

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
«МИСиС»

На правах рукописи

КАРЕЛИН РОМАН ДМИТРИЕВИЧ

**ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ
НИКЕЛИДА ТИТАНА НА ОСНОВЕ КВАЗИНЕПРЕРЫВНОЙ
ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ В ЦИКЛЕ
Р.К.У.П. И РОТАЦИОННОЙ КОВКИ**

05.16.01 – «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, профессор

Прокошкин Сергей Дмитриевич

Научный консультант – кандидат технических наук, доцент

Хмелевская Ирина Юрьевна

Москва – 2021

Оглавление

Введение	4
Глава 1 Аналитический обзор литературы	11
1.1 Термоупругое мартенситное превращение и эффект памяти формы.....	11
1.2 Традиционная технология производства полуфабрикатов СПФ на основе Ti-Ni	17
1.3 Термическая и термомеханическая обработка сплавов на основе Ti-Ni.....	20
1.4 Применение интенсивной пластической деформации для формирования УМЗ структуры в СПФ Ti-Ni	24
1.4.1 Основные методы ИПД и их развитие.....	24
1.4.2 Формирование УМЗ структуры в процессе ИПД	33
1.4.3 Опыт использования различных схем ИПД СПФ Ti-Ni.....	34
1.5 Постановка цели и задач работы	40
Глава 2 Материалы и методы исследования.....	42
2.1 Исследуемые сплавы и их обработка.....	42
2.2 Приготовление образцов для проведения исследований.....	48
2.3 Измерение твердости.....	49
2.4 Рентгенографическое исследование	49
2.5 Электронномикроскопический анализ	50
2.6 Калориметрический анализ	50
2.7 Механические испытания при деформации растяжением.....	51
2.8 Определение функциональных свойств	52
Глава 3 Структура и функциональные свойства СПФ Ti-Ni после применения РКУП в квазинепрерывном режиме.....	54
3.1 Расчет деформационного разогрева в процессе проведения РКУП	54
3.2 Особенности проведения РКУП в квазинепрерывном режиме	55
3.3 Структурные исследования	59
3.3.1 Рентгенографический анализ.....	59
3.3.2 Просвечивающая электронная микроскопия	65
3.4 Исследование механических свойств	71
3.4.1 Результаты измерения твердости	71
3.4.2 Результаты испытаний на растяжение	72
3.5 Исследование функциональных свойств.....	75
3.5.1 Температурные интервалы мартенситных превращений	75
3.5.2 Деформационные характеристики формовосстановления	79

Глава 4 Структура и функциональные свойства СПФ Ti-Ni после применения ротационной ковки при пониженных температурах деформации и комбинированных ТМО	82
4.1 Структурные исследования	82
4.1.1 Рентгенографический анализ	82
4.1.2 Просвечивающая электронная микроскопия	85
4.2 Исследование механических свойств	88
4.2.1 Результаты измерения твердости	88
4.2.2 Результаты испытаний на растяжение	89
4.3 Исследование функциональных свойств	90
4.3.1 Температурные интервалы мартенситных превращений	90
4.3.2 Деформационные характеристики формовосстановления	92
4.4 Технологические рекомендации	94
Глава 5 Структура и функциональные свойства СПФ Ti-Ni после применения РКУП в оболочке	97
5.1 Особенности проведения РКУП в оболочке	97
5.2 Результаты измерения твердости	101
5.3 Структурные исследования	103
5.3.1 Рентгенографический анализ	103
5.3.2 Просвечивающая электронная микроскопия	105
5.4 Результаты испытаний на растяжение	106
5.5 Исследование функциональных свойств	108
5.5.1 Температурные интервалы мартенситных превращений	108
5.5.2 Деформационные характеристики формовосстановления	111
Выводы	114
Список использованных источников	116
Приложение А	128
Приложение Б	129

Введение

Сплавы с памятью формы (СПФ) на основе системы Ti-Ni (никелид титана) являются функциональными материалами, обладающими уникальным комплексом механических и эксплуатационных характеристик. Успешное применение СПФ Ti-Ni в различных областях техники и медицины предполагает рациональное сочетание современных технологий производства и методов управления их функциональными характеристиками, позволяющее наиболее полно реализовать потенциал этих сплавов [1-6].

В качестве полуфабрикатов для производства широкого спектра изделий из СПФ Ti-Ni используются длинномерные прутки и проволока различного диаметра. В настоящее время одна из наиболее распространённых технологий их получения включает в себя сочетание радиально-сдвиговой или сортовой прокатки исходной литой заготовки при температурах 850-950 °С с последующей горячей ротационной ковкой (РК), которую проводят при температурах 800-850 °С. После применения данной технологической схемы в готовом полуфабрикате формируется рекристаллизованная структура и соответствующий ей сравнительно невысокий комплекс функциональных свойств, который заметно уступает их теоретическому ресурсу, заложенному в СПФ Ti-Ni [7, 8].

Перспектива повышения комплекса свойств СПФ Ti-Ni связана с формированием в них ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры. Эффективным способом получения УМЗ структур является термомеханическая обработка (ТМО), включающая интенсивную пластическую деформацию (ИПД) [9-17]. В работе [12] было показано, что формирование полностью нанокристаллической (НК) структуры со средним размером зерна в диапазоне 40-80 нм обеспечивает реализацию максимального уровня функциональных характеристик (обратимой деформации и реактивного напряжения) СПФ Ti-Ni. Однако данные результаты были получены на тонких лентах (0,15 мм) методом холодной прокатки с высокой накопленной степенью деформации ($\epsilon = 1,9$) и последеформационным отжигом (ПДО). На данный момент наиболее перспективным способом ИПД, используемым для формирования УМЗ структуры в объемных образцах различных материалов, в т.ч. СПФ, является равноканальное угловое прессование (РКУП) [13-17]. В работах [13, 14] показано, что РКУП в традиционном режиме (с паузами и дополнительными подогревами заготовки между проходами) с углом пересечения каналов 110° за 6-8 проходов при температуре, не превышающей 450 °С, обеспечивает в СПФ Ti-Ni образование в целом равноосной субмикроструктурной (СМК) структуры В2-аустенита с размером зерна 150-250 нм. Изменение температуры или степени деформации при проведении РКУП в традиционном

прерывистом режиме не позволяет добиться дополнительного измельчения структуры и соответствующего повышения функциональных свойств.

В этой связи перспективу получения полностью НК структуры в объемных образцах СПФ Ti-Ni следует связать с поиском новых режимов проведения РКУП и РК, а также комбинированных ТМО.

Анализ существующей информации в рассматриваемой области позволил сформулировать цель настоящей работы:

Изучить возможности использования новых режимов ТМО, включающих ИПД методами РКУП и РК при пониженных температурах деформации для формирования НК структуры в объемных образцах СПФ Ti-Ni; определить особенности влияния исследуемых режимов ТМО на деформационное поведение, формирование структуры и комплекса механических и функциональных свойств СПФ системы Ti-Ni.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1 Проведена ТМО СПФ Ti-Ni методами РКУП в квазинепрерывном (без подогревов между проходами) режиме в интервале температур, перспективных для формирования НК структуры, РК при пониженных по сравнению с классическими температурах деформации, а также комбинированных обработок, включающих РКУП и РК.

2 Проведена ТМО СПФ Ti-Ni методом РКУП с использованием специальных оболочек при пониженных температурах деформации.

3 Проведен комплексный анализ формирования структуры и фазовых превращений после ТМО по исследуемым режимам с использованием методов рентгеноструктурного анализа, просвечивающей электронной микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

4 Определены закономерности формирования комплекса механических и функциональных свойств после применения исследуемых режимов ТМО с использованием методов ДСК, измерения твердости, механических испытаний на растяжение и функциональных термомеханических испытаний.

5 Изучено влияние ПДО на стабильность сформированного структурного состояния и комплекса свойств в результате применения исследуемых режимов ТМО.

6 На основании анализа и обобщения результатов исследований разработаны рекомендации по выбору температурно-деформационных режимов ТМО и ПДО, позволяющих получить качественную заготовку с НК или другой заданной структурой и обеспечивающих реализацию максимально достижимого комплекса функциональных характеристик в объемных полуфабрикатах СПФ Ti-Ni.

Научная новизна работы:

Научная новизна работы заключается в следующем:

1 Изучены и объяснены особенности влияния различных режимов квазинепрерывной деформации методом РКУП и РК, а также их комбинаций, на формирование структуры и функциональных свойств объемных полуфабрикатов СПФ Ti-Ni.

2 Использование квазинепрерывных режимов РКУП позволило сформировать в объемных заготовках СПФ Ti-Ni нанокристаллическую (смешанную нанозеренную и наносубзеренную) структуру.

3 Установлено преимущество квазинепрерывного режима проведения РКУП по сравнению с традиционным периодическим РКУП, заключающееся в формировании в объемных образцах околэквиатомных сплавов Ti-Ni нанокристаллической структуры и соответствующем повышении комплекса свойств, недостижимых в случае традиционного РКУП.

4 Показана возможность формирования смешанной субмикроструктурной структуры в случае проведения РК при пониженной до 350 °С температуре деформации.

Теоретическая и практическая значимость работы

1 Выявлены способ и условия деформации, позволяющие сформировать смешанную нанокристаллическую структуру в объемных образцах СПФ Ti-Ni, обеспечивающую максимальное повышение комплекса их функциональных свойств.

2 Разработаны режимы ТМО, обеспечивающие формирование высокого комплекса свойств в СПФ Ti-Ni околэквиатомного состава по сравнению с традиционными технологиями производства.

3 Впервые проведена деформация объемной заготовки СПФ Ti-Ni околэквиатомного состава диаметром 12 мм методом РКУП с использованием специальной оболочки из чистого железа в диапазоне температур 25-200 °С. Установлена минимальная температура проведения РКУП в оболочке, обеспечивающая получение бездефектной заготовки.

4 Результаты исследований по ТМО СПФ Ti-Ni, полученные в рамках работы, были использованы для оптимизации технологии производства прутков с повышенным комплексом механических и функциональных свойств в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ».

5 По результатам исследований было зарегистрировано 2 ноу-хау и получен Патент РФ на изобретение.

Методология и методы исследования

Деформацию образцов околоэквиатомных СПФ Ti-Ni проводили с использованием методов РКУП в традиционном и квазинепрерывном режимах, РКУП в специальной оболочке, а также ротационнойковки. Исследование структурного и фазового состояния проводили методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгенографического анализа. Механические свойства изучали путем измерения твердости и проведения испытаний на растяжение. Характеристические температуры мартенситных превращений определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Функциональные свойства СПФ Ti-Ni исследовали с использованием термомеханического метода при испытаниях по схеме изгиба.

Основные результаты и положения, выносимые на защиту:

1 Экспериментальное обоснование использования и температурно-деформационные режимы проведения РКУП в квазинепрерывном режиме для формирования УМЗ, в т.ч. НК структуры и повышения комплекса свойств СПФ Ti-Ni околоэквиатомного состава.

2 Разработанные режимы проведения РК и комбинированных ТМО, включающих РКУП и РК, для формирования УМЗ структуры и повышения комплекса свойств СПФ Ti-Ni околоэквиатомного состава.

3 Достижение максимально высоких для околоэквиатомного СПФ Ti-Ni значений полностью обратимой деформации в объемных образцах в результате деформации методом РКУП в квазинепрерывном режиме в сочетании с ПДО.

4 Закономерности формирования структуры и комплекса свойств при проведении ТМО методами РКУП в квазинепрерывном режиме при различных температурно-деформационных условиях, РК при пониженных температурах деформации и сочетания РКУП и РК.

5 Установленные температурно-деформационные условия проведения РКУП в оболочке СПФ Ti-Ni околоэквиатомного состава для получения объемных бездефектных образцов с УМЗ структурой и улучшенным комплексом свойств.

6 Закономерности формирования структуры и комплекса свойств образцов СПФ Ti-Ni различного диаметра при проведении РКУП в оболочках из технически чистого железа.

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современного научно-исследовательского и технологического оборудования, взаимодополняющих и взаимоконтролирующих методов исследования, комплексным подходом к решению поставленных задач, статистическим анализом полученных результатов и отсутствием противоречий при их сопоставлении с имеющимся опытом зарубежных и отечественных исследователей.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на следующих научно-технических конференциях:

- 1 XII-XVII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», г. Москва, 2015-2020 гг.
- 2 VI-VIII Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», г. Москва, 2015, 2017, 2019 гг.
- 3 VIII-X Евразийская научно-практическая конференция «ПРОСТ», г. Москва, 2016, 2018, 2021 гг.
- 4 XIII-XVI Международная научно-практическая конференция «Современные технологии в области производства и обработки цветных металлов». г. Москва, 2016, 2017 гг.
- 5 XI Международный семинар «Металлические биоматериалы», г. Москва, 2017 г.
- 6 VI-VIII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», г. Суздаль, 2016, 2018, 2020 гг.
- 7 II-III Международная научная конференция «Сплавы с эффектом памяти формы», г. Санкт-Петербург, 2016 г. и г. Челябинск 2018 г.
- 8 Научно-технический семинар «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов», г. Москва, 2016, 2019 гг.

9 X Международная конференция по передовым исследованиям в материаловедении «ЕЕIGM». г. Москва, 2019 г.

10 Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии», г. Брест, Белоруссия, 2019 г.

11 VII Всероссийская конференция по наноматериалам. г. Москва. 2020 г.

Работа выполнялась в соответствии с тематическими планами НИОКР университета по ряду проектов, в том числе:

– Государственное задание №11.1495.2017/ПЧ 2017-2019 гг. «Разработка технологических основ получения объемных наноструктурных полуфабрикатов сплавов Ti-Ni с повышенными свойствами памяти формы методами квазинепрерывной интенсивной деформации».

– Грант Российского фонда фундаментальных исследований для молодых ученых, обучающихся в аспирантуре № 19-33-90126 2019-2021 гг. «Исследование влияния понижения температуры квазинепрерывного равноканального углового прессования в специальной оболочке на структуру и функциональные свойства сплавов Ti-Ni с памятью формы».

– Грант Фонда содействия инновациям № 12695ГУ/2017 по программе «УМНИК» на выполнение НИОКР от 24.04.2018 г «Разработка технологии получения полуфабрикатов из сплавов с памятью формы на основе никелида титана с нанокристаллической структурой и повышенным комплексом механических и функциональных свойств методом квазинепрерывного равноканального углового прессования и ротационнойковки».

Публикации

Основное содержание диссертации опубликовано в 35 печатных работах, в том числе 7 в изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых в базах Web of Science и/или Scopus, получен 1 патент на изобретение РФ и зарегистрировано 2 ноу-хау.

Личный вклад автора.

Основные результаты, изложенные в диссертации, получены лично автором. Автор принимал непосредственное участие в определении цели работы, постановке задач, проведении экспериментальных исследований, анализе полученных результатов, формулировке основных положений и выводов, написании статей.

Вклад соавторов.

Руководство работой осуществляли научный руководитель д.ф.-м.н., профессор С. Д. Прокошкин и научный консультант к.т.н., доцент И. Ю. Хмелевская. Часть экспериментальных работ была выполнена в ИМЕТ РАН при поддержке д.т.н., зав. лаб. № 15 В. С. Юсупова, с.н.с., к.т.н., зам. зав. лаб. № 15 В. А. Андреева, с.н.с., к.т.н. Ф. Р. Карелина и всего коллектива лаб. № 15 ИМЕТ РАН. Автор выражает благодарность к.т.н. В. С. Комарову за помощь в проведении экспериментальных исследований и испытаний, а также всему коллективу группы «Сплавы с памятью формы» НИТУ «МИСиС».

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и двух приложений. Работа изложена на 129 листах формата А4, содержит 68 рисунков и 18 таблиц. Список использованных источников включает 132 наименования.

Глава 1 Аналитический обзор литературы

1.1 Термоупругое мартенситное превращение и эффект памяти формы

Под эффектом памяти формы (ЭПФ) принято понимать способность материала восстанавливать свою форму после деформации. В основе ЭПФ лежит термоупругое мартенситное превращение (МП), которое представляет собой бездиффузионное фазовое превращение в твердом состоянии металла, заключающееся в изменении кристаллической решетки исходной высокотемпературной фазы (аустенита) на когерентную ей решетку новой низкотемпературной фазы (мартенсита) путем сдвиговой деформации [18-21]. Сдвиг одних атомов относительно других на расстояния, не превышающие межатомные, происходит при сохранении однозначного соответствия их положения в узлах кристаллической решетки. Условие протекания превращения заключается в соотношении свободной энергии двух фаз, которое изменяется в зависимости от температуры (рисунок 1). Процесс начинается после достижения системой температуры начала прямого превращения (температура M_s), которая должна быть ниже температуры равновесия двух фаз T_0 т.е. необходимо переохлаждение системы. Аналогично, необходим перегрев системы для реализации обратного МП (температура A_f). Это связано с тем, что величина свободной энергии фаз должна превосходить величину свободной энергии нехимической природы (возникающую в процессе пластической деформации исходных зерен аустенита и зародышей мартенсита) [22].

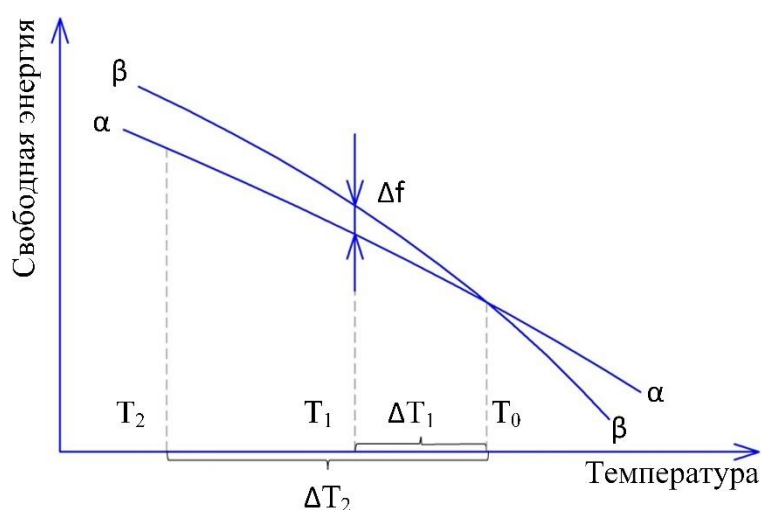


Рисунок 1 – Зависимость свободной энергии двух фаз от температуры [18]

На рисунке 2 представлен график зависимости пределов текучести (σ_y) двух фаз (аустенита и мартенсита) от температуры и расставлены температуры прямого и обратного МП:

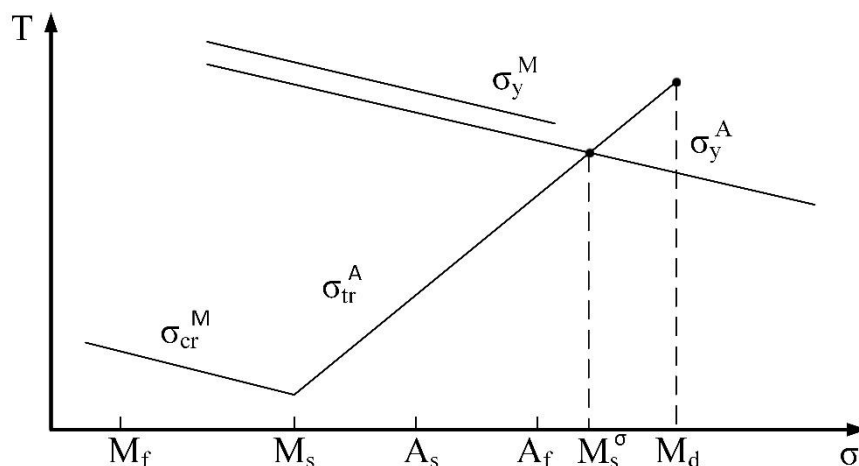


Рисунок 2 – Температуры фазовых превращений и критические напряжения [19]

В присутствии внешней нагрузки мартенситное превращение начинается при более высоких температурах, σ_{tr}^A («фазовый» предел текучести) – напряжение начала образования мартенсита напряжения (или переориентации термического мартенсита). При достижении температуры M_s^σ имеет место процесс пластической деформации (т.к. $\sigma_{tr}^A > \sigma_y^A$). МП может начаться, только если фазовый предел текучести аустенита станет меньше его дислокационного предела текучести. Образовавшийся в данных условиях (между температурами M_s^σ и M_d) мартенсит получил название мартенсит деформации. Выше температуры M_d возможна только пластическая деформация мартенсита. В области температур ниже M_f при достижении σ_{cr}^M мартенсит способен к переориентации [19, 23].

ЭПФ принято разделять на 2 группы, исходя из того, какой параметр оказывает решающее влияние на причину процесса возврата обратимой деформации: термомеханический возврат, при котором решающим параметром является температура, и механотермический возврат, при котором решающим параметром является напряжение.

К первой группе процессов относится собственно необратимый или односторонний ЭПФ, при котором процесс восстановления формы обусловлен процессами обратного мартенситного превращения при нагреве металла, как показано на рисунке 3. Наводится такой ЭПФ с помощью деформации металла либо в области температур M_s – M_s^σ , в которой образуется мартенсит напряжения, либо деформацией, при которой происходит переориентация существующего мартенсита напряжения или мартенсита охлаждения

($M_s - M_f$ и ниже M_f). Для того, чтобы процесс повторился, необходимо заново его наводить в полупероде охлаждения [19].

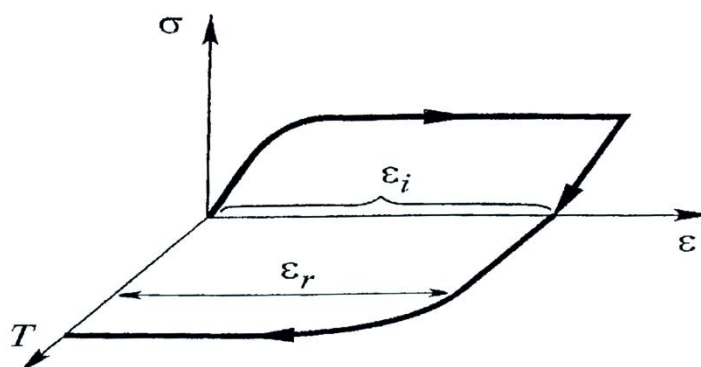


Рисунок 3 – Схема реализации необратимого ЭПФ [19]

Так же к первой группе относится так называемый обратимый ЭПФ (ОЭПФ), при котором процесс восстановления формы протекает самопроизвольно и обратимо при термоциклировании через интервал температур мартенситного превращения, что показано на рисунке 4.

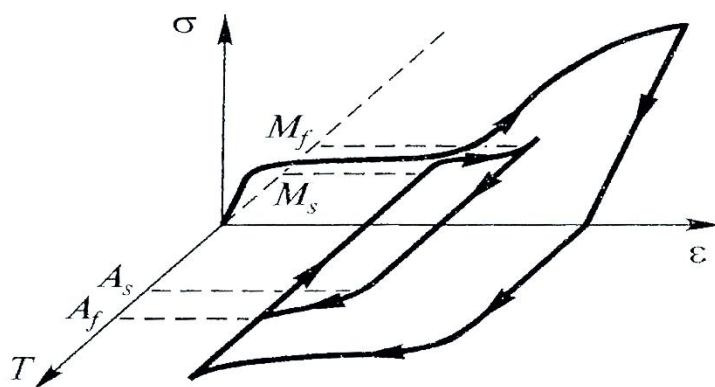


Рисунок 4 – Схема реализации ОЭПФ [19]

Для того что бы навести данный эффект, необходимо создать в структуре металла ориентированные поля внутренних напряжений, которые должны быть привязаны к элементам структуры, наследуемым при мартенситном превращении. Такая связь необходима для их многократного срабатывания. Наследуемыми элементами структуры являются либо дислокации, либо дисперсные когерентные частицы избыточных фаз. ОЭПФ наводят, используя пластическую деформацию мартенсита или аустенита [24].

Ко второй группе ЭПФ относится процесс восстановления формы материала непосредственно после снятия нагрузки при температуре деформации. В качестве названия для данного процесса используются несколько терминов: сверхупругость (СУ), или сверхэластичность (СЭ), или псевдоупругость (ПУ). Схема данного процесса представлена на рисунке 5. СУ реализуются если температура деформации была выше конца обратного мартенситного превращения (A_f). В таком случае после снятия нагрузки мартенсит в данной области температур становится нестабилен, так как фазовый предел текучести аустенита резко увеличивается и происходит процесс восстановления формы [25].

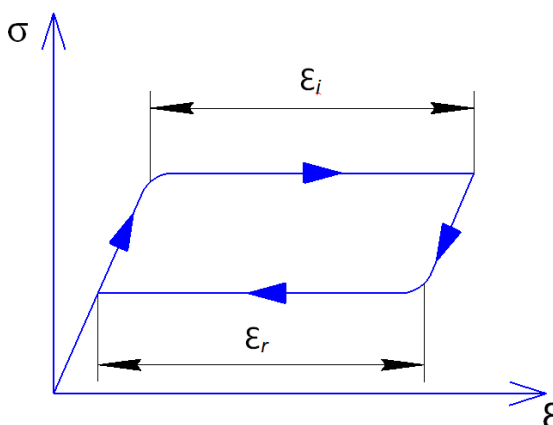


Рисунок 5 – Диаграмма деформации и разгрузки при реализации эффекта сверхупругости: ε_i – наведенная деформация, ε_r – обратимая деформация

Одними из наиболее распространенных СПФ являются сплавы на основе Ti-Ni. Они обладают высокими прочностными и пластическими характеристиками, высокими значениями реактивных напряжений, высокой коррозионной стойкостью и сравнительно высокой технологичностью. Участок диаграммы состояния системы Ti-Ni представлен на рисунке 6. Область гомогенности при температуре около 1000 °C находится в интервале 49-53 ат. % Ni, однако она резко уменьшается при понижении температуры и составляет уже 49,5-51 ат. % Ni при 400 °C [21].

