. В исходном состоянии после закалки при  $\sigma_{ex} = 100$  МПа ЭПФ был равен  $4.0 \pm 0.2$  и  $8.7 \pm 0.2\%$  в кристаллах ориентаций [001] и  $[\bar{1}23]$  соответственно. После старения в мартенсите при  $\sigma_{ex} = 100$  МПа ЭПФ стал равным  $5.0 \pm 0.2$  и  $5.4 \pm 0.2\%$  в кристаллах ориентаций [001] и  $[\bar{1}23]$  соответственно.

### Финансирование работы

Результаты получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России (проект № FSWM-2020-0022).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] K. Otsuka, X. Ren, Prog. Mater. Sci., **50** (5), 135 (2005). DOI: 10.1016/j.pmatsci.2004.10.001
- [2] S. Dubinskiy, S. Prokoshkin, V. Sheremetyev, A. Konopatsky, A. Korotitskiy, N. Tabachkova, E. Binova, A. Glezer, V. Brilovski, J. Alloys Compd., **858**, 157733 (2021). DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.157733
- [3] E. Hornbogen, V. Mertinger, D. Wurzel, Scripta Mater., **44** (1), 171 (2001). DOI: 10.1016/S1359-6462(00)00543-1
- [4] G.S. Firstov, T.A. Kosorukova, Y.N. Koval, V.V. Odnosum, Mater. Today Proc., **2** (3), S499 (2015). DOI: 10.1016/j.matpr.2015.07.335
- [5] G.S. Firstov, T.A. Kosorukova, Y.N. Koval, P.A. Verhovlyuk, Shap. Mem. Superelasticity, **1** (4), 400 (2015). DOI: 10.1007/s40830-015-0039-7
- [6] H. Sehitoglu, I. Karaman, X. Zhang, A. Viswanath, Y. Chumlyakov, H.J. Maier, Acta Mater., **49** (17), 3621 (2001). DOI: 10.1016/S1359-6454(01)00192-6
- [7] I.V. Kireeva, Y.I. Chumlyakov, Z.V. Pobedennaya, A.A. Saraeva, Mater. Sci. Eng. A., **832**, 142468 (2022). DOI: 10.1016/j.msea.2021.142468