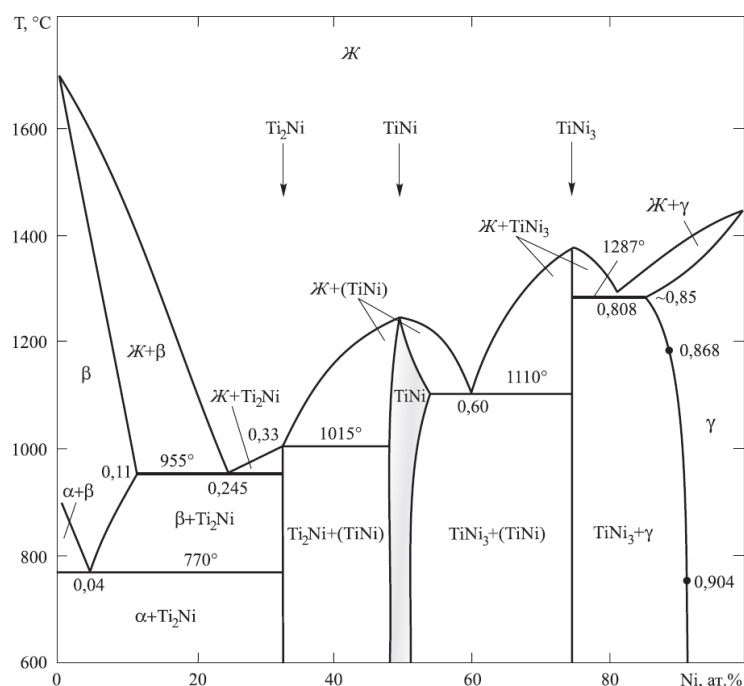


Рисунок 6 – Участок диаграммы состояния системы Ti-Ni [21]

Кристаллические решетки характерных фаз сплава Ti-Ni представлены на рисунке 7. При стехиометрическом составе в высокотемпературной фазе сплав состоит из B2-аустенита с кубической решеткой, упорядоченной по типу CsCl. Параметр решетки a_{B2} в зависимости от различных факторов изменяется в пределах от 0,3005 до 0,3040 нм. При увеличении концентрации Ni в твердом растворе a_{B2} уменьшается, т.к. атомный диаметр никеля меньше чем титана [26].

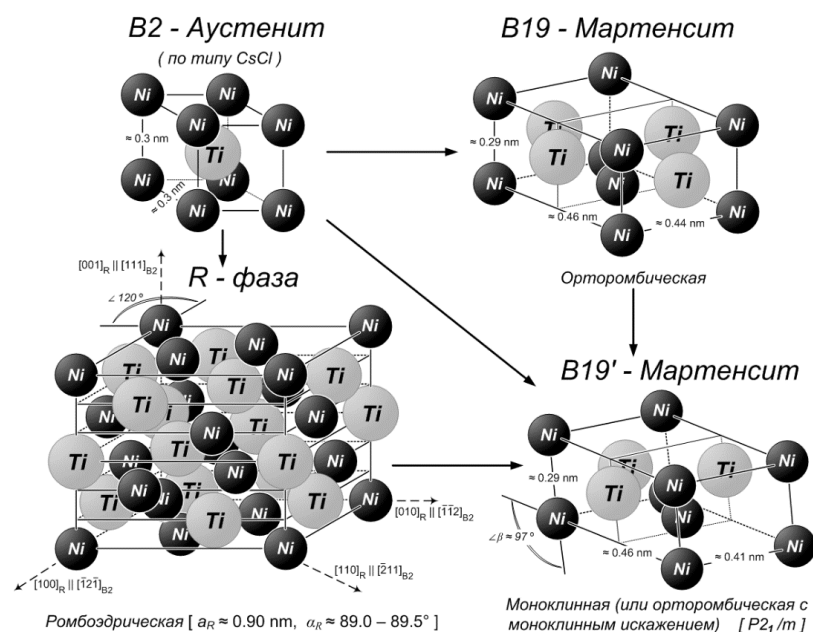


Рисунок 7 – Кристаллические решетки характерных фаз сплава Ti-Ni [27]

За пределами области гомогенности при увеличении концентрации титана происходит выделение избыточной фазы Ti_2Ni , которая имеет сложную ГЦК структуру типа Fe_4W_2C и параметр решётки $a = 1,1278$ нм. При увеличении концентрации Ni происходит образование избыточной фазы $TiNi_3$, которая имеет гексагональную структуру типа DO_{24} с параметрами решетки: $a = 0,5093$ нм, $c = 0,8276$ нм, $c/a = 1,625$. Так же при избыточном содержании никеля в процессе распада В2 фазы могут выделиться следующие избыточные метастабильные фазы: Ti_2Ni_3 , имеющая тетрагональную структуры с параметрами $a = 0,4403$ нм, $c = 1,3525$ нм; Ti_3Ni_4 , обладающая ромбоэдрической решеткой с параметрами, близкими к $a_R = 0,672$ нм, $\alpha_R = 113,9^\circ$ [18]. В19'-мартенсит имеет орторомбическую решетку с моноклинным искажением (относительно обычной решетки мартенсита В19), параметры решетки: $a = 0,29$ нм, $b = 0,41$ нм, $c = 0,46$ нм, $\beta = 97^\circ$. R-фаза в свою очередь имеет ромбоэдрическую решетку, которая образуется путем растяжения решетки В2-аустенита вдоль оси $\langle 111 \rangle$ и сжатия в перпендикулярном направлении, параметры решетки $a = 0,903$ нм, $\alpha = 89,0-89,5^\circ$ [28].

В зависимости от состава сплава, термической и термомеханической обработки, последовательность МП в СПФ Ti-Ni может быть различной. МП могут протекать в одну стадию путем превращения аустенита в мартенсит, с почти одновременным превращением аустенита в промежуточную R-фазу и мартенсит, или в две отдельные стадии.

В рекристаллизованном состоянии в двухкомпонентных сплавах Ti-Ni околоэквиатомного состава прямое и обратное МП протекают в одну стадию В2→В19'. При накоплении больших степеней деформации или отклонении состава от эквиатомного в сторону увеличения концентрации Ni прямое МП чаще всего протекает через промежуточную R-фазу В2→R→В19'. Легирование двухкомпонентного сплава также может приводит к изменению последовательности МП. Так, например, при легировании железом, кобальтом, алюминием и некоторыми другими элементами реализуется превращение В2→R→R+В19'→В19'. В свою очередь, легирование палладием, платиной, золотом и медью приводит к следующей последовательности МП: В2→В19→В19' [29].

Одним из основных функциональных свойств СПФ является тот ресурс деформации, который может быть полностью восстановлен (однократно или многократно при ОЭПФ) – обратимая деформация. Обычно определяют величину максимальной полностью обратимой деформации $\varepsilon_{r,1}^{max}$ и величину максимальной обратимой деформации ε_r^{max} при наличии остаточной деформации ε_f . Степень восстановления формы (СВФ) определяется как отношение обратимой деформации, к «наведенной»: $R = \varepsilon_r / \varepsilon_i$. Максимальная величина обратимой деформации определяется максимальной деформацией решетки аустенита при его превращении в мартенсит. Величина максимальной деформации решетки аустенита

сильно зависит от кристаллографического направления в кристалле (зерне), с которым совпадает направление деформации. Например, максимальный кристаллографический ресурс деформации для околочувствительного сплава Ti-50,2 ат.% составляет 11,48 %. Он реализуется в кристаллографическом направлении $\langle 477 \rangle_{B2}$, при деформации в других направлениях данный ресурс заметно уменьшается [27].

Еще одним важнейшим параметром при реализации ЭПФ является интервал температур, в котором происходят прямое (M_s-M_f) и обратное (A_s-A_f) МП – гистерезис превращения. Он крайне чувствителен к изменению состава сплава и различным видам термической и термомеханической обработок. Его величина может составлять как десятки, так и сотни градусов Цельсия. Температурный интервал восстановления формы (ТИВФ) определяется положением температур обратного МП и зависит от величины наведенной деформации [18].

СПФ при реализации ЭПФ могут развивать определенные усилия, то есть совершать некоторую работу в процессе восстановления формы. Это усилие называется реактивным напряжением σ_r и возникает в СПФ при восстановлении формы с внешним механическим противодействием.

Реактивное напряжение находится в прямой зависимости с дислокационным пределом текучести материала и, как правило, его не превышает. Следовательно, для того чтобы повысить величину реактивного напряжения, необходимо стремиться упрочнить металл, например, с помощью термомеханической обработки. Максимальное реактивное напряжение увеличивается вместе с жесткостью противодействия, «запрещенной» деформацией и сопротивлением сплава пластической деформации [21].

При реализации ОЭПФ на первый план выходят такие функциональные свойства, как термоциклическая стабильность и долговечность процесса восстановления формы, поскольку необходимо четко понимать, какой период времени сплав сможет выполнять свои функции при заданных условиях эксплуатации [19].

1.2 Традиционная технология производства полуфабрикатов СПФ на основе Ti-Ni

Функциональные и механические свойства СПФ являются структурно-чувствительными. Отклонение от химического состава или технологической схемы производства приводит к заметному изменению комплекса свойств, в особенности температурного интервала МП. Поэтому одним из наиболее значимых факторов

обеспечения необходимого комплекса функциональных характеристик СПФ Ti-Ni является технология получения сплава.

Для получения сплавов на основе никелида титана используют следующие технологические процессы: традиционные методы выплавки, порошковую металлургию, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), а также не так давно активное развитие получили аддитивные технологии производства [30-34].

К наиболее эффективным традиционным методам выплавки относятся методы дуговой и индукционной плавки в вакууме или защитной инертной атмосфере (аргон или гелий). При использовании дуговой плавки предпочтительнее вести плавку с нерасходуемым электродом, так как в этом случае исключено попадание углерода или вольфрама в сплав. Наличие ликвационных неоднородностей, появляющихся вследствие кристаллизации, приводит к выделению фаз типа Ti_2Ni , Ti_2NiO_4 , Ti_2Ni_3 и ряда других. Для устранения подобных выделений используют гомогенизирующую термообработку при $\sim 900-1000^\circ C$ в вакууме или инертной атмосфере в течение времени из расчета 1,5-2 мин на 1 мм толщины слитка. Однако полностью избавиться от некоторых избыточных фаз не удастся. При увеличении количества переплавов концентрация газовых примесей в никелиде титана (O, N, H, C) практически не изменяется. Установлено, что наличие данных примесей определяется в наибольшей степени их содержанием в исходных шихтовых материалах, особенно в титане. Поэтому для выплавки используют высокочистые компоненты: йодидный титан или рафинированную титановую губку. В больших слитках при затвердевании трудно обеспечить однородность состава сплава. Плавка гранулированных компактов в вакуумной индукционной печи в графитовом тигле обеспечивает более точный состав сплава [7, 8, 35, 36].

Методы порошковой металлургии позволяют получать как сплошные заготовки, так и заготовки с заданной степенью пористости [37-39]. Проблемы получения различных полуфабрикатов СПФ Ti-Ni методом порошковой металлургии заключаются, во-первых, в заметно более низкой технологической пластичности образцов из-за высокого содержания газовых примесей и охрупчивающих фаз на их основе, а во-вторых, из-за сложности получения однородного по химическому составу сплава, обладающего низкой анизотропией и стабильным комплексом свойств.

После выплавки полученные слитки СПФ Ti-Ni на первом этапе подвергают механической обработке. После этого в зависимости от требуемого конечного сортамента готовой продукции слитки подвергают различным процессам обработки давлением. На первом этапе для получения прутков большого диаметра чаще всего применяют горячую радиально-сдвиговую прокатку (ГРСП). Для получения листов используют традиционную

продольную прокатку. Прокатка СПФ Ti-Ni проводится в температурном интервале от 800 до 900 °С с частными обжатиями за проход от 10 до 25 % [8, 40].

После ГРСП для производства длинномерных полуфабрикатов СПФ Ti-Ni диаметром от 20 до 3,5 мм наиболее распространённой операцией является горячая ротационная ковка (РК). Обычно РК проводят в температурном интервале 700-800 °С с относительными обжатиями за проход от 10 до 15 %. Ротационной ковкой называется процесс обработки металлов давлением, при котором формоизменение заготовки происходит, за счет приложения по периферии (с 2-х или более сторон) заготовки большого количества усилий с помощью специальных бойков. Схема деформирования заготовки при ротационной ковке представлена на рисунке 8.

Заготовка в процессе ротационнойковки обжимается со всех сторон, площадь ее поперечного сечения уменьшается, а длина увеличивается. Процесс обжатия можно назвать промежуточным между ковкой и штамповкой. При этом вращательные движения может совершать как рабочий инструмент – бойки, так и заготовка. После каждого обжатия заготовка подается вперед на определенную величину, которая называется подачей.

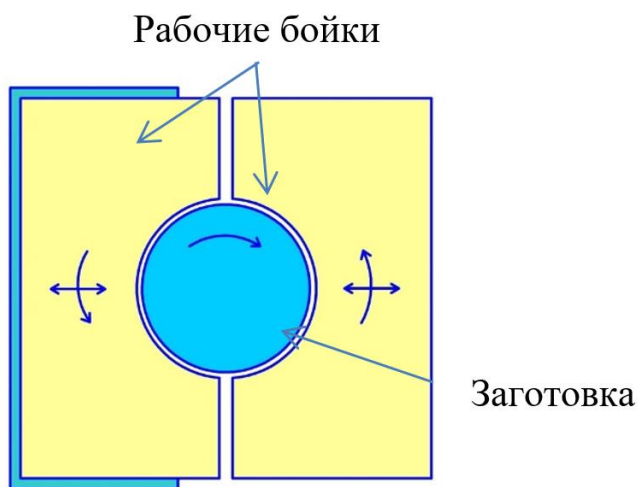


Рисунок 8 – Схема деформирования заготовки в процессе ротационнойковки [41]

Степень обжатия за один ход бойков рассчитывается по формуле:

$$\varepsilon_1 = \frac{d_1 - d_2}{d_1}, \quad (1)$$

где d_1 – диаметр заготовки до обжатия;

d_2 – диаметр заготовки после обжатия.

Суммарная геометрическая степень деформации рассчитывается по формуле:

$$\varepsilon = \frac{d_1^2 - d_2^2}{d_1^2} \quad (2)$$

Основными преимуществами процесса ротационнойковки являются: большой диапазон конечных размеров; точность геометрии конечного изделия; благоприятное для обработки труднодеформируемых и хрупких изделий напряженно-деформированное состояние, а также прерывистый характер приложения усилий; вариативность обжатий при использовании прокладок; высокая скорость переналадки и высокая производительность [41].

1.3 Термическая и термомеханическая обработка сплавов на основе Ti-Ni

Термическая обработка

Основными видами термической обработки (ТО) являются: закалка, старение после закалки и свободное термоциклирование через температурный интервал мартенситных превращений (ТИМП).

Закалка СПФ на основе Ti-Ni, при составе, близком к эквиатомному, предполагает нагрев до температуры существования стабильной высокотемпературной фазы B2-аустенита, обычно это 700-800 °С, при которой протекает полная рекристаллизация. Далее следует выдержка при этих температурах и охлаждение со скоростью, достаточной для того, чтобы обеспечить фиксацию высокотемпературного структурного состояния к моменту начала МП [2, 19]. Данная обработка используется для устранения избыточных внутренних напряжений после высокотемпературной деформационной обработки.

Поскольку закалка является одним из самых простых и недорогих способов обработки, то любое структурное состояние и комплекс свойств, полученные путем более трудоемких и дорогостоящих видов ТО и ТМО, целесообразно сравнивать со структурой и свойствами, полученными после закалки рекристаллизованного аустенита. Сравнение с состоянием после закалки дает оценку эффективности используемого метода обработки с точки зрения улучшения механических и функциональных свойств.

Специфической термообработкой является закалка из расплава, которая используется в основном для получения ультратонких лент из СПФ Ti-Ni [42-44]. По сравнению с обычной закалкой она вносит существенные изменения в структуру, конечный

фазовый состав и свойства СПФ. Данные изменения можно объяснить резким измельчением аустенитного зерна и кристаллов мартенсита, неоднородным распределением элементов, возникновением высокой плотности дислокаций, а также кристаллографической текстуры. Упрочнение и преимущественная ориентировка зерен аустенита способствуют повышению силовых функциональных характеристик, обратимой деформации и степени восстановления формы, а измельчение зерна и увеличение дефектности структуры снижают температурный интервал мартенситных превращений.

Получение требуемого интервала МП возможно за счёт точного контроля химического состава сплава, режимов ТМО, а также с помощью старения, которое является еще одним методом термической обработки, позволяющим целенаправленно и постепенно регулировать функциональные свойства СПФ Ti-Ni с содержанием Ni от 50,3 ат. % до 51 ат. %. Это связано с тем, что увеличение концентрации Ni в «заникеленных» сплавах заметно снижает температуры прямого и обратного МП, что показано на рисунке 9 [19]:

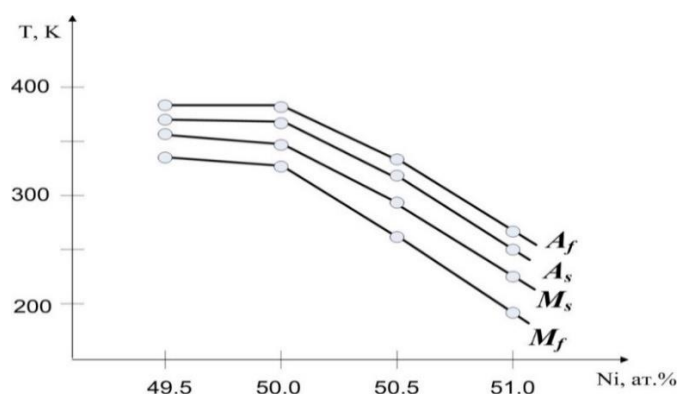


Рисунок 9 – Зависимость ТИМП от содержания никеля в сплавах Ti-Ni, закаленных от 800 °С в воде

Основными факторами, влияющими на формирование комплекса функциональных свойств в процессе старения, являются:

- изменение концентрации Ti или Ni в твердом растворе;
- выделение частиц избыточной фазы, когерентных матрице, приводящее к появлению ориентированных полей внутренних напряжений;
- релаксация возникающих внутренних напряжений из-за нарушения когерентности в процессе роста частиц.

Из диаграммы фазового равновесия, которая представлена на рисунке 6, видно, что ввиду ограниченной растворимости никеля в титане при увеличении концентрации происходит выделение избыточной фазы. В сплаве наблюдается следующая последовательность выделения избыточных фаз: Ti_3Ni_4 (метастабильная) $\rightarrow$

→ Ti_2Ni_3 (метастабильная) → $TiNi_3$ (стабильная). Практическое применение получили режимы старения, при которых выделяется фаза Ti_3Ni_4 . Наилучший результат достигается при проведении старения в интервале температур 400-500 °С. В сплавах медицинского назначения Ti-50,7 ат. % Ni старением при 430-450 °С можно прецизионно регулировать температурный интервал обратного МП [45]. Использование более низких температур приводит к увеличению времени протекания процесса старения. Более высокие температуры приводят к увеличению предельной равновесной концентрации никеля в В2-фазе, что, в свою очередь, приводит к уменьшению «глубины» старения [21]. В целом старение является эффективным способом регулирования механических и функциональных свойств, в том числе характеристических температур МП и характеристик формовосстановления ЭПФ и ОЭПФ, «заникеленных» СПФ Ti-Ni [46-48].

Еще одним видом ТО СПФ является термоциклическая обработка (ТЦО) через интервал мартенситных превращений [49]. При ее проведении сплав многократно охлаждается ниже M_f и нагревается выше A_f . Эффект данного вида обработки заключается, во-первых, в фазовом наклепе (увеличении плотности дислокаций), что дает возможность управлять функциональными свойствами СПФ, например ТИМП. Во-вторых, ТЦО приводит к стабилизации структурного состояния, благодаря чему происходит стабилизация функциональных свойств. Кроме того, происходит стабилизация параметров прямого и обратного ЭПФ, а также сверхупругости. Следует особо отметить, что в закаленных сплавах на основе Ti-Ni в первых нескольких циклах расширяется и понижается температурный интервал прямого МП. Из-за увеличения плотности дислокаций при ТЦО, мартенситное превращение после данной обработки преимущественно протекает через промежуточную R-фазу (эффект такой же, как и после деформационного наклепа).

Термомеханическая обработка

Проведение ТМО заключается в комплексном воздействии термической обработки и пластической деформации. При этом в сплаве увеличивается плотность дефектов кристаллической решетки и происходит их перераспределение, что напрямую влияет на кинетику фазовых и структурных превращений [50]. ТМО приводит к повышению комплекса механических свойств в СПФ Ti-Ni, что объясняется следующими факторами [19]:

- конечная фаза напрямую наследует дислокационную субструктуру исходной фазы;
- происходит дополнительное измельчение структуры, а размер элементов структуры становится более однородным;

- происходит перераспределение сегрегаций примесей и их влияние на свойства уменьшается;
- при последующем старении и отпуске наблюдается большая однородность размеров выделяющихся частиц;
- изменяется кинетика МП.

Существуют две основные классические схемы ТМО: высокотемпературная термомеханическая обработка (ВТМО) и низкотемпературная термомеханическая обработка (НТМО), каждая из которых определенным образом влияет на функциональные свойства СПФ Ti-Ni [51].

ВТМО объединяет в себе горячую пластическую деформацию аустенита в интервале температур 600-1000 °С, с последующим закалочным охлаждением. Это необходимо для сохранения деформационной субструктуры В2-аустенита к моменту начала МП. При деформации в данном интервале температур образуется динамически рекристаллизованная субструктура. По сравнению со структурой после закалки динамически рекристаллизованная структура не приводит к заметному изменению ТИМП [52].

Понижение температуры деформации до 500 °С и ниже приводит к формированию субструктуры горячего наклепа, или динамически полигонизованной субструктуры. Субструктура горячего наклепа при малых степенях деформации приводит к существенному смещению интервала МП в область низких температур. Однако при больших степенях деформации (свыше 30 %) – происходит обратное смещение этого интервала. Это связано с тем, что на начальном этапе наклепа роль дефектов проявляется в том, что они препятствуют движению межфазных границ, а на последующем этапе они приводят к повышению уровня локальных напряжений, что влечет за собой повышение ТИМП [21].

Максимальное реактивное напряжение увеличивается в 2,5 раза при формировании субструктуры горячего наклепа и в 1,5 раза – при динамически полигонизованной субструктуре аустенита. Кроме того, после ВТМО происходит увеличение максимальной полностью обратимой деформации, очевидно, вследствие увеличения разности обычного (дислокационного) и «фазового» пределов текучести [19, 53].

НТМО принято разделять на два вида: первый – НТМО_А, заключающийся в проведении пластической деформации стабильного аустенита ниже порога рекристаллизации (но выше точки M_d); и второй – НТМО_М, заключающийся в проведении пластической деформации мартенсита (ниже точки M_d).

Холодная или теплая деформация аустенита при НТМО_А резко уменьшает максимальную обратимую деформацию и увеличивает интервал МП, из-за сильного деформационного наклепа. Однако, данный вид обработки резко повышает силовые характеристики материала, в частности реактивное напряжение. НТМО_М приводит к значительному повышению температуры конца обратного МП со 100 °С до 300 °С и выше вследствие стабилизации пластически деформированного мартенсита, что, соответственно, приводит к появлению высокотемпературного ЭПФ при последующем нагреве. В околоэквиатомных СПФ Ti-Ni применение НТМО приводит к изменению последовательности МП: после НТМО прямое МП обычно протекает через промежуточную R-фазу [54].

Для достижения оптимального комплекса свойств после НТМО проводят последеформационный отжиг (ПДО). Температуру ПДО выбирают таким образом, чтобы устранить излишний деформационный наклеп и при этом сохранить наследственное влияние созданной в процессе деформации благоприятной субструктуры. Обычно температурный интервал ПДО составляет 350-500 °С. В зависимости от температуры и времени выдержки при проведении ПДО могут происходить процессы возврата или статической полигонизации [55-59].

Термоциклирование через ТИМП под напряжением (термомеханическая тренировка (ТМТ)) можно также рассматривать как одну из схем ТМО. В основном данный способ применяется для наведения ОЭПФ, в том числе и так называемого «реверсивного» ОЭПФ, а также эффекта сверхупругости. Напряжение при ТМТ прикладывается либо постоянно, либо только в полувцикле охлаждения. Основная роль ТМТ заключается в создании развитой дислокационной субструктуры фазового наклепа, которая является ориентированной, из-за воздействий на СПФ внешнего напряжения [60-62].

1.4 Применение интенсивной пластической деформации для формирования УМЗ структуры в СПФ Ti-Ni

1.4.1 Основные методы ИПД и их развитие

В настоящее время наиболее перспективным способом повышения механических и функциональных характеристик различных сплавов, в том числе СПФ на основе Ti-Ni, является ИПД. Применение различных методов ИПД получило широкое развитие в 90-х годах XX века и продолжают до сих пор [63-71]. Повышение комплекса свойств после применения ИПД связано с формированием УМЗ структуры. Ее принято разделять на

нанокристаллическую (НК, размер зерен составляет менее 100 нм, разориентировка границ – высокоугловая), наносубзеренную (НСЗ, размер субзерен составляет менее 100 нм, разориентировка границ – малоугловая) и субмикрокристаллическую (СМК, размер структурных элементов составляет от 100 нм до 1 мкм) структуры. Характерные изображения НК и НСЗ структур представлены на рисунке 10:

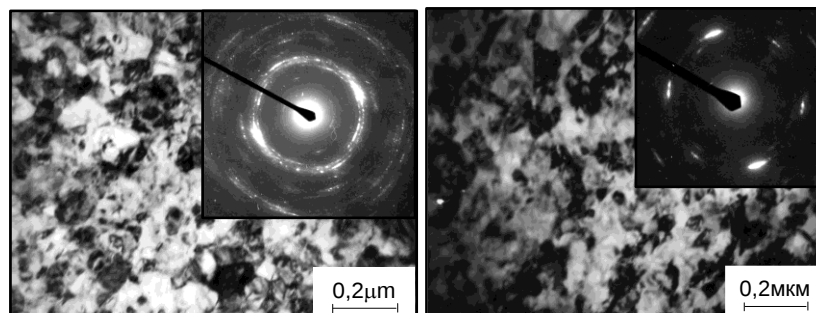


Рисунок 10 – Нанокристаллическая (слева) и наносубзеренная (справа) структуры сплава Ti-50,0 ат. % Ni [62, 98]

Для того, чтобы процесс пластической деформации можно было отнести к одному из методов ИПД, он должен отвечать нескольким требованиям [62]:

- Температура деформации $T_{\text{ИПД}} \leq 0,4 \cdot T_{\text{пл}}$ (температура плавления деформируемого материала);
- Истинная степень деформации $\epsilon > 2$;
- Гидростатическое давление $P > 1$ ГПа;
- Немонотонность процесса деформации.

Наиболее эффективными способами ИПД с точки зрения получения однородной УМЗ структуры СПФ Ti-Ni являются равноканальное угловое прессование (РКУП) и его различные модификации, кручение под высоким давлением (КГД), всесторонняя ковка (a-b-c прессование), деформация на модуле *MaxStrain* и многопроходная холодная продольная прокатка.

Многопроходная холодная продольная прокатка

Данный способ деформации можно отнести к классическим схемам ОМД. Он используется для получения тонких листов и лент с УМЗ структурой и заключается в проведении многопроходной холодной или теплой прокатки на гладкой бочке иногда с промежуточными отжигами между проходами. Данный способ ИПД позволяет сформировать в тонких листах (толщиной менее 1 мм) СПФ Ti-Ni смешанную нанокристаллическую и аморфную структуру. Применение ПДО после прокатки позволяет

получить полностью нанокристаллическую структуру и заметно улучшить комплекс механических и функциональных свойств [12, 72-79]. Основным недостатком данного метода является малая толщина образцов после деформации. Применение данного метода для получения объемных и длинномерных образцов СПФ Ti-Ni с УМЗ структурой не представляется возможным

A-b-c прессование

Схема *a-b-c* прессования представляют собой, по сути, операцию всестороннейковки: свободнойковки со сменой оси прилагаемого усилия (рисунок 11).

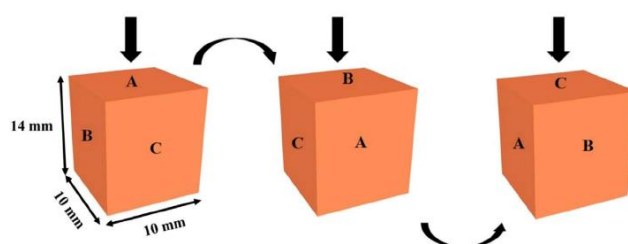


Рисунок 11 – Схема *a-b-c* прессования [80]

Величина истинной деформации за обжатие может быть определена как логарифм отношения начальной и конечной высоты образца. Эффективность использования данного метода для измельчения зеренной структуры в сплаве Ti-50,2 ат.% Ni была показана в работах [80-82]. Однако, данный способ позволяет формировать УМЗ структуры только в относительно небольших лабораторных образцах сечением порядка 10 мм². Также следует отметить, что однородность деформации при применении *a-b-c* прессования ниже по сравнению с РКУП и КГД.

Деформация на модуле MaxStrain

Схема деформации методом *MaxStrain* представлена на рисунке 12.

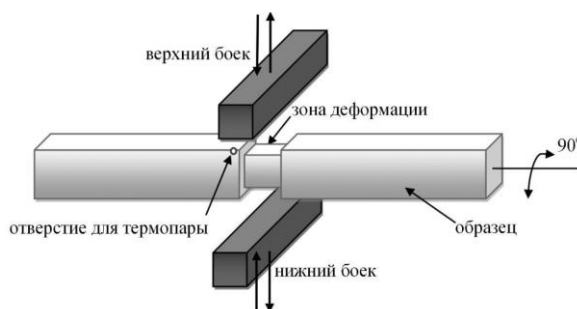


Рисунок 12 – Схема деформации на модуле *MaxStrain* [10]

Модуль многоосевой деформации *MaxStrain* входит в состав комплекса физического моделирования термомеханических процессов Gleeble и позволяет проводить деформацию образцов в изотермических условиях с точным контролем скорости и степени деформации. Деформация сжатием в процессе *MaxStrain* происходит с двух сторон образца синхронизированными бойками, после чего образец поворачивается на 90° вокруг продольной оси и цикл многократно повторяется. Истинная степень деформации за один цикл, также как и для *a-b-c* прессования, рассчитывается как логарифм отношения начальной и конечной высоты образца. В работе [83] показано, что деформация на модуле *MaxStrain* при температуре 330°C и накопленной степени деформации $e = 9,5$ позволяет сформировать в сплаве Ti-50,0 ат. % Ni однородную нанокристаллическую структуру со средним размером структурных элементов 85 нм, обеспечивающую значительное увеличение комплекса механических и функциональных свойств. К недостаткам данного метода, также как и в случае *a-b-c* прессования, можно отнести относительно небольшой размер образцов объемом не более 1 см^3 .

Кручение под давлением

Процесс КГД заключается в сжатии образца между бойками под приложенным давлением в несколько ГПа. Схема установки для КГД представлена на рисунке 13.

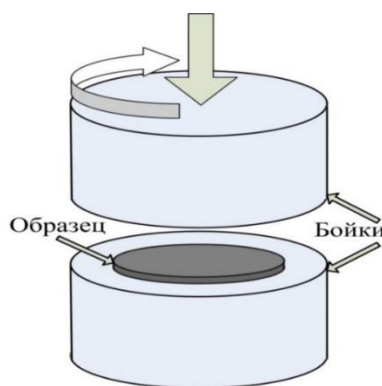


Рисунок 13 – Принципиальная схема метода кручения под давлением

Деформация при использовании КГД носит сдвиговой характер, поскольку она происходит в результате действия сил поверхностного трения при изменении угла поворота нижнего бойка. Геометрическая форма образцов (тонкий диск) позволяет основному объему материала деформироваться в условиях сжатия под действием приложенного давления и давления со стороны внешних слоев образца. В результате не происходит разрушения образца, несмотря на большие степени деформации [63].

Существенное измельчение структуры металлов и сплавов наблюдается уже после одного полного оборота, а, как правило, после 5-10 оборотов формируется нанокристаллическая структура [84-86].

Истинная деформация кручением рассчитывается по формуле [63]:

$$e = \ln(2\pi RN/H) \quad (3)$$

где N – количество оборотов;

R – радиус образца, мм;

H – толщина образца, мм.

КГД применимо к образцам небольшого размера, толщиной не более 1-3 мм и диаметром не более 20 мм, что исключает возможность его использования для получения массивных полуфабрикатов из СПФ Ti-Ni.

Равноканальное угловое прессование

Основным способом получения УМЗ в массивных образцах СПФ Ti-Ni является РКУП, при котором реализуется деформация простым сдвигом. Данный метод был разработан в 70-х годах 20-го века В.М. Сегалом и его коллегами. Он позволяет подвергать материалы пластической деформации без изменения их геометрических размеров, что обеспечивает возможность их многократного деформирования [87, 88]. В начале 90-х годов Р.З. Валиевым с соавторами данный способ был впервые использован как метод ИПД для формирования УМЗ структуры в образцах из различных материалов, в т.ч. СПФ Ti-Ni [63-66, 89, 90].

В процессе РКУП заготовка неоднократно продавливается через два расположенных под углом друг к другу канала с одинаковым поперечным сечением. Схема РКУП представлена на рисунке 14. Деформация в процессе данного метода может осуществляться как при комнатной, так и при повышенной температуре (в случае недостаточной пластичности материала).

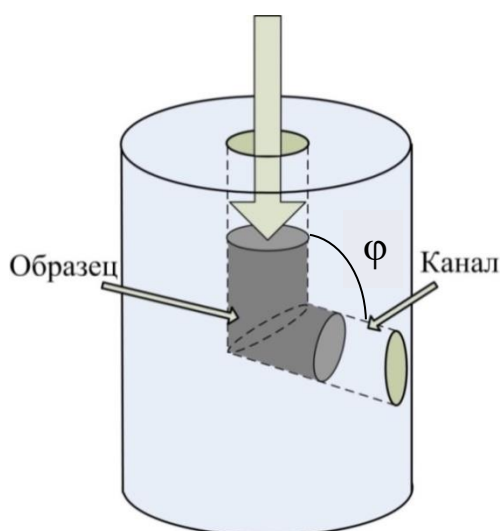


Рисунок 14 – Принципиальная схема РКУП

При проведении РКУП одним из основных параметров, определяющих получаемую структуру материала, является накопленная степень деформации. Приращение степени деформации e_i при сдвиге за один проход рассчитывается по следующей формуле [63]:

$$\frac{P}{Y} = e_i = \frac{2}{\sqrt{3}} \operatorname{ctg}(\phi / 2), \quad (4)$$

где P – приложенное давление, МПа;

Y – напряжение течения деформируемого металла МПа;

ϕ – угол пересечения каналов, град.

Накопленная степень деформации за несколько проходов рассчитывается по формуле [63]:

$$e = N \Delta \varepsilon_N, \quad (5)$$

где N – число проходов.

Еще одним важным параметром РКУП, оказывающим заметное влияние на конечный результат, является температура прессования. Из-за большой интенсивности деформации существенный вклад в изменение температуры заготовки вносит деформационный разогрев. Для расчета деформационного разогрева заготовки в процессе РКУП в работе [91] была предложена следующая зависимость:

$$\Delta T = \frac{0,9\sigma e + 0,5m(\sigma / \sqrt{3})u \frac{A}{V} \Delta t}{\rho C + \frac{A}{V} h \Delta t}, \quad (6)$$

где σ – максимальный предел прочности заготовки;

e – степень деформации заготовки за один проход;

m – коэффициент трения между заготовкой и каналов матрицы;

u – скорость деформации;

A – площадь условного очага деформации;

V – объем условного очага деформации;

Δt – время прессования сектора, соответствующего очагу деформации;

ρ – плотность прессуемого материала;

C – теплоемкость прессуемого материала;

h – коэффициент теплопередачи между материалом и стенками канала матрицы.

Площадь условного очага деформации A рассчитывается по формуле:

$$A = \frac{\pi^2 d^2 \varphi}{2\pi} \quad (7)$$

Объем условного очага деформации рассчитывается по следующей формуле:

$$V = \frac{(\pi^2 / 4) d^3 \varphi}{2\pi} \quad (8)$$

где φ – угол пересечения каналов матрицы;

d – диаметр заготовки.

В свою очередь, время прессования сектора рассчитывается по формуле:

$$\Delta t = \frac{d\psi}{u\sqrt{2\pi}} \quad (9)$$

где d – диаметр заготовки;

ψ – внутренний угол сопряжения каналов;

u – скорость деформации.

Данная зависимость была впервые использована непосредственно для никелида титана в работе [92]. Было установлено, что деформационный разогрев заготовки сплава Ti-50,1 ат. % Ni при проведении РКУП с углом пересечения каналов 90° при комнатной температуре с низкой скоростью прессования 0,2 мм/с составляет 34°C . Увеличение скорости прессования ведет к заметному увеличению деформационного разогрева, что может достаточно сильно сказываться на формировании структуры в процессе РКУП.

При проведении РКУП угол пересечения каналов φ обычно составляет 90° , 110° или 120° . Существует несколько основных маршрутов проведения РКУП, различающихся направлением сдвига в процессе деформации: ориентация заготовки не меняется при каждом проходе (маршрут А); после каждого прохода осуществляется поворот заготовки вокруг своей продольной оси на угол 90° (маршрут В); после каждого прохода осуществляется поворот заготовки вокруг своей поперечной оси на угол 180° (маршрут С). Применение РКУП по всем трем маршрутам позволяет уже на первых проходах резко увеличить предел текучести и предел прочности материала, которые через определенное количество проходов перестают расти и достигают насыщения [63].

В настоящее время ведутся активные исследования в области развития схем РКУП, которые приводят к появлению его различных модификаций. Одним из наиболее простых вариантов модификации традиционного РКУП, является увеличение количества пересекающихся каналов до 3 – РКУП в параллельных каналах. Применение данного метода позволяет увеличить степень деформации вдвое и, следовательно, существенно уменьшить суммарное число проходов, необходимых для формирования УМЗ структуры, а также увеличить коэффициент использования материала до значений, близких к 0,95. Однако данное изменение приводит к заметному росту требуемого усилия прессования. Кроме того, заметно усложняется процесс изготовления матрицы. Продолжение усовершенствования РКУП в параллельных каналах привело к появлению процесса многоканального углового прессования, которое позволяет добиться большего увеличения суммарной степени деформации за один проход (значение приближается к трем), а также улучшить равномерность распределения деформации благодаря разнонаправленному деформационному воздействию в разных зонах пересечения каналов и снизить риск разрушения заготовки из-за особенностей геометрии построения установки. При этом возникают такие же проблемы, как в случае с РКУП в параллельных каналах, связанные с увеличением усилия прессования и сложности изготовления матрицы. Еще одним направлением развития РКУП стало появление процесса РКУП-К (РКУП «КОНФОРМ»). Данный процесс заключается в использовании круглой подвижной стенки канала (по сути, вала) при вращательном движении которой происходит проталкивание образца из

рабочего канала в выходной, что позволяет деформировать длинномерные заготовки [93-95].

В работах [96, 97] показана перспективность использования РКУП-К для получения длинномерных прутков из технически чистого титана марки Grade-4 с улучшенными свойствами. После 6 проходов РКУП-К в данном сплаве была сформирована УМЗ структура (средний размер зерен 150 нм), которая позволила увеличить уровень прочности с 780 МПа в исходном состоянии до 1300 МПа и при этом сохранить пластические свойства на достаточном уровне (относительное удлинение составило 10 %) для дальнейшей обработки полученных прутков при изготовлении металлических имплантатов. Эти результаты открывают перспективы развития использования данного метода для улучшения комплекса свойств СПФ на основе Ti-Ni. Схемы описанных выше методов представлены на рисунке 15.

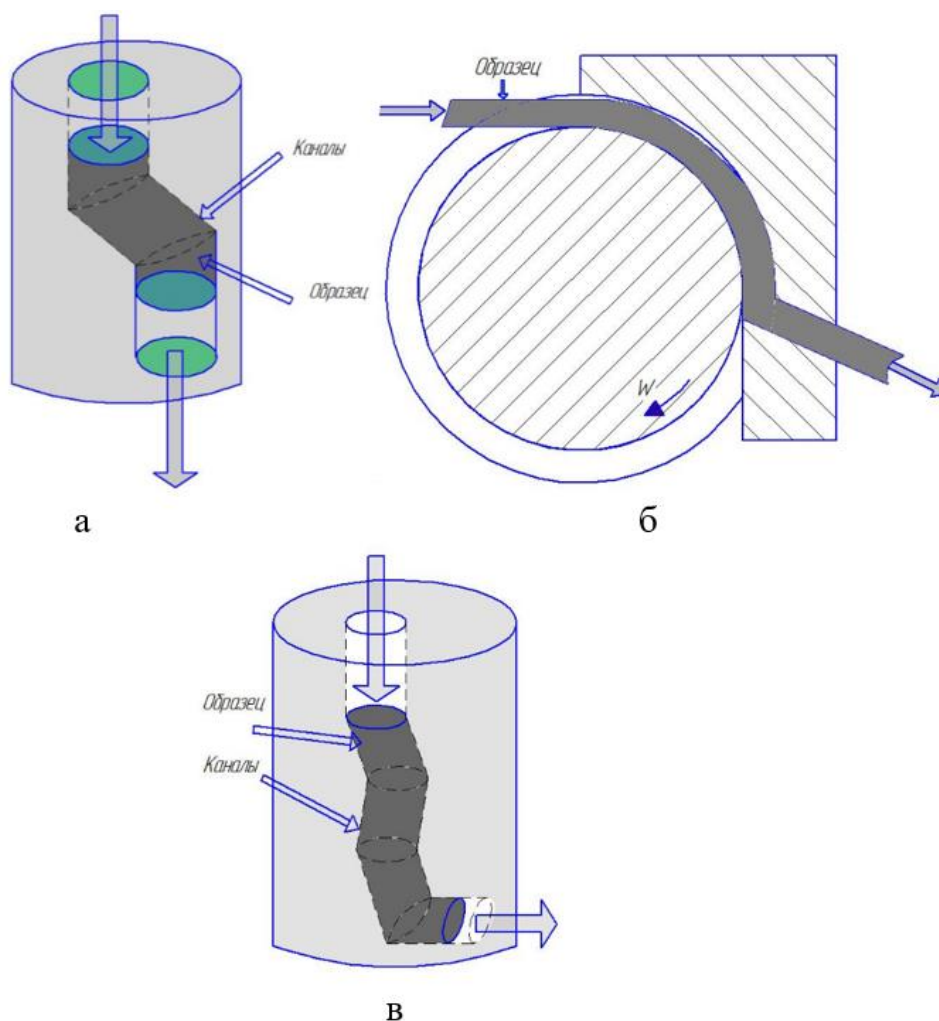


Рисунок 15 – Принципиальная схема методов: РКУП-ПК (а), РКУП-Конформ (б), многоканальное угловое прессование (в)

1.4.2 Формирование УМЗ структуры в процессе ИПД

На начальном этапе пластическая деформация осуществляется скольжением одиночных дислокаций. Затем по мере увеличения степени деформации – их скоплениями и ансамблями. При повышенных температурах деформации начинается процесс полигонизации: происходит переориентация дислокаций с образованием так называемых пространственных дислокационных сеток, состоящих из дислокационных стенок толщиной примерно 10 нм. Из-за образования подобных ячеек происходит разворот кристаллических плоскостей соседних областей относительно друг друга на углы 1-2°. При дальнейшей деформации формируется субзёрная структура, путем сплющивания (стягивания) границ ячеек. Она характеризуется наличием малоугловых границ (разориентировка 1-10°) толщиной 1-2 атомных диаметра. Для формирования зёрен с высокоугловыми (более 10°) границами из субзёрен необходимо прохождение процесса динамической рекристаллизации. Динамическую рекристаллизацию принято разделять на прерывистую динамическую рекристаллизацию и непрерывную динамическую рекристаллизацию [63].

Прерывистая динамическая рекристаллизация происходит в процессе деформации при повышенных температурах (чаще всего выше $0,5 \cdot T_{пл}$) и заключается в образовании зародышей новых зёрен с их последующим ростом. Непрерывная динамическая рекристаллизация характеризуется образованием зёрен с высокоугловыми границами, происходящим без образования зародышей: в основном, такой механизм формирования высокоугловых границ возможен при «тёплом» и «холодном» деформировании. Данный процесс протекает по-разному в зависимости от характера деформации.

При монотонных процессах деформации происходит формирование так называемой «полосчатой» структуры, состоящей из полос деформации. Они формируются в одном направлении (по направлению оси деформации). В данных условиях процесс динамической рекристаллизации заключается в том, что исходные высокоугловые границы зёрен становятся «зубчатыми». Это происходит вследствие локальной неоднородности развития деформации, особенно при повышенных температурах и/или в процессе «тёплой» деформации при истинной степени деформации более единицы. «Зубцы» представляют собой тройные стыки двух высокоугловых границ и одной малоугловой границы. При увеличении степени деформации поперечный размер зёрен уменьшается. В результате происходит разделение исходного зерна с высокоугловыми границам на два зерна меньшего размера. Это происходит потому, что при некоторой величине деформации расположенные с разных сторон зерна «зубцы» соприкасаются. Внутри микрополос может

наблюдаться образование новых рекристаллизованных зёрен вследствие реализации локальных процессов классической непрерывной динамической рекристаллизации [98].

При многократном изменении направления деформационного воздействия на материал происходит образование полос деформации, имеющих разнонаправленную ориентировку и пересекающихся между собой. Это приводит к значительному измельчению структуры образцов (вплоть до наноразмеров) и непрерывному увеличению угла разориентировки зёрен с увеличением степени деформации. В этом случае динамическая рекристаллизация заключается первоначально в ускоренном процессе динамической полигонизации и образовании субзерен. Далее, вследствие неоднородности деформации, большие по размеру субзёрна поглощают меньшие, и разориентация с соседними субзёрнами увеличивается вплоть до достижения высокоуглового значения. Помимо того, в некоторых случаях субзёрна поворачиваются друг относительно друга при деформировании, и разориентировка при этом так же увеличивается [63].

Необходимо так же учитывать, что при накоплении больших пластических деформаций вследствие неоднородности развития деформации по всему объёму образца формирование зёрненной структуры происходит неоднородно. В результате в разных локальных частях образца могут реализовываться разные механизмы динамической рекристаллизации: при «горячей» деформации в объёме образца будут доминировать механизмы прерывистой динамической рекристаллизации, а при «холодной» и «тёплой» – механизмы непрерывной динамической рекристаллизации [98].

1.4.3 Опыт использования различных схем ИПД СПФ Ti-Ni

Исследования формирования УМЗ структур в СПФ Ti-Ni начались с использования таких методов ИПД как холодная многопроходная прокатка и КГД. В работах [7, 12, 72-74, 84, 86, 99-109] установлено, что холодная прокатка с истинной накопленной степенью деформации e от 1,5 до 2,0 или КГД за 5-10 оборотов ($e = 3,1-6,2$) при давлении 4 ГПа приводит к формированию смешанной аморфно-кристаллической структуры с наноразмерными кристаллами В2-фазы. Последеформационный отжиг (ПДО) приводит к кристаллизации аморфной структуры с образованием наноразмерных зерен (меньше 100 нм) и к росту нанокристаллов, образованных при деформации. Полученные результаты позволили установить, что формирование полностью нанокристаллической структуры со средним размером зерен от 60 до 80 нм обеспечивает максимально высокий комплекс функциональных свойств в СПФ Ti-Ni. Уменьшение среднего размера структурных элементов до 40 нм и ниже сопровождается снижением величины полностью обратимой

деформации из-за частичного подавления ИП [12]. Также в работах исследования позволили установить максимальные температуры ПДО после применения ИПД и аморфизации структуры, при которых размер структурных элементов остается в нанометровом диапазоне [101-103]. Для стареющих сплавов эта температура составила 400 °С, а для нестареющих – 350 °С. Дальнейшие исследования формирования аморфных структур в СПФ Ti-Ni показали, что ИПД при температурах выше 300 °С не приводит к аморфизации структуры. Формирование аморфной структуры в СПФ Ti-Ni зависит от исходного структурного состояния (или плотности решетки): если сплав находится в исходном мартенситном (B19'-мартенсит) состоянии, то вероятность формирования аморфной структуры наибольшая, а если в аустенитном, то наименьшая [101, 108].

Многопроходная прокатка и КГД позволяют сформировать УМЗ структуру только в лабораторных образцах малого сечения. Кроме того, в случае КГД присутствует неоднородность деформации вдоль радиального направления образца [14, 109]. Для промышленного или полупромышленного применения СПФ Ti-Ni с УМЗ структурой, необходимо получать объемные и длинномерные образцы, которые можно использовать в качестве исходной заготовки для производства различных изделий технического и медицинского назначения. Последние исследования в области применения таких методов ИПД, как *MaxStrain* [10, 83, 110] и *a-b-c* прессование [80-82] показали возможность формирования наноструктурного состояния в объемных образцах СПФ Ti-Ni. Однако их размер остается недостаточным для широкого практического применения. Поэтому, с точки зрения получения нанокристаллической структуры в объемных образцах СПФ Ti-Ni, наибольший практический интерес представляет ИПД методом РКУП.

Основным показателем успешного применения РКУП является эволюция структуры получаемого материала, которая обеспечивает улучшение комплекса свойств. Формирование структуры в процессе РКУП зависит от условий его проведения. Основными параметрами РКУП являются температура деформации и накопленная степень деформации, которая может варьироваться не только за счет изменения числа проходов, но и за счет изменения геометрических параметров матрицы – угла пересечения каналов φ .

Ранее проведенные в работах [14, 15, 85, 111-115] исследования эволюции структуры образцов сплавов Ti-50,2 ат. % Ni и Ti-50,6 ат. % Ni при РКУП с углом пересечения каналов 110° при 450 °С показали, что после одного прохода РКУП в образцах образуется полосчатая структура со средним размером ячейки и субзёрна, равным 500-700 нм. После 4-х проходов образуется уже равноосная субзёрненная структура со средним размером зёрен/субзёрен 460 нм. После 8 проходов формируется ультрамелкозернистая структура со средним размером зерна 280 нм. Увеличение количества проходов до 12 не приводит к

дополнительному измельчению зерна. Снижение температуры РКУП с 450 °С до 350 °С при одинаковом количестве проходов приводит к повышению количества более мелких зёрен/субзёрен и увеличению плотности дислокаций. Средний размер зёрен/субзёрен остается примерно таким же, как и после РКУП при 450 °С. Таким образом, РКУП, выполненное за 8-12 проходов, позволяет сформировать в основном равноосную субмикrokристаллическую структуру со средним размером зерен и субзерен в пределах 200-300 нм.

В работах [14, 85] было проведено исследование влияния изменения температуры проведения РКУП на такие важнейшие характеристики СПФ Ti-Ni, как полностью обратимая деформация (ϵ_r^{max}) и реактивное напряжение (σ_r^{max}). На рисунке 16 представлены фотографии структуры, а также диаграмма изменения комплекса функциональных свойств сплава Ti-50,6 ат. % Ni в зависимости от температуры РКУП.

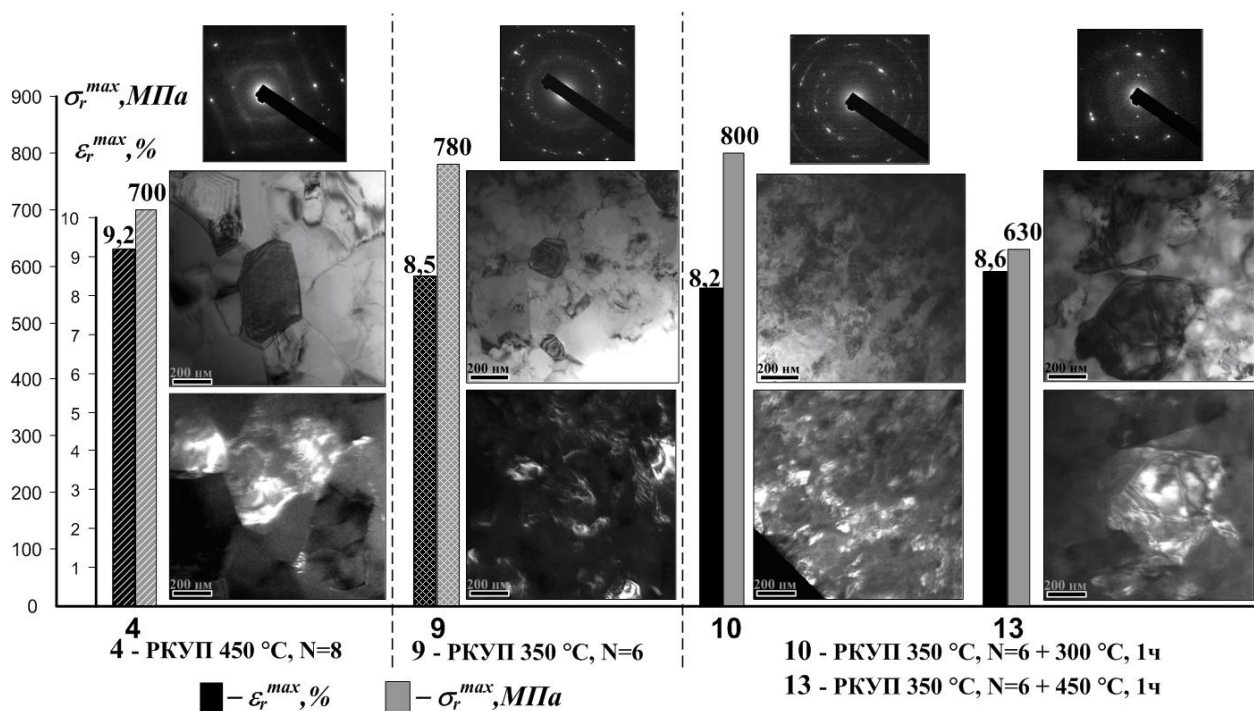


Рисунок 16 – Микроструктура и комплекс функциональных свойств сплава Ti-50,6 ат. % Ni после разных обработок [85]

В результате проведения РКУП при температуре 450 °С в сплаве была сформирована смешанная СМК структура со средним размером зерен/субзерен 200-400 нм. Понижение температуры деформации до 350 °С приводит к некоторому снижению среднего размера структурных элементов, однако он остается в СМК диапазоне. Максимальное значение полностью обратимой деформации – 9,2 % было получено после проведения 8 проходов РКУП при температуре 450 °С. Понижение температуры РКУП не привело к росту

величины обратимой деформации, однако позволило несколько увеличить значение реактивного напряжения. Величина максимальной полностью обратимой деформации в основном зависит от полноты превращения в фазу B19', поскольку при превращении в R-фазу накапливается не более 1 % деформации. Решающий вклад в величину максимального реактивного напряжения вносят прочностные характеристики сплавов.

Результаты систематического исследования влияния количества проходов РКУП на характеристические температуры МП приведены на рисунке 17 [85].

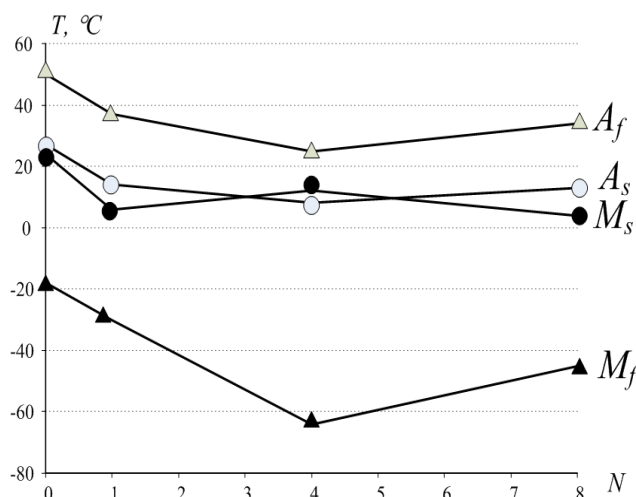


Рисунок 17 – Характеристические температуры начала и конца прямого (M_s - M_f) и обратного (A_s - A_f) мартенситных превращений в зависимости от числа проходов сплава Ti-50,2 ат.% Ni при РКУП, 450 °C [85]

РКУП с углом пересечения каналов 110° за один проход при температуре 450 °C приводит к снижению точек прямого и обратного МП по сравнению с контрольной закалкой. После увеличения числа проходов до 4-х этот эффект усиливается, а затем стабилизируется. Наблюдаемое понижение мартенситных точек происходит из-за увеличения плотности дислокаций и измельчения зерна. При 4-8 проходах понижение точек M_s , A_s , и A_f по сравнению с закалкой составляет около 20 °C, а M_f – 30-40 °C. Интервал прямого превращения понижается и растягивается в сторону низких температур; интервал обратного превращения понижается, но не изменяет своей ширины. Проведение РКУП при 350 °C за один проход приводит к понижению характеристических точек в большей степени, очевидно, вследствие сильного деформационного наклепа.

Для получения длинномерных образцов после проведения РКУП необходимо применить последующую ТМО с использованием различных схем ОМД, например холодную или теплую продольную прокатку. В работах [85, 116] были получены

результаты по определению функциональных свойств (максимальной полностью обратимой деформации ε_r^{max} и максимального реактивного напряжения σ_r^{max}) сплава Ti-50,2 ат. % Ni по трем группам обработок, включающим РКУП в сочетании с НТМО_А, НТМО_М и многопроходной прокаткой при температуре 450 °С. Данные результаты представлены на рисунке 18.

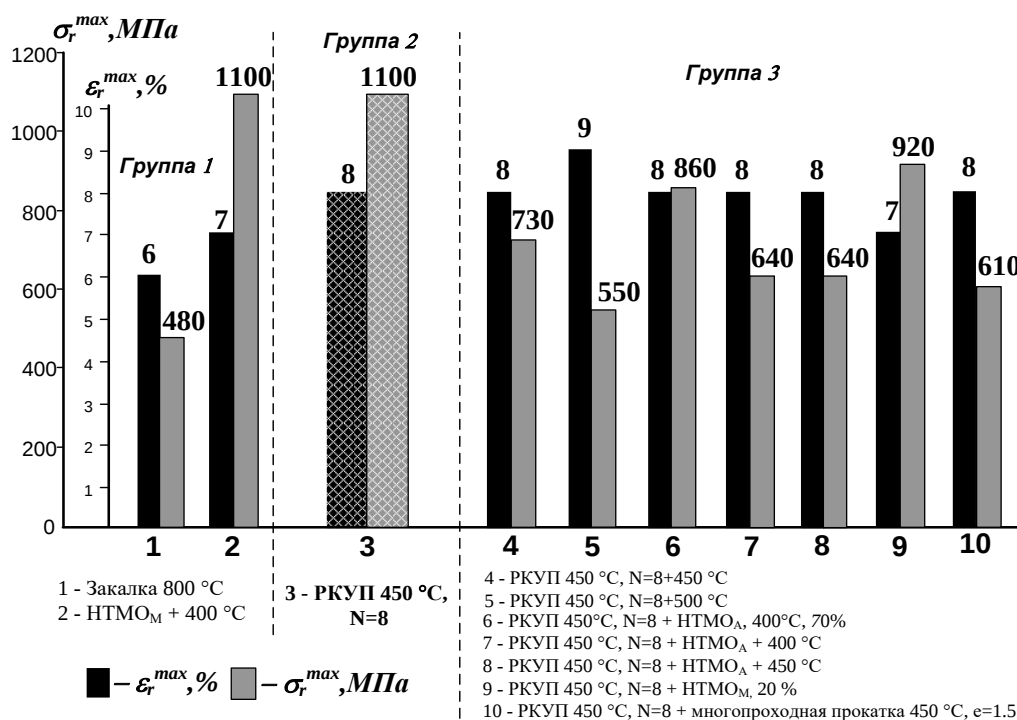


Рисунок 18 – Функциональные свойства сплава Ti-50,2 % Ni после различных ТМО [85]

Исходя из сравнения приведенных данных (ε_r^{max} и σ_r^{max}), заметно явное преимущество комплекса свойств после РКУП 450 °С, N=8. Сопоставимые значения свойств были получены после применения НТМО_М + 400 °С (величина ε_r^{max} ниже на 1 %). Дополнительные отжиги непосредственно после РКУП и после РКУП + НТМО_А ухудшают комплекс свойств по сравнению с РКУП за счет резкого уменьшения величины реактивного напряжения. Дополнительная НТМО_М приводит к повышению σ_r^{max} , но при этом уменьшается величина ε_r^{max} . НТМО_А после РКУП также приводит к некоторому снижению комплекса свойств. Таким образом, комбинированные обработки после РКУП приводят к некоторому снижению комплекса функциональных свойств, но при этом позволяют изменить форму образца после РКУП с целью получения требуемого профилеразмера.

Как отмечалось ранее в работе [12] было показано, что наилучший комплекс свойств в СПФ Ti-Ni может быть достигнут путем формирования полностью нанокристаллической структуры, с размеров структурных элементов 40-80 нм. Получение данной структуры

позволяет увеличить значение полностью обратимой деформации более чем в 2 раза. Однако, на сегодняшний момент, исходя из приведенных результатов, данная структура не была получена после применения РКУП, а также сочетания РКУП с последующей ТМО. Причиной, препятствующей дополнительному измельчению зерна аустенита при традиционном РКУП, является наличие промежуточных подогревов между проходами до температуры деформации [11]. Перспективной с точки зрения формирования нанокристаллической структуры в СПФ Ti-Ni может быть изменение процесса проведения РКУП путем исключения промежуточных подогревов заготовки между проходами, увеличения угла пересечения каналов с целью уменьшения сопротивления деформации для уменьшения температуры деформации и увеличения количества проходов. Кроме того, неизменность геометрических размеров заготовки после РКУП дает возможность применения последующих термомеханических обработок, таких как, например, ротационная ковка, с целью получения длинномерных прутков из сплавов на основе никелида титана.

Еще один вариант дополнительного измельчения структуры в процессе РКУП может заключаться в значительном снижении температуры деформации. Для обеспечения достаточной технологической пластичности никелида титана при пониженных температурах деформации необходимо изменить напряженно-деформированное состояние заготовки в процессе прессования. На данный момент уже имеется опыт успешного проведения РКУП с углом пересечения каналов 90 градусов без нагрева при комнатной температуре деформации за счет использования специальной оболочки. В работах [92,117-120] была установлена возможность проведения деформации СПФ Ti-Ni околоэквиатомного состава методом РКУП с углом пересечения каналов 90° при комнатной температуре за один проход. В сплаве Ti-50,2 ат.% Ni была сформирована структура со средним размером деформационных полос около 30 нм. При этом произошло заметно увеличение механических и функциональных свойств сплава: твердость заготовок увеличилась с 210 до 306 ед. HV, а величина полностью обратимой деформации составила 6,9 % после применения ПДО при 400 °С в течение 10 минут. Кроме того, в данных работах было выдвинуто предположение о том, что РКУП СПФ Ti-Ni в оболочке при пониженных температурах деформации необходимо проводить в мартенситном состоянии и не допускать протекания обратного МП и образования аустенита, например за счет увеличения температуры вследствие деформационного разогрева. Для этого необходимо обеспечить достаточно низкую скорость деформирования, а также контролировать степень деформации путем изменения внутреннего и внешнего углов пересечения каналов при

изменении соотношения диаметров заготовки и оболочки, поскольку увеличение диаметра исходной заготовки может приводить к увеличению деформационного разогрева.

Полученные результаты говорят о перспективности применения РКУП в оболочке для получения повышенного комплекса свойств в СПФ Ti-Ni, в частности прочностных. Однако, следует отметить, что представленные выше результаты получены при использовании заготовок из никелида титана диаметром 3 мм и длиной 40 мм, при диаметре оболочки 20-30 мм и длине 50 мм. Для дальнейшего использования образца, получаемого после РКУП в оболочке, например для производства длинномерных полуфабрикатов методом ротационной ковки, или в качестве уже готовой заготовки для производства небольших изделий из никелида титана технического или медицинского назначения, необходимо провести исследование возможности увеличения длины и диаметра образца при проведении РКУП в специальной оболочке при пониженных температурах деформации.

1.5 Постановка цели и задач работы

В аналитическом обзоре литературы были рассмотрены механизмы проявления ЭПФ и технологические особенности производства СПФ на основе Ti-Ni, в частности влияние ТО и ТМО, включающей ИПД, на формирование структуры и комплекса механических и функциональных свойств. На основании приведенных данных показана необходимость поиска новых схем проведения РКУП и комбинированных обработок с целью формирования в объемных образцах СПФ Ti-Ni нанокристаллической структуры и реализации максимально высокого комплекса функциональных свойств.

На основе проанализированной информации были сформулированы основные цели и задачи работы.

Цель работы:

Изучить возможности использования новых режимов ТМО, включающих ИПД методами РКУП и РК при пониженных температурах деформации для формирования НК структуры в объемных образцах СПФ Ti-Ni; определить особенности влияния исследуемых режимов ТМО на деформационное поведение, формирование структуры и комплекса механических и функциональных свойств СПФ системы Ti-Ni.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

- 1 Провести ТМО СПФ Ti-Ni методами РКУП в квазинепрерывном (без подогревов между проходами) режиме в интервале температур, перспективных для

формирования НК структуры, РК при пониженных по сравнению с классическими температурах деформации, а также комбинированных обработок, включающих РКУП и РК.

2 Провести ТМО СПФ Ti-Ni методом РКУП с использованием специальных оболочек при пониженных температурах деформации.

3 Провести комплексный анализ формирования структуры и фазовых превращений после ТМО по исследуемым режимам с использованием методов рентгеноструктурного анализа, просвечивающей электронной микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

4 Определить закономерности формирования комплекса механических и функциональных свойств после применения исследуемых режимов ТМО с использованием методов ДСК, измерения твердости, механических испытаний на растяжение и функциональных термомеханических испытаний.

5 Изучить влияние ПДО на стабильность сформированного структурного состояния и комплекса свойств в результате применения исследуемых режимов ТМО.

6 На основании анализа и обобщения результатов исследований разработать рекомендации по выбору температурно-деформационных режимов ТМО и ПДО, позволяющих получить качественную заготовку с НК или другой заданной структурой и обеспечивающих реализацию максимально достижимого комплекса функциональных характеристик в объемных полуфабрикатах СПФ Ti-Ni.

Глава 2 Материалы и методы исследования

2.1 Исследуемые сплавы и их обработка

Для проведения исследования были выбраны сплавы марки ТН-1 с содержанием никеля Ti-(50,0-50,2) ат. % Ni, которые были произведены «Промышленным центром МАТЭК-СПФ». Химический состав сплавов представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав сплавов ТН-1

Сплав	Ni, масс. % / ат. %	Ti, масс. %	Примеси в масс. %				
			С,	О,	Н,	N,	Ост.
ТН-1	55,1-55,25 / 50,0-50,2	баланс	0,040	0,035	0,001	0,003	<0,2

Слитки исследуемых сплавов массой 25 кг были выплавлены в индукционной печи. После разливки, охлаждения и механической обработки слитки подвергали горячей радиально-сдвиговой прокатке (ГРСП) при температуре 850-950 °С за несколько проходов с единичными обжатиями 7-20 % до диаметра 20 мм. После прокатки полученные прутки разрезали для получения заготовок необходимой длины и подвергали отжигу при температуре 750 °С в течение 30 минут с охлаждением в воде. Общий вид заготовки перед проведением РКУП или РК приведен на рисунке 19.



Рисунок 19 – Общий вид заготовки перед РКУП

Заготовки диаметром 20 мм и длиной 80-95 мм подвергали ТМО, включающей ИПД методом РКУП с углом пересечения каналов 120° и 110° при температурах от 350 до 450 °С. В работе исследовали три режима проведения РКУП. На первом этапе РКУП проводили

при температуре 450 °С в традиционном (ТР) режиме, то есть с паузами и дополнительными подогревами заготовки между проходами. Промежуточные отжиги проводили при температуре 450 °С и выдержке от 10 минут до 1 часа после каждого прохода РКУП. Максимальное суммарное количество проходов при таком режиме составило 20, а соответствующая накопленная деформация $e_{20} = 13,4$.

На втором этапе работы РКУП проводили в квазинепрерывном (КН) режиме: заготовку после выхода из канала за минимально возможное время закладывали в контейнер и осуществляли следующий проход. Принципиальное отличие данного режима от традиционного режима РКУП состоит в исключении дополнительных подогревов заготовки между проходами, что схематично показано на рисунке 20.

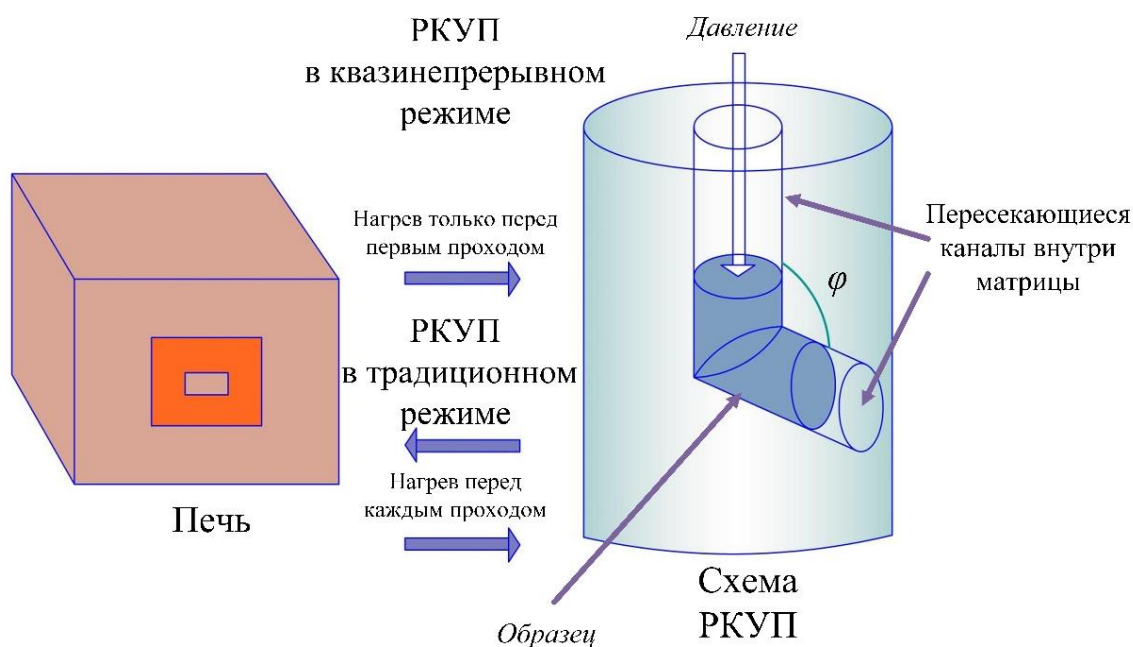


Рисунок 20 – Схема проведения РКУП в традиционном и квазинепрерывном режимах

В данном режиме с углом пересечения каналов 120° были сделаны 3, 5 и 7 проходов при температуре 400 °С, а также 3 и 4 прохода при 350 и 380 °С. Истинная накопленная деформация после РКУП составила $e_3 = 2,0$, $e_4 = 2,7$, $e_5 = 3,4$, $e_7 = 4,7$, соответственно. В режиме РКУП с углом пересечения каналов 110° при температуре 450 °С удалось провести 7 проходов ($e_7 = 5,7$), при температуре 400 °С – 3 прохода ($e_3 = 2,4$) и при температуре 350 °С – 2 прохода ($e_2 = 1,6$), таблица 2 .

Таблица 2 – Исследуемые режимы РКУП и отжига

Режим	Угол пересечения каналов, °	Температура РКУП, °С	Количество проходов, n	Накопленная деформация, e	Температура отжига, °С
ТР	120	450	20	13,4	400
КН	120	400	3; 5; 7	2; 3,4; 4,7	350, 400
	120	380	4	2,7	400
	120	350	3	2	400
	110	450	7	5,7	400
	110	400	3	2,4	400
	110	350	2	1,6	400

Перед процессом РКУП образцы нагревали в муфельной электропечи «LEW» до температуры деформации в течение 30 минут. Далее образец закладывали в контейнер, который предварительно подогревали до температуры деформации, и осуществляли прессование. Матрица оснастки РКУП имела следующие основные параметры: угол пересечения каналов $\varphi = 120^\circ$ или 110° , угол сопряжения каналов $\psi = 25^\circ$, диаметр входного канала – 20,4 мм, диаметр выходного канала – 19,8 мм. В качестве смазочного материала использовали суспензию графита в воде (смазку добавляли по мере необходимости с помощью шприца непосредственно в контейнер в течение всего прессования). Общий вид оснастки РКУП и схема пересечения каналов в матрице приведены на рисунке 21.

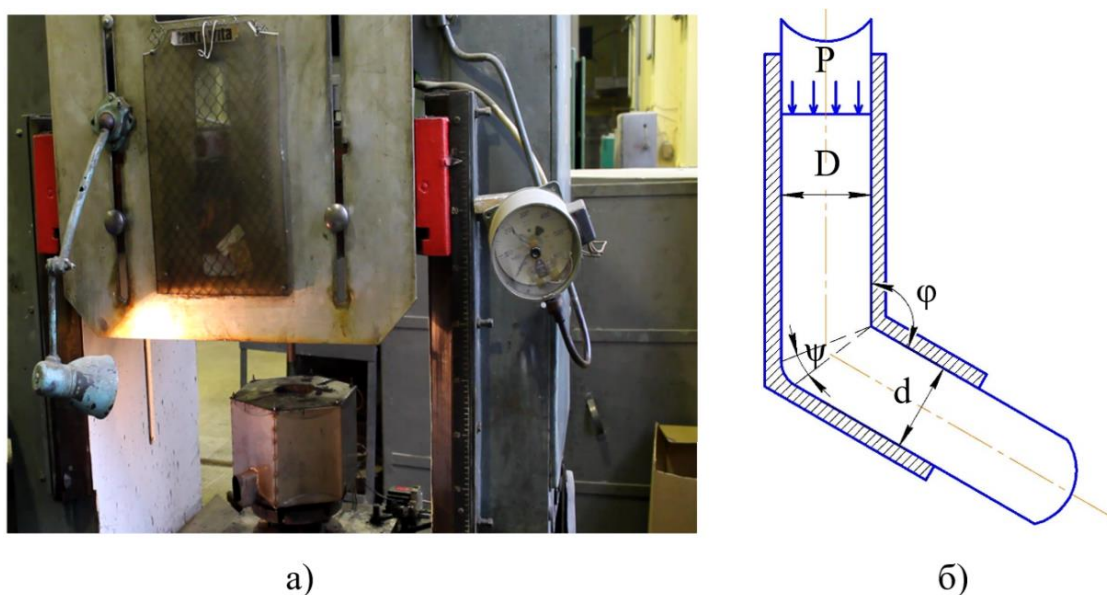


Рисунок 21 – Общий вид установки РКУП (а) и основные параметры матрицы (б)

После проведения РКУП применяли ПДО при температуре деформации и/или при температуре, ниже температуры деформации на 50 °С. Необходимость использования ПДО в качестве заключительной операции ТМО обоснована, во-первых, необходимостью обеспечения эффективности последующих операций задания изделию требуемой рабочей («вспоминаемой») формы и ТИВФ, а во-вторых, получением информации о стабильности структуры и уровня свойств, сформированных в результате деформации материала.

На третьем этапе работы РКУП проводили в специальной оболочке. В качестве материала оболочки использовали сталь марки ст.3 и технически чистое железо. Внешний диаметр оболочки из ст.3 составлял 20 мм, внутренний диаметр – 12 мм, длина – 105 мм. Внешний диаметр оболочки из технического чистого железа составлял 20 мм, внутренний диаметр – 12 и 6 мм, длина – 95 мм. Общий вид оболочек приведен на рисунке 22.

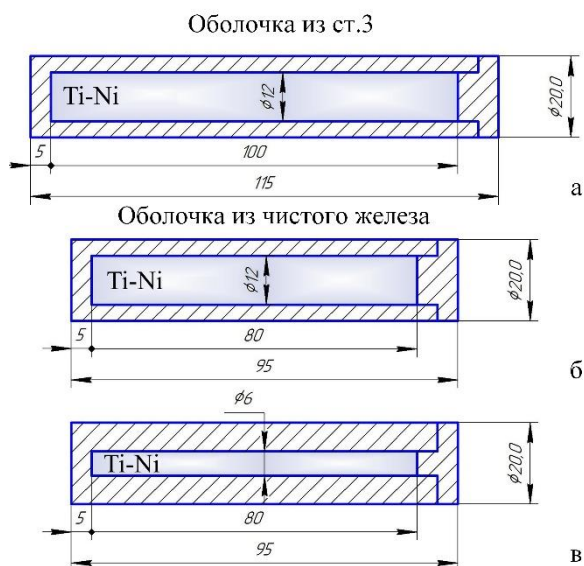


Рисунок 22 – Общий вид оболочек из ст.3 (а) и технически чистого железа (б, в) вместе с заготовкой из СПФ Ti-Ni, размеры указаны в миллиметрах

Образцы для проведения РКУП в оболочке получали из исходных заготовок диаметром 20 мм методом горячей РК (ГРК) при температуре 850 °С за несколько проходов с относительной степенью деформации 10-15 % до диаметров 12 и 6 мм. Перед проведением прессования полученные образцы подвергали закалке при 750 °С в течение 30 минут с охлаждением в воде. РКУП в оболочке из ст.3 проводили при температурах 350, 330 и 20 °С с углом пересечения каналов 120°. РКУП в оболочке из технического чистого железа проводили при температурах 20, 100 и 200 °С с углом пересечения каналов 110 и 120° (таблица 3).

Таблица 3 – Исследуемые режимы РКУП в оболочке

Ø образца Ti-Ni, мм	Нагрев		Угол пересечения каналов, град	Кол-во проходов	Материал оболочки	Обозначение
	Т печи, °С	Т контейнера, °С				
12	350	350	120	1	сталь	С-350-350
12	-	330	120	1	сталь	С-/-350
12	-	20	120	1	сталь	С-/-20
12	-	20	120	1	железо	Ж-/-20
12	100	100	120	1	железо	Ж-100-100- 120
12	200	200	120	1	железо	Ж-200-200- 12-120
6	200	200	120	1	железо	Ж-200-200- 6-120
6	200	200	110	1	железо	Ж-200-200- 6-110

Общий вид ротационной ковочной машины приведен на рисунке 23.



Рисунок 23 – Общий вид ротационной ковочной машины

Ротационную ковку в работе проводили по двум режимам. По первому режиму горячекатаные прутки диаметром 20 мм подвергали ГРК до диаметра 12 мм с

относительным обжатием 10-15 % за проход при температуре 850 °С с ПДО при температуре 750 °С в течение 30 минут с охлаждением в воде, затем прутки подвергали тепловой РК (ТРК) до 5 мм за большое количество проходов с относительной степенью деформации за проход 1-5 % при температурах 450 и 350 °С. По второму режиму горячекатаные прутки диаметром 20 мм после отжига при температуре 750 °С в течение 30 минут с охлаждением в воде подвергали ТРК при 350 °С с исходного диаметра 20 мм до диаметра 5 мм за большое количество проходов с относительной степенью деформации за проход 1-8 %.

Для проведения комбинированных ТМО использовали прутки диаметром 20 мм после проведения ТР и КН РКУП. По первому режиму прутки после 6 проходов ТР РКУП (температура прессования 450 °С, угол пересечения каналов 120°) подвергали РК до 5 мм за большое количество проходов при температуре 450 °С с относительной степенью деформации за проход 3-10 %. По второму режиму прутки после 5 проходов КН РКУП (температура прессования 400 °С, угол пересечения каналов 120°) подвергалась РК при температурах 400 °С до 10 мм с аналогичной величиной относительной деформации за проход.

РК по всем исследуемым режимам вели с промежуточными отжигами заготовок между проходами при температуре деформации в течение 5-20 мин. После проведения всех исследуемых обработок применяли ПДО при температуре деформации и/или при температуре, превышающей температуру деформации на 50 °С. Исследуемые режимы РК и комбинированных обработок приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Режимы ТРК и комбинации РКУП + РК

РКУП		РК				Отжиг	
Режим	Кол-во проходов	T, °С	d ₀ , мм	d ₁ , мм	L _к , мм	T, °С	τ, мин
-	-	450	12	5	2500	350/450	60
-	-	350	12	5	2500	350/400	60
-	-	350	20	5	2000	350/400	60
ТР	6	450	20	5	2400	400	60
КН	5	350	20	10	200	400	60

Таким образом, прутки диаметром от 20 до 5 мм, полученные по разным схемам ТМО, исследовали в состоянии после деформации и после ПДО. В качестве контрольной обработки (КО) использовали закалку с охлаждением в воде после нагрева при 750 °С с выдержкой 30 мин.

2.2 Приготовление образцов для проведения исследований

Методом электроэрозионной резки, а также на отрезном станке «BRILLANT 220» из исходных заготовок были получены образцы для проведения дальнейших исследований структуры, механических и функциональных свойств (рисунок 24).



Рисунок 24 – Образцы для определения механических и функциональных свойств

Образцы для измерения твердости шлифовали на шлифовально-полировальной машине «Saphir 360».

Для проведения рентгенографического анализа (РФА) поверхность предварительно вырезанных образцов вначале шлифовали на машине для влажного шлифования «JADE 700E», затем на шлифовально-полировальной машине «Saphir 360». Далее образцы для РФА полировали химически в растворе кислот $1\text{HF} + 3\text{HNO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}_2$ для снятия наклепанного слоя.

Тонкие фольги для электронномикроскопического анализа получали путем механической шлифовки предварительно отрезанных пластин с 0,5-0,3 до 0,1 мм. Далее, часть полученных пластин утоняли с помощью ионной бомбардировки ионами и нейтральными атомами на аппарате ионного травления, а часть утоняли с помощью электролитической полировки. Бомбардировку ионами осуществляли под углом 4°. Электролитическую полировку проводили в растворе кислот $\text{HClO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$.

Для проведения механических испытаний на растяжение из заготовок после РКУП с помощью электроэрозионной резки вырезали образцы с соотношением длины рабочей

части к общей длине образца $L_p = 0,25-0,4L$. Образцы для проведения механических испытаний на растяжение после ТРК и сочетания РКУП и ТРК вытачивали на шлифовальном станке до следующих геометрических размеров: $\varnothing 5 \times 80$ мм, рабочая часть – $\varnothing 2-2,5 \times 25$ мм. Общий вид образцов приведен на рисунке 25.



Рисунок 25 – Общий вид образцов для испытаний на растяжение: плоский образец, вырезанный из заготовки после РКУП (а), цилиндрический образец, выточенный из заготовки после ТРК (б)

Образцы для определения функциональных свойств были вырезаны с помощью электроэрозионной резки в виде «соломки» размерами: $0,4-0,5 \times 0,6-0,85 \times 40-60$ мм. Определяли обратимую деформацию и ТИВФ. Все образцы были очищены от окисной пленки с помощью обычной шлифовки.

2.3 Измерение твердости

Измерения твердости по Виккерсу проводили при комнатной температуре на твердомере «LECOM 400-A» под нагрузкой 1Н с выдержкой вдавленного индентора 10 с. С целью проверки равномерности распределения деформации по высоте и ширине образца измерение проводили в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Для каждого из образцов производили по 5-10 измерений в каждом направлении, затем получали среднее значение твердости для каждого из направлений и для образца в целом.

2.4 Рентгенографическое исследование

Исследование фазового состава проводили на рентгеновских дифрактометрах «ULTIMA IV RIGAKU» и «ДРОН-3» в $Cu_{K\alpha}$ -излучении в интервале углов $2\theta = 35-47^\circ$ при комнатной температуре. Характерный участок рентгенограмм сплавов на основе Ti-Ni, по которому проводили анализ полученных результатов, представлен на рисунке 26.

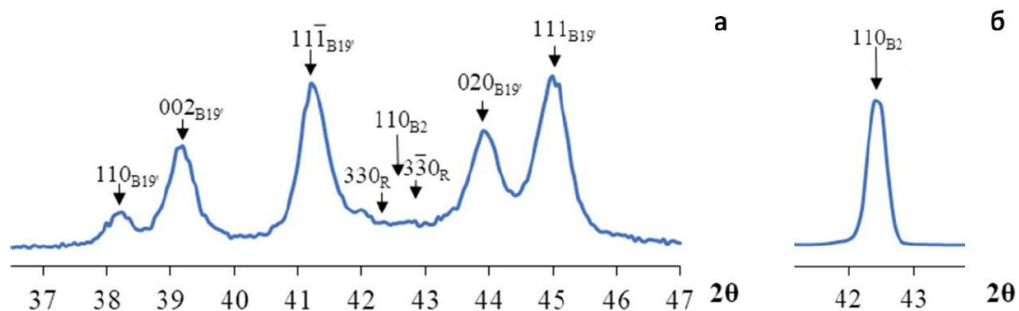


Рисунок 26 – Характерные участки рентгенограмм сплавов Ti-Ni: B19'-мартенсита и промежуточной R-фазы (а), B2-аустенита (б)

2.5 Электронномикроскопический анализ

Исследование тонкой структуры проводили на просвечивающем электронном микроскопе «JEM-2100». Ускоряющее напряжение составляло 200 кВ. Анализировали светлопольные и темнопольные изображения при увеличениях до $\times 100000$ и микродифракционные картины.

Размер структурных элементов (зерен/субзерен) определяли методом случайных секущих [121]. На фотографиях структуры проводили случайные секущие и измеряли длины всех отрезков d , на которые секущая разбивается при пересечении с границами структурных элементов (зерен и субзерен). Измерения проводились по фотографиям, снятым при одном увеличении. Для каждого режима обработки измеряли не менее 200 структурных элементов. Средний размер зерна определяли по формуле 5:

$$d_{\text{ср}} = \frac{\sum_i^{N_i} d_i}{N} \quad (10)$$

2.6 Калориметрический анализ

Калориметрическое исследование проводили на дифференциальном сканирующем калориметре «Mettler Toledo». Определение характеристических температур прямого ($T_H^R \cong T_S^R$ – начало, $T_K^R \cong T_f^R$ – конец, $T_R^p \cong T_R^p$ – пик, $M_H \cong M_S$ – начало, $M_K \cong M_f$ – конец, $M_n \cong M_p$ – пик) и обратного ($A_H \cong A_S$ – начало, $A_K \cong A_f$ – конец, $A_n \cong A_p$ – пик) МП проводили методом пересечения касательных, как показано на рисунке 27. Скорость изменения температуры составляла 10 °С/мин. Интервал температур от минус 100 до 140 °С.

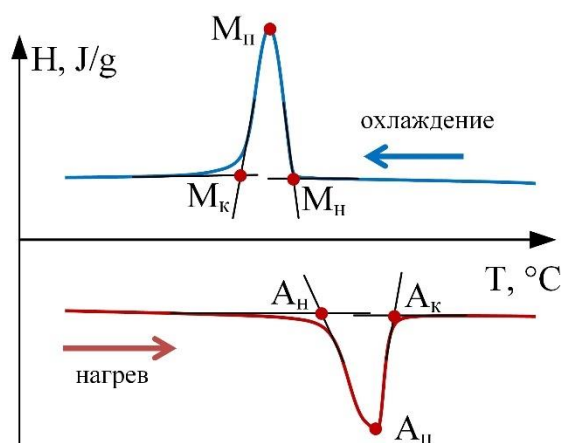


Рисунок 27 – Метод определения температур прямого и обратного МП на калориметрических кривых

2.7 Механические испытания при деформации растяжением

Растяжение образцов проводили на универсальной испытательной машине «Instron 3382» при комнатной температуре и скорости растяжения 2 и 4 мм/мин. По полученным диаграммам растяжения определяли основные механические свойства образцов, такие как: фазовый предел текучести (σ_{ϕ}), дислокационный предел текучести (σ_{τ}), предел прочности (σ_{ν}), относительное удлинение (δ). Так же были определены такие функциональные характеристики, как деформация на площадке текучести ($\epsilon_{пл}$), разница между фазовым и дислокационным пределами текучести ($\Delta\sigma$) (рисунок 28).

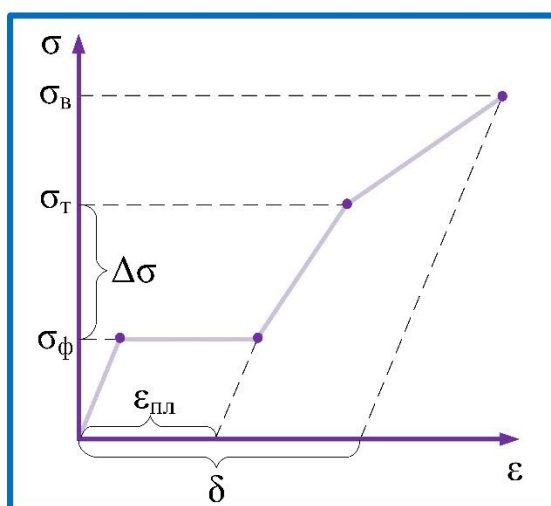


Рисунок 28 – Основные деформационные и силовые характеристики диаграммы растяжения СПФ Ti-Ni

2.8 Определение функциональных свойств

Определение ТИВФ с помощью термомеханического метода (ТММ) заключалось в том, что исходный образец в виде «соломки» деформировали изгибом со степенью 1-2 % при комнатной температуре, затем образец помещали в воду и при постепенном увеличении температуры воды регистрировали температуры начала и окончания восстановления формы, что соответствовало температурам начала (A_n) и окончания (A_k) обратного мартенситного превращения при соответствующей наведенной деформации.

Величину обратимой деформации и степень восстановления формы определяли с помощью ТММ при деформации на изгиб с использованием шаблонных дуг [122]. Схема проведения эксперимента представлена на рисунке 29.

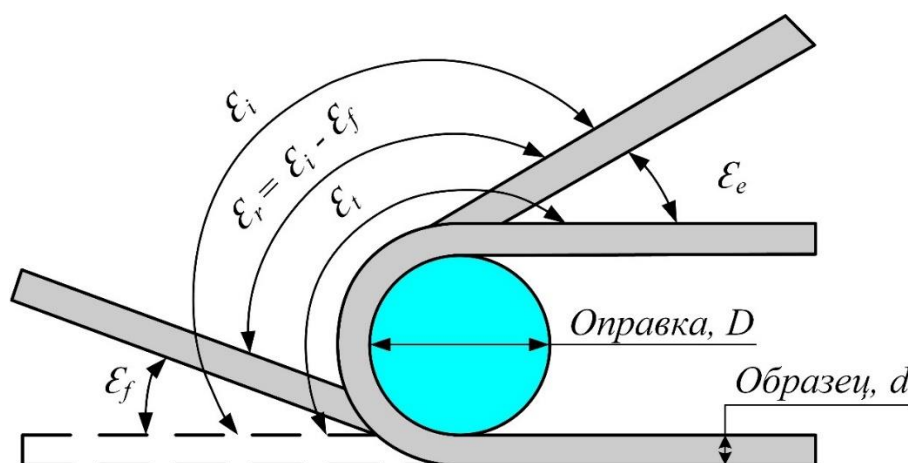


Рисунок 29 – Схема проведения эксперимента по определению обратимой деформации с помощью термомеханического метода при деформации на изгиб

Для определения максимальной полностью обратимой деформации $\varepsilon_{r,1}^{max}$ деформацию наводили изгибом прямолинейных образцов («соломки») вокруг оправок диаметром D , который варьировался для изменения величины наведенной деформации ε_i от 26 до 1 мм, что соответствовало величине полной наводимой деформации $\varepsilon_t = 2,0 - 14,5 \%$ и наведенной деформации $\varepsilon_i = 1,2 - 10,5 \%$. Параметры ЭПФ определяли исходя из соотношения: $\varepsilon = d/(D+d)$. Для определения диаметра дуги были изготовлены шаблоны с набором дуг разного диаметра. Полную наводимую деформацию определяли как $\varepsilon_t = d/(D+d)$. Затем, после снятия нагрузки и возврата упругой деформации определяли наведенную деформацию $\varepsilon_i = \varepsilon_t - \varepsilon_e$. Далее образцы нагревали для реализации ЭПФ и затем сравнением с эталонными дугами определяли остаточную деформацию ε_f . Максимальную величину обратимой деформации определяли как $\varepsilon_r = \varepsilon_i - \varepsilon_f$. Степень восстановления

формы (СВФ) определяли исходя из соотношения $СВФ = \varepsilon_r / \varepsilon_i$. В случае отсутствия остаточной пластической деформации (СВФ не менее 95 %) получали значение максимальной полностью обратимой деформации $\varepsilon_{r,1}^{max}$. Величину полной обратимой деформации, включающей сверхупругий возврат, определяли как $\varepsilon_{rt} = \varepsilon_r + \varepsilon_e$. Для практического использования наибольший интерес представляют эти две характеристики: максимальная полностью обратимая, $\varepsilon_{r,1}^{max}$ и полная обратимая деформации ε_{rt} .

Глава 3 Структура и функциональные свойства СПФ Ti-Ni после применения РКУП в квазинепрерывном режиме

3.1 Расчет деформационного разогрева в процессе проведения РКУП

Основанием для возможности исключения промежуточных отжигов и проведения РКУП в квазинепрерывном режиме является предположение о разогреве заготовки в результате сдвиговой деформации и поддержании за счет этого установленной в контейнере температуры. Расчет деформационного разогрева заготовки в процессе РКУП проводили по формулам 4-7, приведенным в первой главе настоящей работы (стр.30).

В ходе расчета варьировали следующие параметры: предел прочности материала (σ_b), коэффициент трения (m), скорость прессования (u). Изменение основных параметров прессования проводили для того, чтобы определить степень влияния каждого из них на величину деформационного разогрева. В качестве постоянных параметров расчета были приняты следующие значения физических свойств никелида титана: теплоемкость $C = 850 \text{ Дж/кг}\cdot^\circ$, плотность $\rho = 6450 \text{ кг/м}^3$; коэффициент теплопередачи между материалом и стенками контейнера $h = 131 \text{ Н/м}\cdot\text{с}\cdot^\circ$ [92]; а также геометрические параметры оснастки РКУП: угол пересечения каналов $\varphi = 2,094 \text{ рад}$ (120°), внутренний угол сопряжения каналов $\Psi = 0,44 \text{ рад}$ (25°), диаметр заготовки $d = 20 \text{ мм}$.

Результаты расчета деформационного разогрева заготовки в процессе РКУП в зависимости от величины варьируемых параметров представлены в таблице 5 .

Таблица 5 – Расчет деформационного разогрева при проведении РКУП

Варьируемый параметр	σ_b , МПа	m	u , мм/с	ΔT , $^\circ\text{C}$
Сила трения	800	0,1	1,5	89
	800	0,5	1,5	96
	800	1,0	1,5	104
Скорость прессования	800	0,1	15	90
	800	0,1	0,1	82
	800	0,1	0,01	46
Предел прочности материала	500	0,1	1,5	56
	1500	0,1	1,5	167
	2000	0,1	1,5	223

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод о том, что коэффициент трения слабо влияет на деформационный разогрев заготовки в процессе РКУП. Определяющее влияние на деформационный разогрев заготовки в процессе РКУП

оказывают скорость деформации и предел прочности материала. Уровень деформационного разогрева в результате РКУП составляет в среднем около 100 °С. В связи с этим, было сделано предположение, о возможности и целесообразности проведения РКУП в квазинепрерывном режиме, который в отличие от традиционного исключает длительные промежуточные отжиги, приводящие к значительному статическому разупрочнению и возможному повышению фактической температуры прессования выше заявленной температуры деформации за счет наложения деформационного разогрева. В свою очередь, деформационный разогрев заготовки в процессе проведения РКУП в квазинепрерывном режиме позволяет компенсировать потери температуры, что, предположительно, должно обеспечивать близость температуры прессования к исходной в каждом новом цикле (проходе) РКУП. Таким образом, проведение РКУП в квазинепрерывном режиме позволит исключить статическое разупрочнение и снизить влияние динамического разупрочнения при прессовании, поскольку деформационный разогрев заготовки не будет накладываться на повышение температуры заготовки в результате дополнительных промежуточных нагревов.

3.2 Особенности проведения РКУП в квазинепрерывном режиме

Для исследования возможности уменьшения температуры деформации и увеличения количества проходов на первом этапе работы с целью уменьшения сопротивления деформации РКУП проводили с максимальным углом пересечения каналов 120° с последующим уменьшением угла до 110°.

Эксперимент по накоплению максимального количества проходов при проведении РКУП в традиционном режиме при температуре 450 °С с углом пересечения каналов 120° показал, что за счет промежуточных отжигов при температуре деформации в течение 15-30 минут, можно увеличить количество проходов РКУП до 20 без разрушения заготовки или появления видимых трещин.

РКУП в квазинепрерывном режиме с углом пересечения каналов 120° на первом этапе проводили при температуре 400 °С. В ходе проведения эксперимента для ряда образцов проводили хронометраж всех осуществляемых операций. При этом фиксировали следующие параметры: время проведения каждой из операций в процессе прессования, максимальное давление в гидросистеме пресса и температуру поверхности образца после каждого из проходов на выходе образца из канала и на входе образца в контейнер. Время измеряли с помощью секундомера. Скорость прессования определяли из соотношения хода траверсы и времени прессования. Температуру поверхности образца измеряли с помощью

оптического пирометра. Температуру в контейнере отслеживали с помощью термопары. Результаты определения данных параметров представлены на примере двух образцов, подвергнутых РКУП в квазинепрерывном режиме за 5 проходов (таблица 6).

Таблица 6 – Температурно-деформационные параметры проведения РКУП в квазинепрерывном режиме за 5 проходов двух образцов СПФ ТН-1

Операция	Температура печи/контейнера по встроенным термопарам, °С	Температура образца по пирометру: выход/вход, °С	Длительность операции, с	Максимальное давление в гидросистеме, МПа
Образец №1				
Нагрев в печи	400	-	2400	-
Перенос образца от печи к прессу	-	400	25	-
1-й проход	400	-	64	7,85
Пауза перед 2-м проходом	-	267/256	85	-
2-й проход	400	-	73	7,36
Пауза перед 3-м проходом	-	243/-	66	-
3-й проход	400	-	64	7,65
Пауза перед 4-м проходом	-	318/212	38	-
4-й проход	400	-	77	7,85
Пауза перед 5-м проходом	-	304/273	19	-
5-й проход	400	307/-	96	7,36
Образец № 2				
Нагрев в камерной печи	400	-	1800	-
Перенос образца от печи к прессу	-	400	58	-
1-й проход	400	-	88	8,83
Пауза перед 2-м проходом	-	280/208	12	-
2-й проход	400	-	79	8,04
Пауза перед 3-м проходом	-	301/280	44	-
3-й проход	400	-	63	7,65
Пауза перед 4-м проходом	-	340/332	43	-
4-й проход	400	-	86	7,55
Пауза перед 5-м проходом	-	294/285	33	-
5-й проход	400	-/-	101	7,94

Исходя из полученных данных среднее время проведения прессования за 5 проходов составило 10 минут. Снижение температуры поверхности образца после каждого прохода происходит в среднем на 100 °С, т.е. в среднем до 300 °С. Среднее время паузы после каждого прохода составляет 42 с, а среднее время проведения одного прохода – 79 с. Среднее давление в гидросистеме пресса при проведении РКУП составило 78 бар (7,8 МПа). Скорость прессования, рассчитанная исходя из хода траверсы и времени прессования, составила 1,5 мм/с. Общий вид заготовки после проведения прессования представлен на рисунке 30.



Рисунок 30 – Общий вид заготовки СПФ ТН-1 после квазинепрерывного РКУП при 400 °С за 5 проходов

В ходе проведения РКУП в квазинепрерывном режиме при данных параметрах прессования с целью изучения эволюции структуры варьировали количество проходов. Максимальное количество проходов РКУП в квазинепрерывном режиме с углом пересечения каналов 120° при температуре 400 °С без образования трещин или разрушения составило $n = 7$.

Исходя из данных литературного обзора, нанокристаллическая зеренно/субзеренная структура с размером структурных элементов 85 ± 10 нм была получена в модельных объемных образцах эквиатомного СПФ Ti-Ni после деформации на модуле многоосевой деформации *MaxStrain* при понижении температуры деформации до 330 °С и накопленной истинной деформацией $\epsilon = 9,5$ [83]. Поэтому на втором этапе проведения РКУП в квазинепрерывном режиме с углом пересечения каналов 120° в работе с целью дополнительного измельчения структуры была предпринята попытка понижения температуры деформации до 350 °С. При этой температуре удалось провести 2 прохода в

квазинепрерывном режиме, после чего произошло разрушение образца на две части на третьем проходе. Далее была предпринята попытка повышения температуры проведения квазинепрерывного РКУП до 380 °С. Однако при данной температуре удалось провести только три прохода в квазинепрерывном режиме, после чего образец также разрушился на две части, но уже на четвертом проходе. Фотографии образцов после РКУП приведены на рисунке 31.



Рисунок 31 – Фотографии образцов СПФ ТН-1 после проведения РКУП с углом пересечения каналов 120°: РКУП₂₃₅₀ (а) и РКУП₃₈₀ (б)

Таким образом, была определена благоприятная температура для проведения РКУП в квазинепрерывном режиме с углом пересечения каналов 120°: она составляет 400 °С и позволяет провести 7 проходов без разрушения, обеспечивая истинную накопленную степень деформации $\epsilon = 4,7$.

На следующем этапе работы для дополнительного исследования совокупного влияния геометрии каналов, температуры и степени деформации на эволюцию структуры при проведении РКУП в квазинепрерывном режиме, была проведена серия экспериментов по применению РКУП с углом пересечения каналов 110° и различной температурой деформации.

Опробование РКУП в квазинепрерывном режиме с углом пересечения каналов 110° было проведено при температуре 450 °С. Удалось осуществить 7 проходов без разрушения

заготовки. Восьмой проход не проводили в связи с большой вероятностью разрушения заготовки из-за появления характерных дефектов на конце образца, а также значительного увеличения показаний давления в гидросистеме пресса. Понижение температуры деформации до 400 °С привело к появлению трещины уже на 3 проходе. При 350 °С удалось осуществить только 2 прохода (рисунок 32), также из-за большого риска разрушения заготовки на следующем проходе.

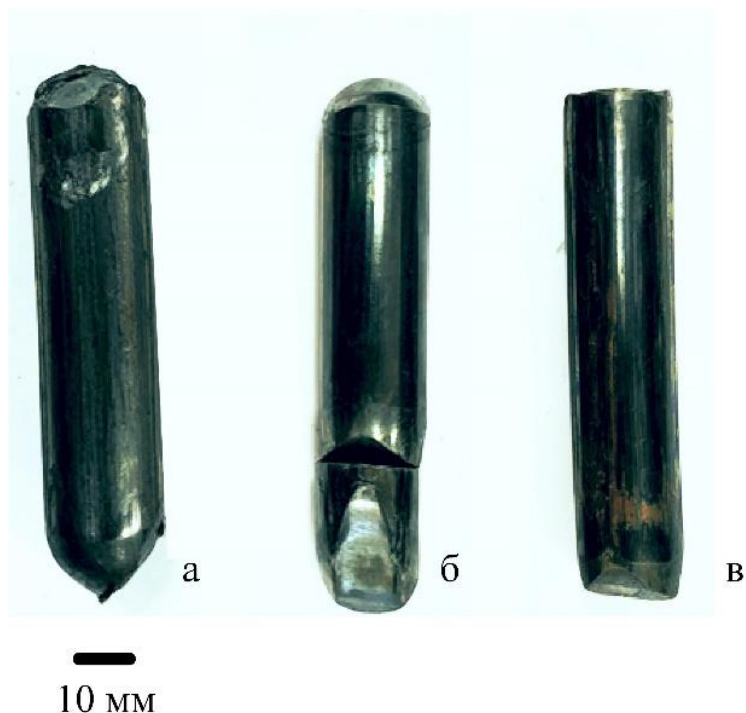


Рисунок 32 – Фотографии образцов СПФ ТН-1 после проведения РКУП с углом пересечения каналов 110°: РКУП7₄₅₀(а), РКУП3₄₀₀(б), РКУП2₃₅₀(в)

Таким образом, при уменьшении угла пересечения каналов до 110° РКУП в квазинепрерывном режиме, с точки зрения получения бездефектной заготовки, целесообразно проводить при температуре выше 400 °С, а именно при 450 °С.

3.3 Структурные исследования

3.3.1 Рентгенографический анализ

Результаты исследования изменения фазового состава после РКУП с $\varphi = 120^\circ$ и $\varphi = 110^\circ$ по разным режимам и контрольной обработки (КО) представлены в виде рентгенограмм на рисунках 33-36.

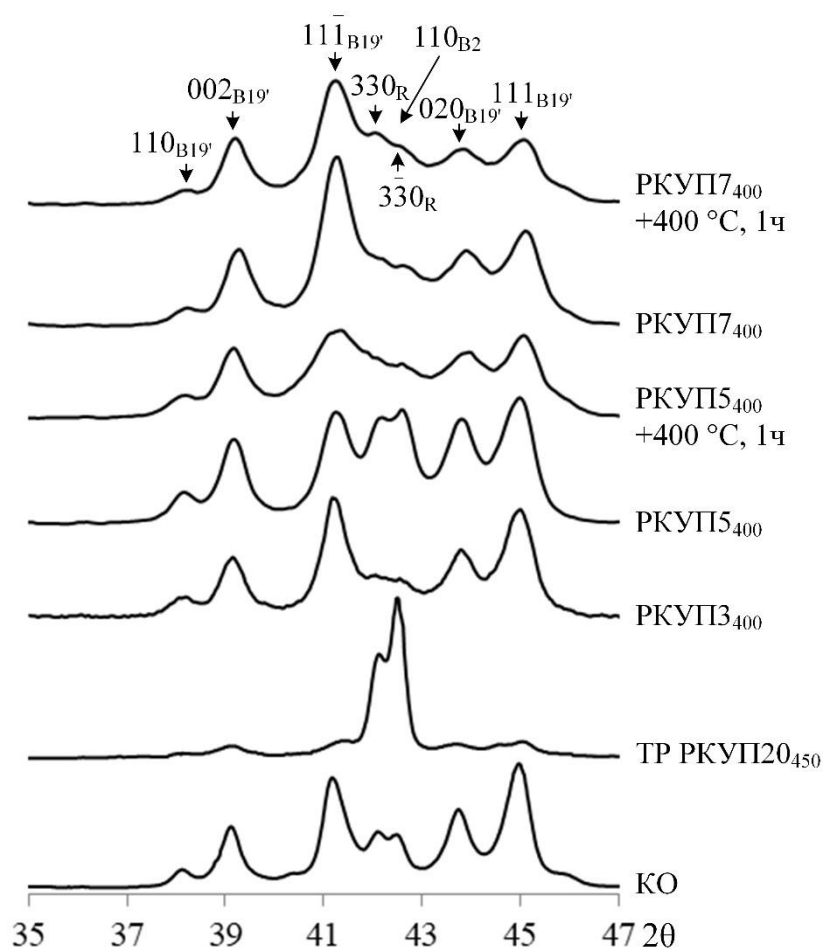


Рисунок 33 – Рентгенограммы, характеризующие фазовый состав СПФ Ti-Ni при комнатной температуре после КО и РКУП с $\varphi = 120^\circ$ при температуре 400°C в зависимости от количества проходов

При комнатной температуре после КО основная фаза – B19'-мартенсит, присутствует также ромбоэдрическая (точнее, тригональная) R-фаза и B2-аустенит в количестве не более 10 %. Это свидетельствует о том, что сплав не точно эквиатомный, а немного заниженный, что соответствует исходным данным. РКУП приводит к уменьшению количества B19'-мартенсита и увеличению количества R-фазы по сравнению с КО. Это обусловлено увеличением дефектности решетки с ростом числа проходов, и как следствие этого стимулированием B2→R превращения полями напряжений от дислокационной субструктуры [2, 103] и понижением температурного интервала прямого мартенситного превращения R→B19' [2, 45, 103]. После кратковременных обработок КН РКУП3, РКУП5, РКУП7 этот эффект еще не проявляется – профили рентгенограмм мало отличаются от профиля в состоянии КО. После РКУП5 количество R-фазы больше, чем

после других режимов РКУП, что может быть связано с некоторой неоднородностью сплава по химическому составу.

Интегральную оценку дефектности кристаллической решетки может дать ширина рентгеновской линии. В нашем случае такая оценка может быть приблизительной, поскольку отдельные линии В2-аустенита не визуализируются, дублет (330) – (3 $\bar{3}$ 0) R-фазы недостаточно разделен, а большинство линий В19'-мартенсита сильно перекрываются. Однако само это перекрытие линий свидетельствует о большом их уширении, обусловленном наследованием мартенситом дефектов решетки (дислокаций) из В2-аустенита, поскольку после обычной закалки от 700-800 °С все линии моноклинного В19'-мартенсита визуально разделяются гораздо лучше. Ширина линии (002) такого закаленного В19'-мартенсита составляет $B_{002} = 0,32 \pm 0,03 \text{ } 2\theta^\circ$ [2]. Оценка ширины этой наиболее свободной от наложения линии после РКУП по разным режимам, как показано в таблице 7, дает существенно большую величину. Увеличение среднего значения ширины линии B_{002} с увеличением числа проходов при РКУП может свидетельствовать о возрастании концентрации дефектов решетки. Отжиг при 400 °С, 1 ч после КН РКУП5 и РКУП7 не привел к значительному уменьшению ширины линии B_{002} (таблица 7, рисунок 33).

Таблица 7 – Ширина рентгеновской линии (002) В19'-мартенсита после разных обработок

Обработка	$B_{002}, 2\theta$
КО	$0,32 \pm 0,03$
ТР РКУП20 ₄₅₀	$0,44 \pm 0,04$
КН РКУП3 ₄₀₀	$0,50 \pm 0,05$
КН РКУП5 ₄₀₀	$0,53 \pm 0,05$
КН РКУП7 ₄₀₀	$0,55 \pm 0,05$

Изменение фазового состава после РКУП с $\varphi = 120^\circ$ при пониженной до 350 и 380 °С температуре деформации представлено на рисунке 34.

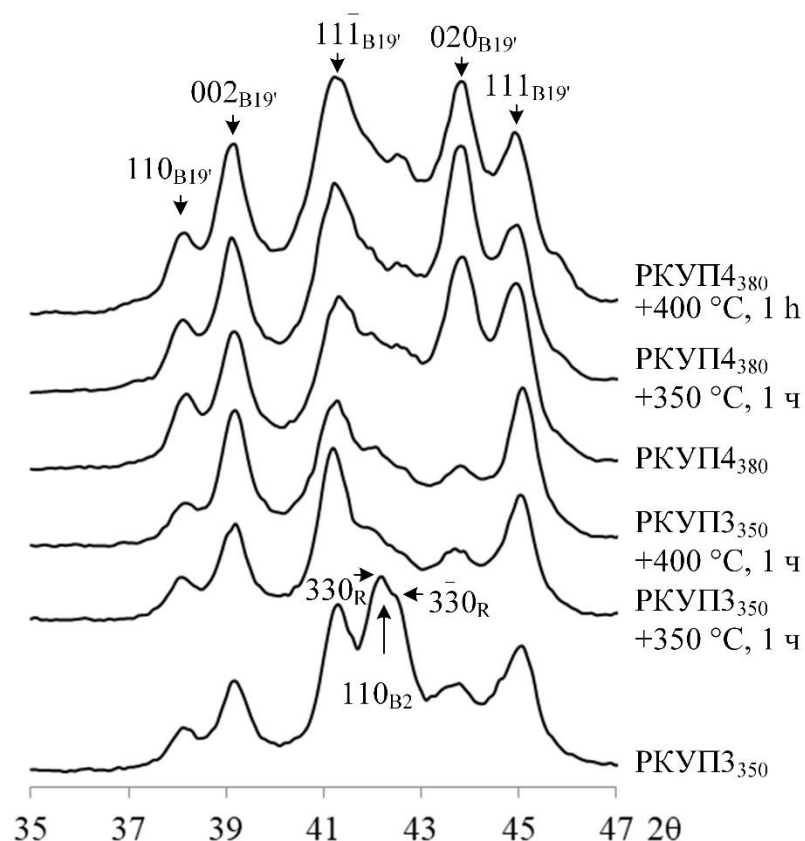


Рисунок 34 – Рентгенограммы, характеризующие фазовый состав СПФ Ti-Ni при комнатной температуре после КН РКУП с $\varphi = 120^\circ$ при 350 и 380 °C и ПДО при 350 и 400 °C, 1 ч

После КН РКУП с $\varphi = 120^\circ$ как при 350, так и 380 °C, наблюдаются рентгеновские линии B19'-мартенсита и R-фазы. Можно предположить и существование остаточного B2-аустенита, но его линия $\{110\}_{B2}$ не идентифицируется четко из-за наложения линий $\{330\}_R$ и $\{\bar{3}30\}_R$ промежуточной R-фазы. ПДО приводит к увеличению количества B19'-мартенсита. Также следует отметить, что после РКУП при 350 °C количество R-фазы значительно больше, чем после РКУП при 380 °C.

Результаты исследования фазового состава сплава после КН РКУП с $\varphi = 110^\circ$ при температурах деформации 450, 400 и 350 °C представлены на рисунке 35.

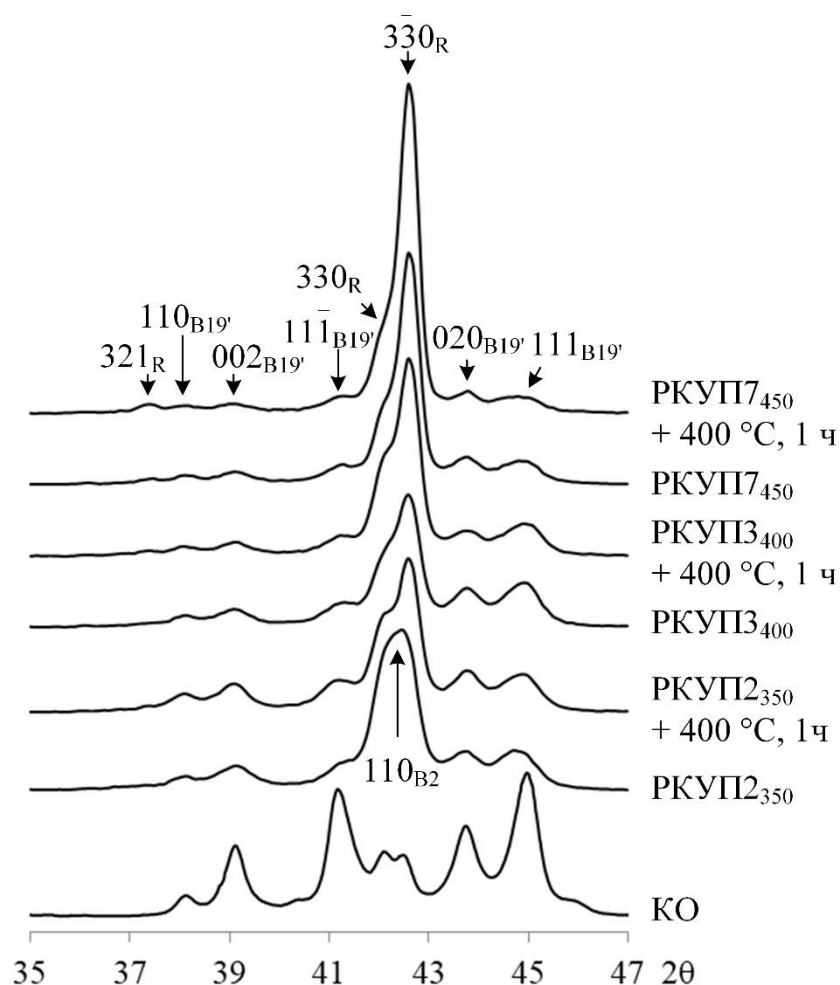


Рисунок 35 – Рентгенограммы, характеризующие фазовый состав СПФ Ti-Ni при комнатной температуре после КН РКУП с $\phi = 110^\circ$ при 450, 400 и 350 °C и ПДО при 400 °C, 1 ч

При комнатной температуре, так же как и на рисунках 33 и 34, присутствуют линии B19'-мартенсита, ромбоэдрической R-фазы и, возможно, B2-аустенита, но в отличие от КН РКУП с $\phi = 120^\circ$ в этом случае при комнатной температуре количество R-фазы больше, чем B19'-мартенсита. Это связано с ростом деформационного наклепа и повышением температур B2 $\rightarrow$ R превращения при понижении температур R $\rightarrow$ B19' превращения в условиях более жесткой схемы деформации. С увеличением количества проходов относительная интенсивность линий R-фазы также увеличивается. Следует отметить, что после КН РКУП при 350 °C более широкий нерасщепленный пик R-фазы свидетельствует о меньшей степени ромбоэдричности (величины расщепления дублета $(330) - (3\bar{3}0)$, пропорциональной углу α при вершине элементарной ромбоэдрической ячейки) R-фазы, чем после других рассмотренных режимов, что, в свою очередь, свидетельствует о понижении температурного интервала прямого мартенситного превращения B2 $\rightarrow$ R из-за чрезмерного деформационного наклепа.

Оценка ширины мартенситных линий после охлаждения до комнатной температуры в большинстве случаев невозможна из-за их слабой интенсивности. Поэтому для сравнения дефектности решетки после КН РКУП при 110 и 120° были получены рентгенограммы образцов, которые с целью максимального увеличения количества мартенсита при комнатной температуре охлаждали в жидком азоте и затем отогревали до комнатной температуры. Полученные рентгенограммы приведены на рисунке 36. Результаты измерения ширины рентгеновской линии $(111)_{B19'}$ приведены в таблице 8.

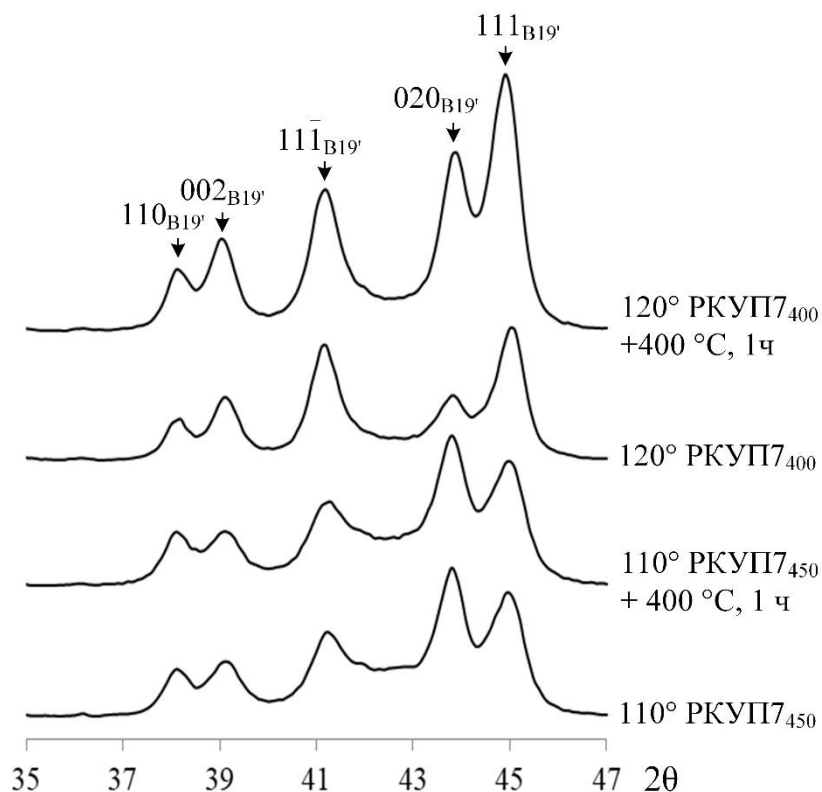


Рисунок 36 – Рентгенограммы, характеризующие фазовый состав СПФ Ti-Ni после РКУП7 с $\varphi = 110^\circ$ и 120° при 450, 400 °C соответственно и ПДО при 400 °C, 1 ч, после стабилизации мартенситного состояния в образцах при комнатной температуре

Таблица 8 – Ширина рентгеновской линии $(111)_{B19'}$ -мартенсита после КН РКУП с углом пересечения каналов 110 и 120°

Обработка	Угол пересечения каналов $\varphi, ^\circ$	$B_{111}, ^\circ 2\theta$
КО	-	$0,52 \pm 0,03$
КН РКУП7 ₄₅₀	110	$0,98 \pm 0,05$
КН РКУП7 ₄₅₀ + 400 °C, 1 ч	110	$0,95 \pm 0,05$
КН РКУП7 ₄₀₀	120	$0,8 \pm 0,05$
КН РКУП7 ₄₀₀ + 400 °C, 1 ч	120	$0,78 \pm 0,05$

Исходя из представленных результатов можно сделать вывод о том, что несмотря на повышение температуры деформации на 50 °С, степень дефектности решетки после КН РКУП₇₄₅₀ с углом пресечения каналов 110° выше, чем после КН РКУП₇₄₀₀ с углом пресечения каналов 120°. Уменьшение угла пресечения каналов со 120 до 110° и связанное с этим увеличение накопленной за один проход истинной деформации с $e = 0,67$ до $e = 0,81$ приводит к росту дефектности решетки, что обеспечивает благоприятную возможность проводить КН РКУП при повышенной с 400 до 450 °С температуре деформации.

Анализ угловых координат пиков рентгеновских линий после всех исследуемых режимов ТМО показал, что отклонения от значений положения пиков после КО составляет не более 0,2°. Это означает, что существенного изменения кристаллографического ресурса обратимой деформации при изменении степени накопленной деформации или температуры проведения РКУП не происходит. Угловые координаты положения пиков рентгеновских линий после исследуемых режимов РКУП приведены в приложении А в таблице А1.

3.3.2 Просвечивающая электронная микроскопия

Результаты электронномикроскопического исследования при комнатной температуре выявляют сложную структуру, сформированную после различных режимов РКУП, и РКУП в сочетании с ПДО. Анализ светлопольных и темнопольных изображений совместно с дифракционными картинками показывает, что на фоне развитой дислокационной субструктуры с плотностью свободных дислокаций оценочно до 10^{11} см^{-2} присутствуют три основные фазы: В19'- и R-мартенситы, а также В2-аустенит. Структурные элементы – зерна и субзерна преимущественно субмикронного размера – не вполне равноосны. На темнопольных изображениях в сильных рефлексах первого дифракционного кольца наблюдаются как группировки близко ориентированных граничащих друг с другом структурных элементов (субзерен), так и отдельные светлые элементы – зерна с высокоугловой разориентировкой. Статистический анализ структурных элементов для определения их среднего размера проводили по светлопольным изображениям, на которых границы зерен и субзерен визуализируются вполне четко в отличие от темнопольных изображений, где не все границы субзерен различимы. При этом определяли средний размер структурных элементов без различия границ и субграниц (рисунок 37).

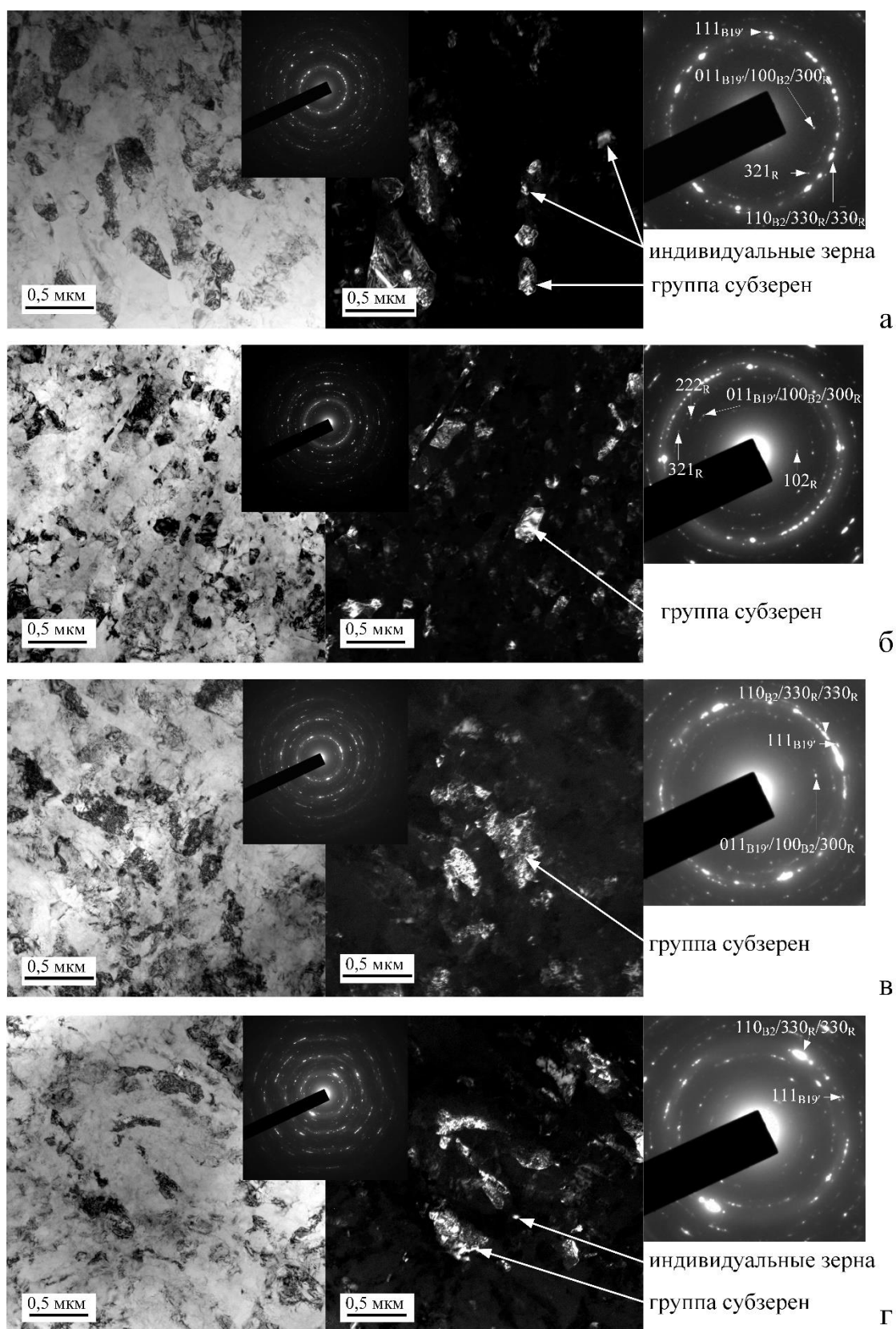


Рисунок 37 – Структура СПФ Ti-Ni после, различных режимов РКУП с $\phi = 120^\circ$: ТР РКУП20 (а), КН РКУП3 (б), КН РКУП7 (в), КН РКУП7 + ПДО 400 °С, 1 ч (г). Просвечивающая электронная микроскопия: слева светлопольные, справа темнопольные изображения, в центре дифракционные картины

После деформации по разным режимам РКУП на дифракционных картинах наблюдаются как дискретные, так и непрерывные дуговые рефлексы. Азимутальное размытие рефлексов показывает, что разориентировка кристаллической решетки в этих областях достигает нескольких градусов. Присутствуют и отдельные точечные рефлексы от индивидуальных зерен. Такие дифракционные картины характерны для областей со смешанной нанокристаллической структурой: полигонизованной (наносубзеренной) и нанозеренной структурой [103, 123-126].

Исследование структурного состояния после проведения ТР РКУП20 показало, что разброс размеров структурных элементов колеблется от 50 до 300 нм. Среднестатистический размер зерен/субзерен составляет (171 ± 10) нм, что хорошо согласуется с результатами, полученными после проведения РКУП в традиционном режиме [13].

Понижение температуры деформации до 400 °С и исключение подогревов между проходами приводит к измельчению структурных элементов. Так, после КН РКУП3₄₀₀ была получена смешанная структура с большим количеством зерен/субзерен размером менее 100 нм. Средний размер структурных элементов составил (115 ± 5) нм, т.е. приблизился «сверху» к нанометровому диапазону. С увеличением числа квазинепрерывных проходов до 7 средний размер структурных элементов уменьшился до (103 ± 5) нм и достиг границы нанометрового и субмикрометрового диапазонов, чего не удавалось достичь при проведении РКУП в традиционном режиме [13]. При этом высокая плотность свободных дислокаций внутри структурных элементов сохраняется. Отжиг после КН РКУП7₄₀₀ при температуре деформации (400 °С, 1 ч) визуально приводит к снижению плотности дислокаций внутри зерен/субзерен.

Таким образом, наиболее мелкозернистая структура – смешанная наноструктура В2-аустенита – была получена в результате деформации по режиму КН РКУП7₄₀₀. В то же время размер структурных элементов этой наноструктуры несколько превышает оптимальный (40-80 нм, согласно [12]) с точки зрения статических функциональных свойств СПФ Ti-Ni, однако является более благоприятным с точки зрения динамических (усталостных) функциональных свойств, согласно [127].

Подробное электронномикроскопическое исследование формирующегося структурно-фазового состояния сплава было также проведено после деформации по схеме КН РКУП с углом пересечения каналов 110° при температурах 350, 400 и 450 °С. В результате были получены, качественно и количественно проанализированы светлопольные изображения структуры сплава и соответствующие им темнопольные

изображения и картины электронной микродифракции, характерные примеры которых представлены на рисунках 38-40.

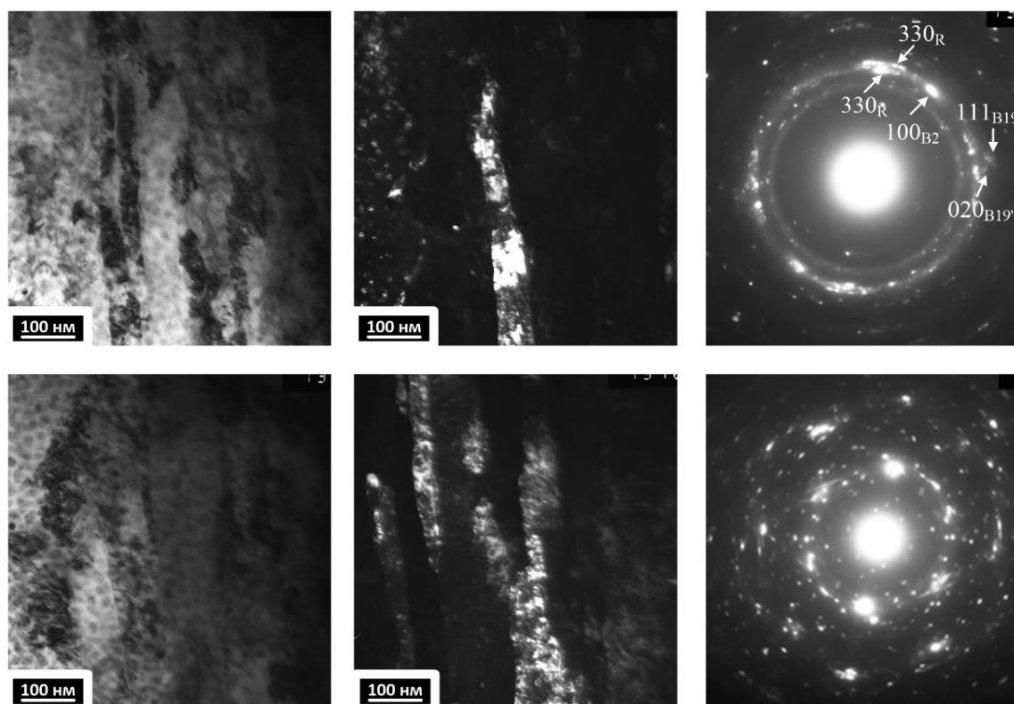


Рисунок 38 – Характерная структура СПФ Ti-Ni после КН РКУП2 при 350 °С. Слева направо: светлопольные изображения, темнопольные изображения и дифракционные картины

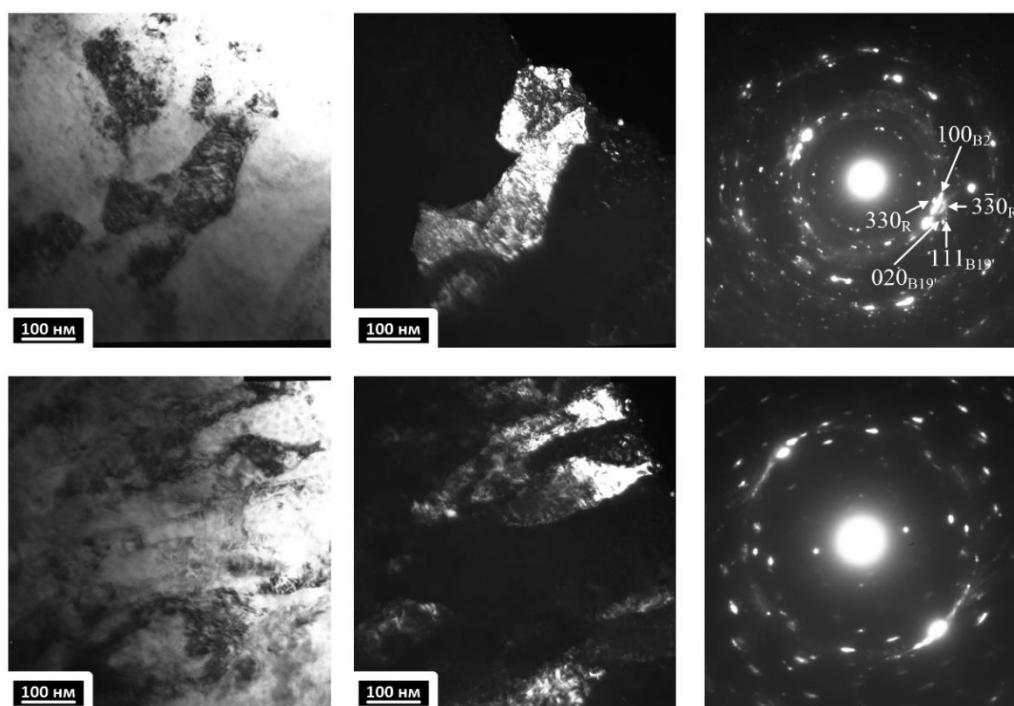


Рисунок 39 – Характерная структура СПФ Ti-Ni после КН РКУП3 при 400 °С. Слева направо: светлопольные изображения, темнопольные изображения и дифракционные картины

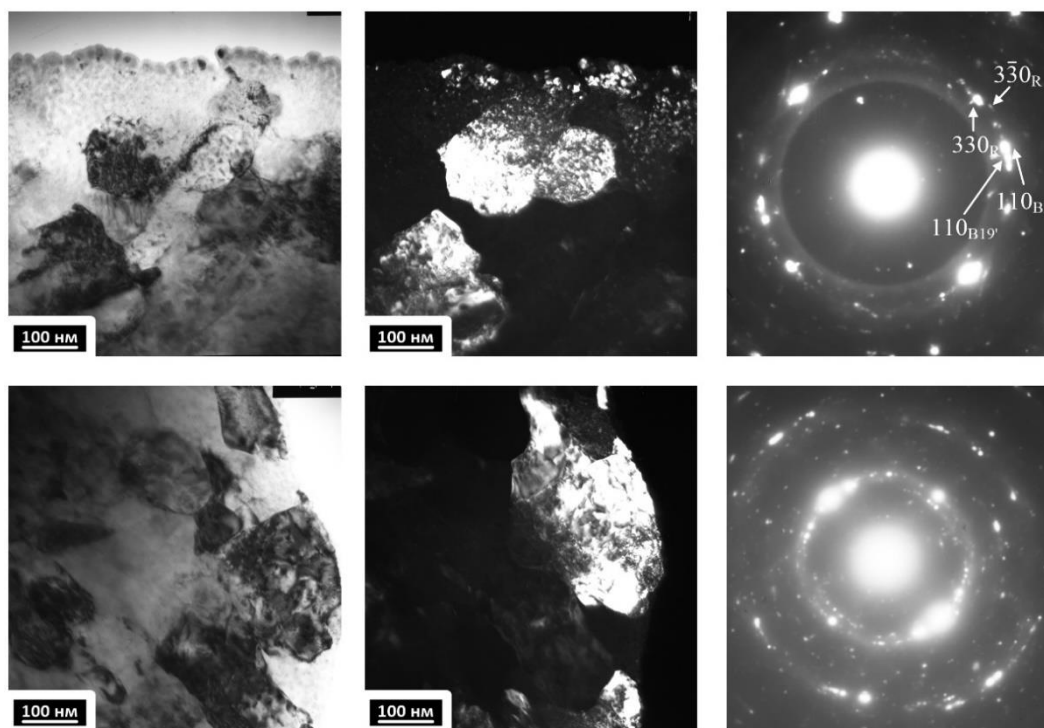


Рисунок 40 – Характерная структура СПФ Ti-Ni после КН РКУП7 при 450 °С. Слева направо: светлопольные изображения, темнопольные изображения и дифракционные картины

На рисунках 38 (а) и 38 (б) показана структура сплава, формирующаяся в результате квазинепрерывного РКУП с углом пересечения каналов 110° при температуре 350 °С за два прохода, чему соответствует накопленная истинная деформация $\epsilon = 1,6$. Такое ограничение числа проходов обусловлено появлением явных признаков возникновения очагов разрушения (поверхностных трещин) и большой вероятности разрушения заготовки в следующем проходе. Анализ светлопольных и темнопольных изображений выявляет вытянутые в направлении, перпендикулярном оси образца, деформационные полосы, состоящие из равноосных и эллипсовидных структурных элементов; длинная ось последних также ориентирована в направлении, перпендикулярном оси образца. Судя по темнопольным изображениям, деформационные полосы имеют знакопеременную (чередующуюся) кристаллографическую разориентировку, как мало-, так и высокоугловую, и содержат развитую дислокационную субструктуру с очень высокой плотностью свободных (не связанных в границы и субграницы) дислокаций (не менее 10^{11} см^{-2}). Размер элементов структуры после деформации методом РКУП с углом пересечения каналов 110° при температуре 350 °С за два прохода не превышает 100 нм. Анализ темнопольных изображений показывает, что эти структурные элементы представляют собой субзерна (имеющие малоугловую разориентировку) и зерна (имеющие

высокоугловую разориентировку). Анализ дифракционных картин выявляет присутствие всех трёх основных фаз в образце после данной обработки: В2-аустенит и В19'-, R-мартенситы. Их характерные рефлексы проиндексированы и указаны на дифракционной картине (рисунок 38, а). Важно отметить идентификацию В2-фазы на электронограмме. Дело в том, что на рентгенограмме она надежно не идентифицируется вследствие наложения рентгеновских линий R-фазы на линии В2-фазы. На электронограмме же рефлексы этих фаз сдвинуты относительно друг друга азимутально и надежно идентифицируются несмотря на малое по сравнению с рентгенограммой разрешение. Микродифракционные картины имеют кольцообразный вид, характерный для формирования нанокристаллических структур. Взаимное расположение отдельных рефлексов или групп рефлексов одного кольца электронограммы свидетельствует о наличии как малоугловых, так и высокоугловых разориентировок, тем самым подтверждая вывод, сделанный на основании анализа темнопольных изображений.

Увеличение температуры деформации до 400 °С уменьшает сопротивление деформации и позволяет повысить степень накопленной деформации до $e = 2,4$ за счет добавления еще одного прохода КН РКУП с углом пересечения каналов 110°. Анализ соответствующих электронномикроскопических изображений на рисунке 39 показывает, что размер элементов структуры при этом заметно подрастает и лежит в диапазоне от 50 до 150 нм. Вытянутость зерен/субзерен сохраняется, но она менее выражена, чем после деформации при 350 °С. Фазовый состав (В2-аустенит и В19'-, R-мартенситы) стабилен. Плотность свободных дислокаций остается высокой. Кольцевидность электронограммы ослабевает вследствие уменьшения азимутального размытия рефлексов фаз, что указывает на уменьшение локального искажения их решетки вследствие некоторого уменьшения ее дефектности.

Дальнейшее повышение температуры до 450 °С приводит к повышению деформируемости сплава: семь проходов КН РКУП с углом пересечения каналов 110° ($e = 5,7$) не приводят к разрушению образца. Данный режим РКУП приводит к дополнительному росту размера элементов структуры, который теперь находится в диапазоне от 100 до 200 нм, и некоторому снижению плотности дислокаций, т.е. к общему снижению дефектности решётки по сравнению с предыдущими обработками (рисунок 40). Наблюдается переход от в основном вытянутой зёрненной структуры к преимущественно равноосной. При этом на электронограммах идентифицируются рефлексы всех трех основных фаз: В2-аустенита и В19'-, R-мартенситов.

Таким образом, электронномикроскопическое исследование показало, что в пределах изученных температурно-деформационных условий квазинепрерывного РКУП с

углом пересечения каналов 110° определяющим фактором, оказывающим влияние на морфологию, средний размер элементов структуры и степень ее дефектности, является температура деформации. Выявлены следующие закономерности ее влияния на структуру околоэквиатомного сплава Ti-Ni: с повышением температуры квазинепрерывного РКУП с углом пересечения каналов 110° с 350 до 450°C происходит переход формы структурных элементов (зерен и субзерен) от вытянутой к равноосной, средний размер структурных элементов увеличивается, находясь в диапазоне от 100 до 200 нм, плотность свободных дислокаций уменьшается, оставаясь в пределах одного порядка.

3.4 Исследование механических свойств

3.4.1 Результаты измерения твердости

Результаты измерения твердости после исследуемых в работе режимов РКУП с углами пересечения каналов 120° и 110° и ПДО при 400°C , 1 ч представлены на рисунке 41.

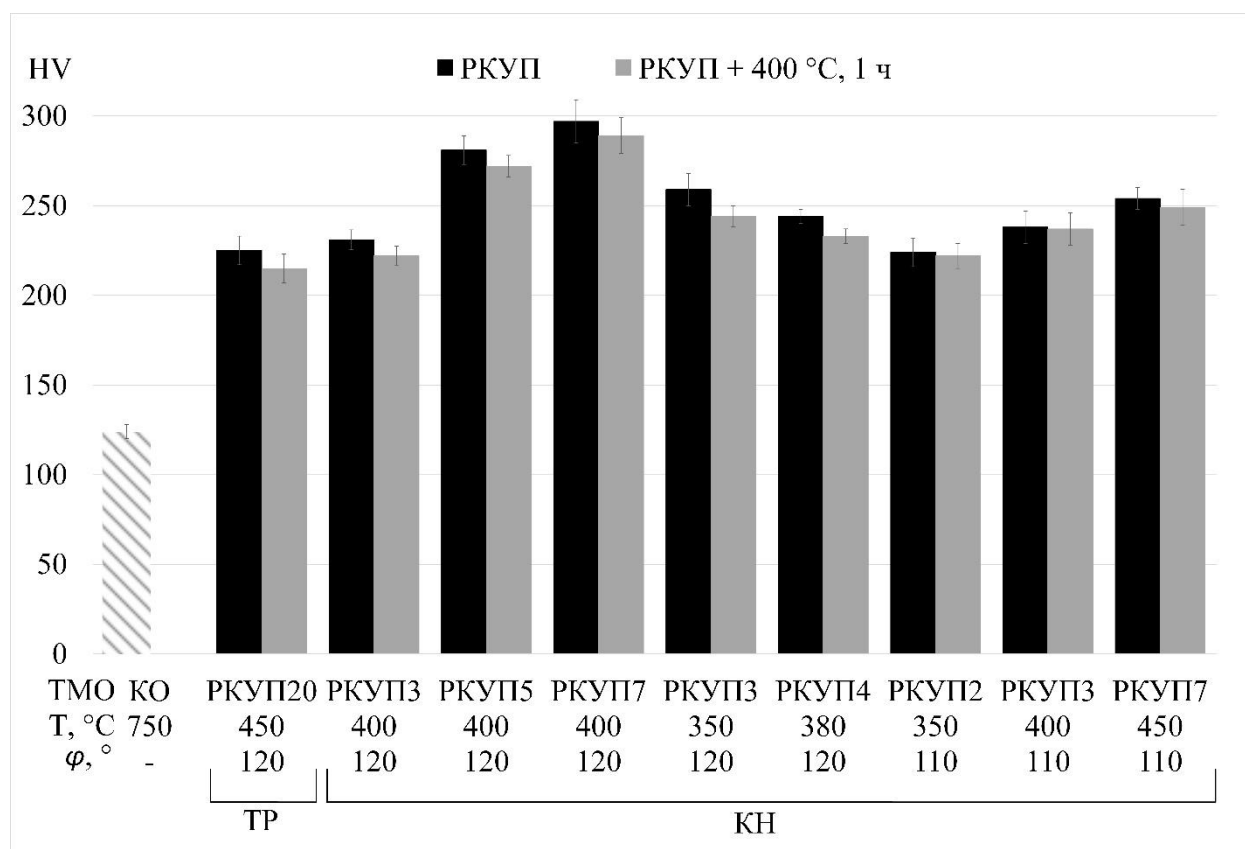


Рисунок 41 – Значения твердости образцов СПФ Ti-Ni после различных режимов РКУП

После КН РКУП ($\phi = 120^\circ$) при 400°C с увеличением числа проходов от 3 до 7 наблюдается увеличение твердости на 67 ед. HV (с 230 до 297 ед. HV), при этом основной прирост твердости ~ 50 HV наблюдается после 5 проходов. Значения твердости после КН РКУП за 3 и 4 прохода при пониженной до 350 и 380°C температурах деформации оказались ниже, чем после КН РКУП при 400°C за большее количество проходов. ПДО при температуре деформации не приводят к существенному (более 10 ед. HV) уменьшению уровня твердости после используемых обработок, что говорит о термической стабильности получаемой структуры.

После КН РКУП ($\phi = 110^\circ$) наибольшее значение твердости (254 ед. HV) было получено после КН РКУП за 7 проходов при 450°C . При этом данное значение оказалось заметно ниже (на 43 ед. HV) по сравнению с РКУП за 7 проходов с углом пересечения каналов 120° при 400°C . Это свидетельствует о большем влиянии температуры деформации по сравнению с накопленной степенью деформации на конечный уровень твердости заготовки после КН РКУП. Кроме того, более низкие значения твердости при КН РКУП ($\phi = 110^\circ$) могут быть связаны с изменением фазового состава при комнатной температуре. Измерения в состоянии R-фазы вблизи от температуры M_n выявляют уменьшение твердости вследствие увеличения вклада механизма пластичности, наведенного $R \rightarrow B19'$ превращением, в общий процесс деформации. ПДО при температуре деформации не приводят к существенному (более 10 ед. HV) уменьшению уровня твердости после используемых обработок. Таким образом, после применения РКУП по всем исследуемым режимам происходит заметное увеличение твердости образцов СПФ Ti-Ni по сравнению с КО.

3.4.2 Результаты испытаний на растяжение

Типичные диаграммы деформации после исследованных в работе режимов КН РКУП с $\phi = 120^\circ$ и 110° представлены на рисунках 42 и 43, соответственно. По результатам проведения испытаний была составлена таблица 9, в которой отражены механические свойства после ТМО по исследуемым режимам, а также для сравнения – в состоянии после КО.

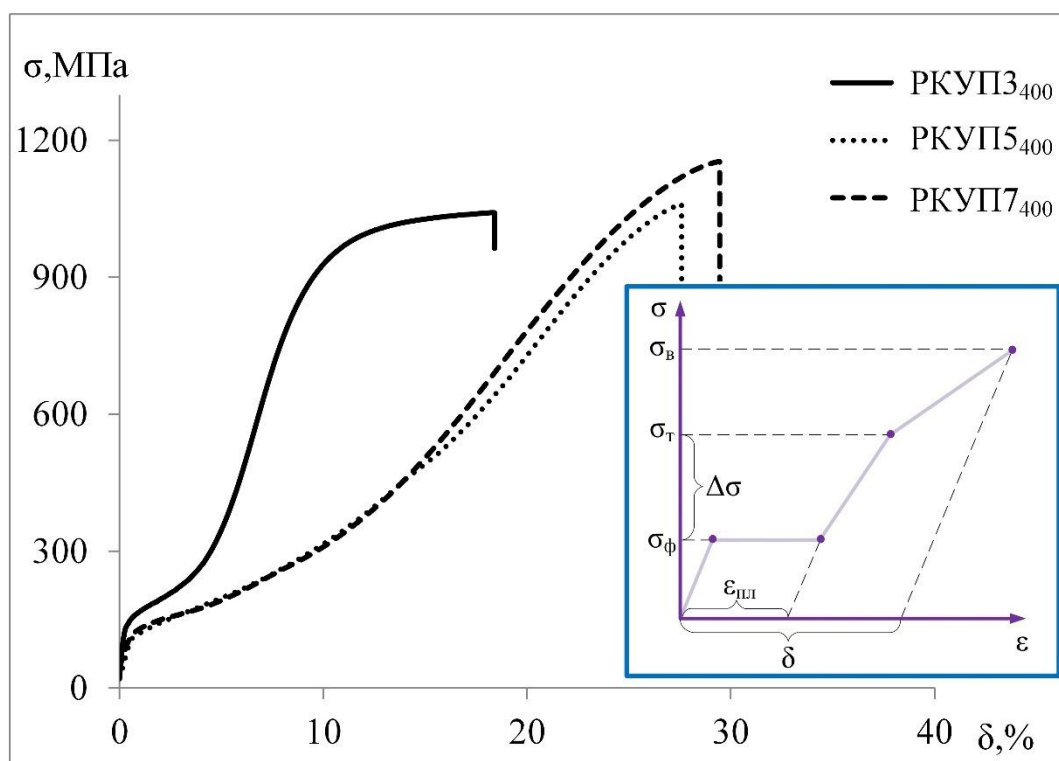


Рисунок 42 – Типичные диаграммы растяжения СПФ ТН-1 после КН РКУП с углом пересечения каналов 120° при 400 °С за 3, 5, 7 проходов. Измеряемые характеристики и способы их получения проиллюстрированы на вставках

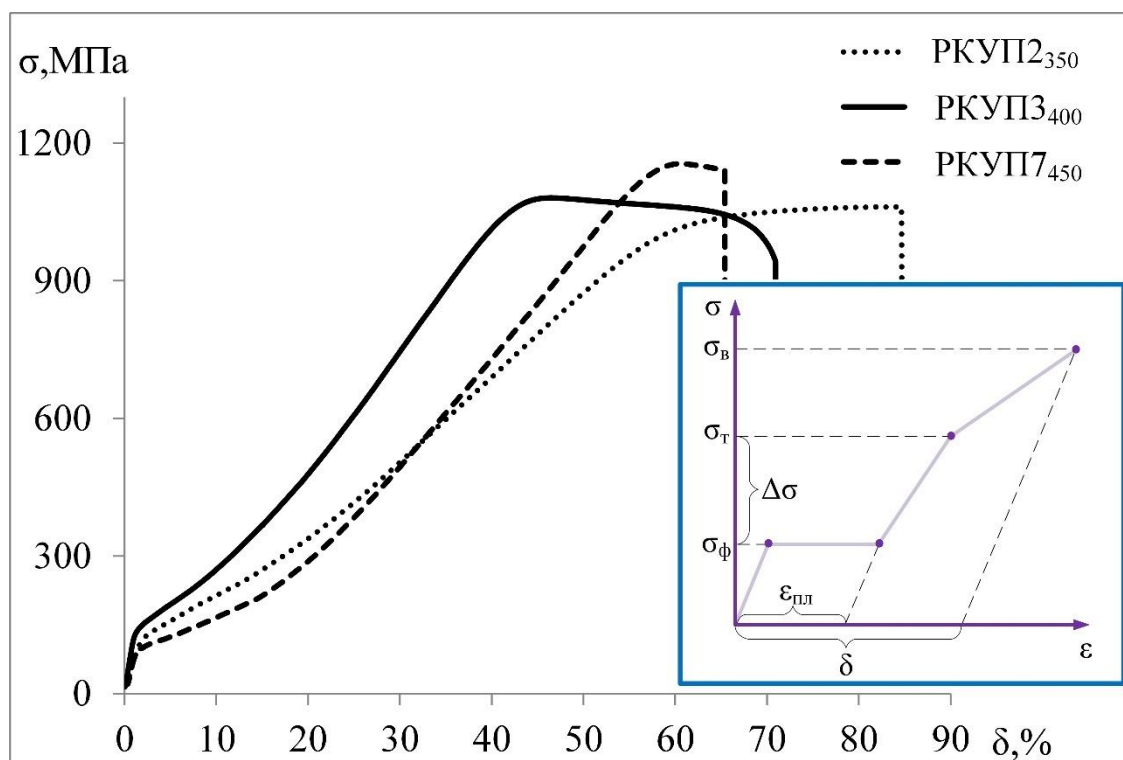


Рисунок 43 – Типичные диаграммы растяжения СПФ ТН-1 после КН РКУП с углом пересечения каналов 110° при 350, 400 и 450 °С за 2, 3 и 7 проходов. Измеряемые характеристики и способы их получения проиллюстрированы на вставках

Таблица 9 – Механические свойства после испытаний на растяжение образцов СПФ ТН-1, подвергнутых РКУП

$\varphi, ^\circ$	$\varepsilon_r (\varepsilon_{пл})^*, \%$	$\sigma_{\phi}, \text{МПа}$	$\sigma_T, \text{МПа}$	$\Delta\sigma^{**}, \text{МПа}$	$\sigma_B, \text{МПа}$	$\delta, \%$
	КО					
	6,4	100	430	330	700	28
120	КН РКУП3 ₄₀₀					
	5,1	142	855	713	1042	17
120	КН РКУП5 ₄₀₀					
	11,5	157	898	741	1065	22
120	КН РКУП5 ₄₀₀ + 400 °С					
	9,7	132	954	822	1060	19
120	КН РКУП7 ₄₀₀					
	10,5	181	941	760	1154	20
120	КН РКУП7 ₄₀₀ + 400 °С					
	9,2	125	975	850	1132	21
120	КН РКУП3 ₃₅₀					
	-	170	900	730	1024	30
120	КН РКУП3 ₃₅₀ + 400°С					
	-	140	950	810	1018	25
120	КН РКУП4 ₃₈₀					
	-	150	930	750	1072	38
120	КН РКУП4 ₃₈₀ + 400°С					
	-	100	900	800	1035	37
110	КН РКУП2 ₃₅₀					
	17	125	870	745	1060	69
110	КН РКУП2 ₃₅₀ + 400°С 1 ч					
	18	100	950	850	1070	70
110	КН РКУП3 ₄₀₀					
	12	150	1000	850	1020	52
110	КН РКУП3 ₄₀₀ + 400 °С 1 ч					
	14	120	1000	880	1050	49
110	КН РКУП7 ₄₅₀					
	20	100	1090	990	1150	50
110	КН РКУП7 ₄₅₀ + 400 °С 1 ч					
	20	90	1100	1010	1200	49
Примечание: * $\varepsilon_{пл}$ – условная площадка текучести на диаграмме растяжения, ** $\Delta\sigma = \sigma_T - \sigma_{\phi}$.						

Механическое поведение сплава при деформации растяжением типично для околэквиатомных сплавов Ti-Ni со структурой мартенсита и R-фазы. Наблюдается наличие наклонной площадки текучести, обусловленной протеканием под нагрузкой R→B19' превращения и переориентации B19'-мартенсита. По сравнению с КО (предел текучести сплава $\sigma_y = 430$ МПа, предел прочности $\sigma_B = 700$ МПа) сплав после КН РКУП3₄₀₀ и РКУП7₄₀₀ имеет гораздо более высокие прочностные характеристики ($\sigma_B = 1020-1150$ МПа). При этом показатель пластичности (относительное удлинение)

снижается незначительно (с 28 до в среднем 20 %). Прочностные характеристики после понижения температуры квазинепрерывного РКУП с углом пересечения каналов 120° до 350 и 380 °С оказались несколько ниже (σ_t – в среднем на 50 МПа, σ_b – в среднем на 100 МПа) по сравнению с полученными значениями после РКУП при 400 °С за большее количество проходов, что согласуется с результатами измерения твердости.

При уменьшении угла пересечения каналов для всех использованных режимов РКУП наблюдается рост дислокационного предела текучести до 1000 МПа и выше, что свидетельствует об увеличении деформационного наклепа. В случае одинакового для обоих вариантов углов φ режима КН РКУП₃₄₀₀: σ_t = 1000 МПа при φ = 110° против 855 МПа при φ = 120°. Предел прочности при уменьшении угла пересечения каналов изменяется незначительно, оставаясь на уровне 1020-1200 МПа. Фазовый предел текучести в случае РКУП с φ = 110° имеет более низкие значения: от 90 до 150 МПа. Это объясняется их сильной зависимостью от положения температуры деформации при испытании относительно температуры M_n . Аномально высокая пластичность δ = 50-70 % может являться следствием предмартенситного состояния, поскольку, как показывают результаты РФА (рисунок 35), деформация при комнатной температуре осуществляется преимущественно в R-фазе [128-131].

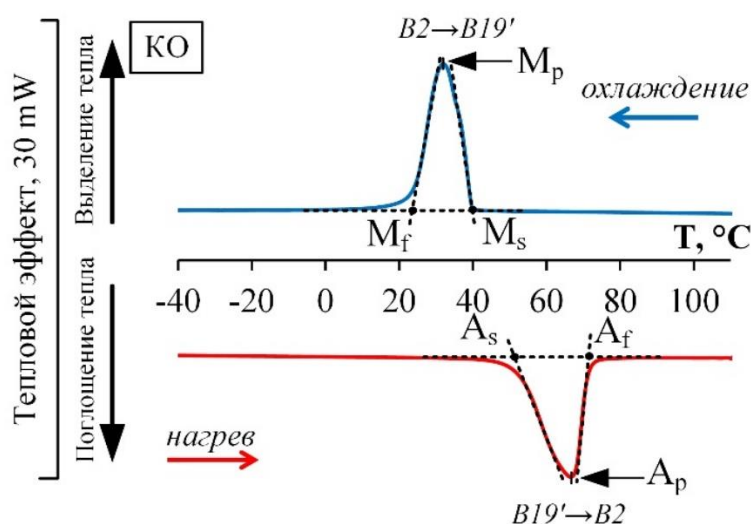
Наибольшее значение разности между дислокационным и фазовым пределами текучести $\Delta\sigma = \sigma_t - \sigma_f$, определяющей степень реализации ресурса обратимой деформации, достигается после 7 проходов КН РКУП в сочетании с ПДО при 400 °С, 1 ч (820-850 МПа для φ = 120° и 990-1010 МПа для φ = 110°).

На основании полученных результатов можно выбрать режимы обработки объемных заготовок, позволяющие получить высокие характеристики прочности и пластичности и потенциально реализовать максимальный ресурс обратимой деформации сплава, а именно РКУП7 в квазинепрерывном режиме при температурах 400 °С с φ = 120° и 450 °С с φ = 110°.

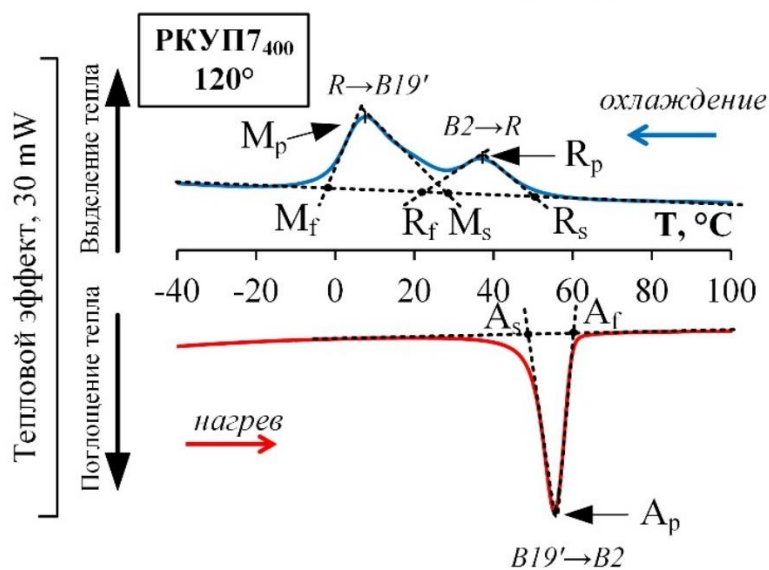
3.5 Исследование функциональных свойств

3.5.1 Температурные интервалы мартенситных превращений

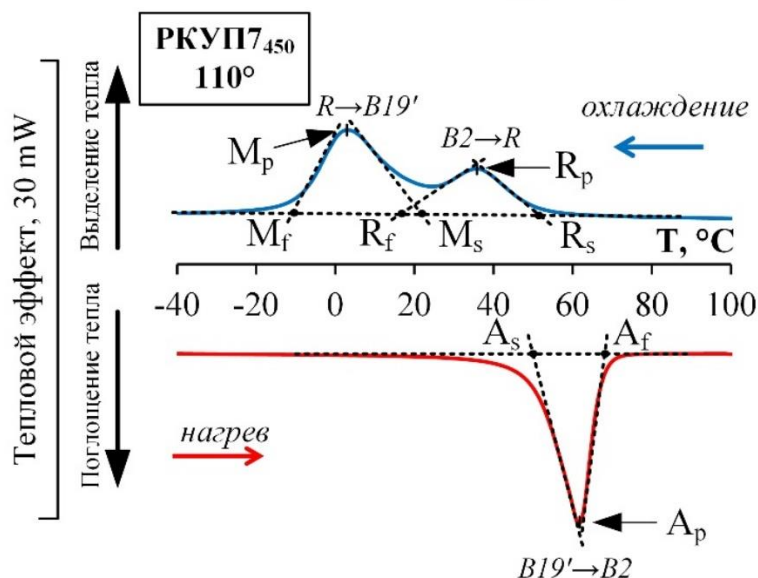
Типичные калориметрические кривые образцов СПФ Ti-Ni после КО и КН РКУП приведены на рисунке 44. Характеристические температуры прямого и обратного МП для большинства исследуемых в работе режимов КН РКУП приведены в таблице 10.



а



б



в

Рисунок 44 – Эффекты прямого и обратного МП на calorиметрических кривых СПФ Ti-Ni после КО (а), КН РКУП7₄₀₀ 120° (б), КН РКУП7₄₅₀ 110° (в)

Таблица 10 – Результаты ДСК образцов СПФ ТН-1 после РКУП по исследуемым режимам

Вид обработки	T_s^R , °C	T_R^p , °C	T_f^R , °C	M_s , °C	M^p , °C	M_f , °C	A_s , °C	A^p , °C	A_f , °C	$A_s - A_f$, °C	$M_s/T_s^R - M_f$, °C
КО	-	-	-	37	31	24	52	63	69	17	13
ТР РКУП ₄₅₀₋₂₀ , 120°	50	44	39	34	15	-3	46	52	59	13	53
КН РКУП ₃₄₀₀ , 120°	48	40	-	23	12	2	48	63	67	20	46
КН РКУП ₃₄₀₀ + 400 °C, 1ч, 120°	48	50	-	14	5	-5	50	56	67	16	63
КН РКУП ₅₄₀₀ , 120°	50	38	-	28	25	5	50	63	67	17	45
КН РКУП ₅₄₀₀ + 400 °C, 1ч, 120°	48	43	-	13	9	-5	50	55	57	7	53
КН РКУП ₇₄₀₀ , 120°	52	37	21	27	3	-5	47	56	60	13	57
КН РКУП ₇₄₀₀ + 400 °C, 1ч, 120°	53	42	35	19	12	-1	52	57	62	10	54
КН РКУП ₃₃₅₀ , 120°	55	37	-	25	13	-13	56	70	77	21	68
КН РКУП ₃₃₅₀ + 400 °C, 1ч, 120°	52	44	-	38	-	-11	50	56	64	16	63
КН РКУП ₄₃₈₀ , 120°	48	38	-	25	19	-13	49	54	56	7	61
КН РКУП ₄₃₈₀ + 400 °C, 1ч, 120°	52	45	-	18	8	-8	49	55	64	15	60
КН РКУП ₇₄₅₀ , 110°	52	32	17	24	2	-10	48	61	67	19	62

После КО образца СПФ Ti-Ni диаметром 20 мм (заготовки для проведения РКУП) прямое и обратное МП протекают в одну стадию В2 ↔ В19' в относительно узком интервале температур, что характерно для рекристаллизованного состояния СПФ ТН-1. РКУП повышает дефектность кристаллической решетки, что приводит к появлению

промежуточного $B2 \rightarrow R$ превращения при повышенных температурах, и понижает температурный интервал прямого МП M_s-M_f (теперь это $R \rightarrow B19'$). При этом для большинства исследуемых режимов квазинепрерывного РКУП происходит смещение температуры окончания прямого МП в область отрицательных температур. В свою очередь, обратное МП протекает в одну стадию $B19' \rightarrow B2$ в практически одинаковом интервале температур для большинства исследуемых режимов РКУП.

Результаты определения характеристических температур температурного интервала восстановления формы (ТИВФ) термомеханическим методом при наведенной деформации 2 % для исследуемых в работе режимов РКУП с $\phi = 120$ и 110° представлены на рисунке 45.

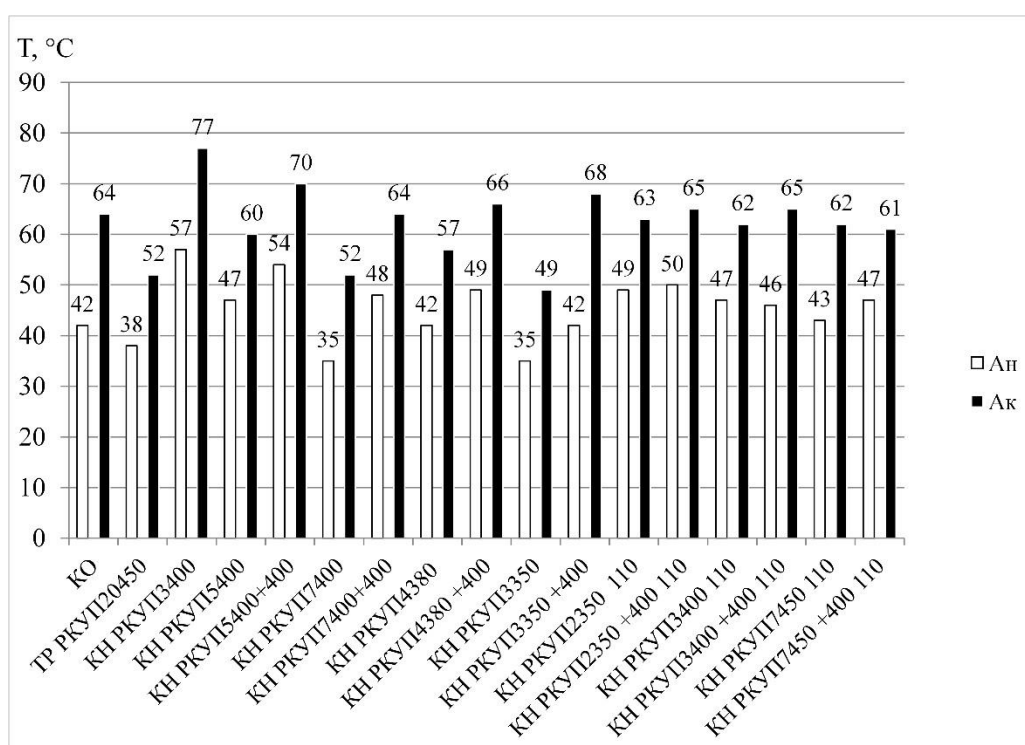


Рисунок 45 – Результаты определения ТИВФ образцов СПФ ТН-1 после исследуемых в работе режимов РКУП

Полученные результаты показывают, что ТИВФ после всех исследуемых в работе режимов РКУП достаточно стабилен и находится в пределах от 35 до 77 °C. Поскольку температурный интервал обратного МП остается стабильным, то и положение ТИВФ, «привязанного» к нему, изменяется мало. При увеличении наведенной деформации ТИВФ смещается в сторону более высоких температур, как это наблюдали и ранее [132].

3.5.2 Деформационные характеристики формовосстановления

При разработке различных устройств, работающих на эффекте памяти формы, наиболее распространенной схемой деформации является изгиб. В данном разделе исследовали изменение величины максимальной полностью обратимой деформации $\varepsilon_{r,1}^{max}$ после применения исследуемых режимов РКУП в условиях деформации изгибом.

В таблице 11 представлены результаты определения основных функциональных свойств СПФ: полностью обратимой деформации и степени восстановления формы, а также приведены деформационные характеристики наведения эффекта памяти формы и восстановления формы. К указанным характеристикам относятся: полная наводимая деформация ε_t , упругая деформация ε_e , наведенная деформация ε_i , максимальная полностью обратимая деформация $\varepsilon_{r,1}^{max}$, полная обратимая деформация ε_{rt} , остаточная деформация ε_f и степень восстановления формы (СВФ).

Таблица 11 – Составляющие полной деформации образцов СПФ ТН-1 после исследуемых в работе режимов РКУП

φ°	Режим ТМО	ε_t , %	ε_i , %	ε_e , %	$\varepsilon_{r,1}^{max}$, %	ε_{rt} , %	ε_f , %	СВФ, %
-	КО	2,7	2,0	0,7	2,0	2,7	0,0	100
120	ТР РКУП20 ₄₅₀	10,2	7,1	3,1	6,9	10	0,2	96
120	КН РКУП3 ₄₀₀	7,0	6,3	0,7	6,3	7	0	100
120	КН РКУП5 ₄₀₀	12,3	7,3	5,0	7,0	12	0,3	95
120	КН РКУП5 ₄₀₀ + 400 °С	12,3	8,0	4,3	7,7	12	0,3	95
120	КН РКУП7 ₄₀₀	9,5	7,3	2,2	7,3	9,5	0	100
120	КН РКУП7 ₄₀₀ + 400 °С	14,0	9,5	4,5	9,5	13,7	0	100
120	КН РКУП3 ₃₅₀	8,9	6,5	2,4	6,2	8,6	0,3	95
120	КН РКУП3 ₃₅₀ + 400 °С	10,1	7,0	3,1	6,7	9,8	0,3	96
120	КН РКУП4 ₃₈₀	8,3	6,0	2,3	6,0	8,3	0	100
120	КН РКУП4 ₃₈₀ + 400 °С	10,1	6,7	3,4	6,7	10,1	0	100
110	КН РКУП2 ₃₅₀	8,9	6,3	2,6	5,9	8,5	0,3	95
110	КН РКУП2 ₃₅₀ + 400 °С	8,8	6,7	2,1	6,7	8,8	0,0	100
110	КН РКУП3 ₄₀₀	10,6	7,1	3,5	6,8	10,3	0,3	95
110	КН РКУП3 ₄₀₀ + 400 °С	10,8	7,5	3,3	7,1	10,4	0,4	95
110	КН РКУП7 ₄₅₀	10,9	7,5	3,4	7,2	10,6	0,3	96
110	КН РКУП7 ₄₅₀ + 400 °С	13,8	8,4	5,4	8,4	13,4	0	100

Изменение величины максимальной полностью обратимой деформации для всех режимов РКУП представлено в виде диаграммы на рисунке 46.

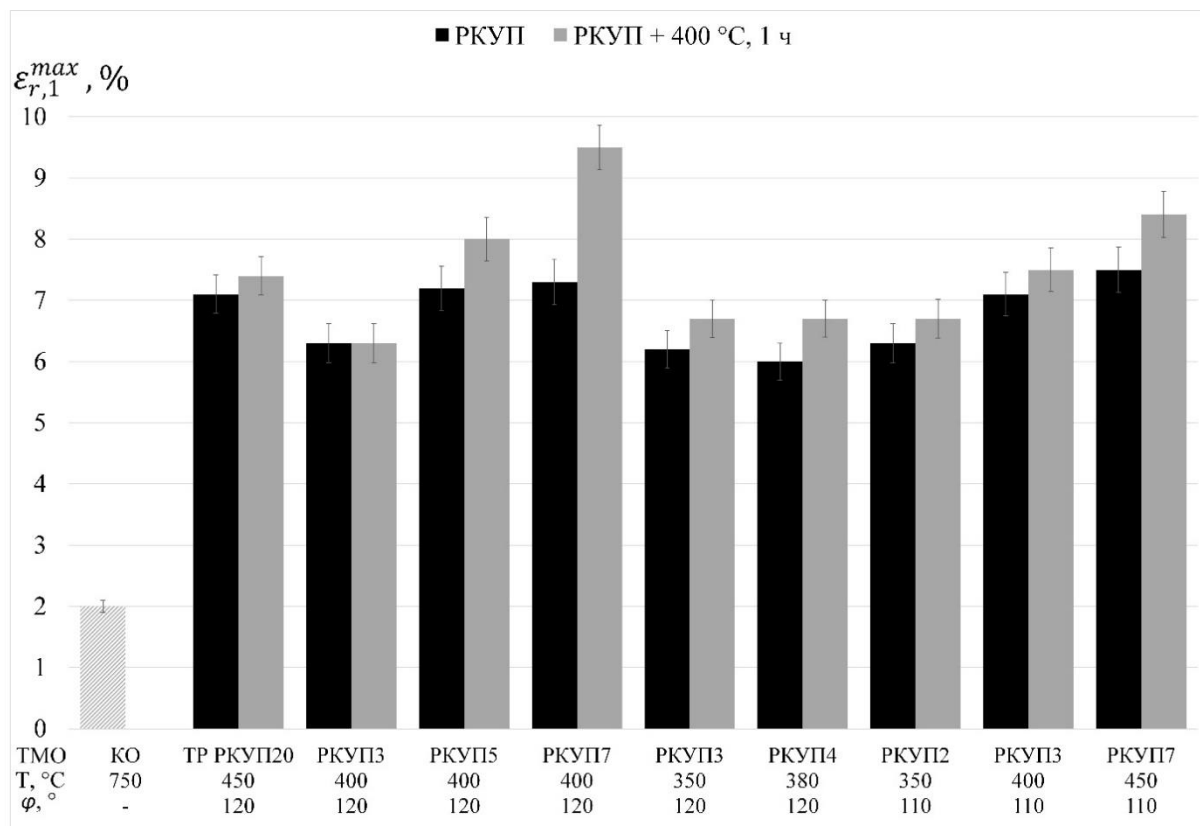


Рисунок 46 – Полностью обратимая деформация образцов СПФ ТН-1 после КО и КН РКУП по исследуемым режимам

Применение РКУП по различным режимам приводит к заметному увеличению максимальной полностью обратимой деформации по сравнению с КО ($\varepsilon_{r,1}^{max} = 2\%$) более чем в три раза. Наибольшее значение максимальной полностью обратимой деформации при изгибе было получено после КН РКУП7₄₀₀ 120° + ПДО 400 °C, 1 ч – $\varepsilon_{r,1}^{max} = 9,5\%$. При этом величина полной обратимой деформации составила $\varepsilon_{rt} = 13,7\%$. Высокие значения максимальной полностью обратимой деформации и полной обратимой деформации были получены также после применения режимов КН РКУП5₄₀₀ 120° (8,0 и 12,0 %) и КН РКУП7₄₅₀ 110° (8,4 и 13,4 %) в сочетании с ПДО при 400 °C, 1 ч. Проведение КН РКУП при более низких температурах деформации не позволяет достичь схожих значений обратимой деформации из-за преждевременного разрушения заготовок в процессе прессования при более низких значениях накопленной деформации. ПДО приводит к росту величины обратимой деформации вследствие снижения фазового предела текучести при сохранении высоких значений дислокационного предела текучести и за счет этого увеличения их разности $\Delta\sigma$.

Таким образом, анализ деформационных параметров, структуры и свойств сплавов Ti-Ni, подвергнутых квазинепрерывной деформации по схеме РКУП, позволяет сделать вывод о том, что с точки зрения получения объемных наноструктурных полуфабрикатов сплавов Ti-Ni с повышенными свойствами памяти формы наиболее перспективными являются режимы РКУП с углом пересечения каналов 120 и 110° за 5-7 проходов при температурах, соответственно 400 и 450 °С (рисунок 47).

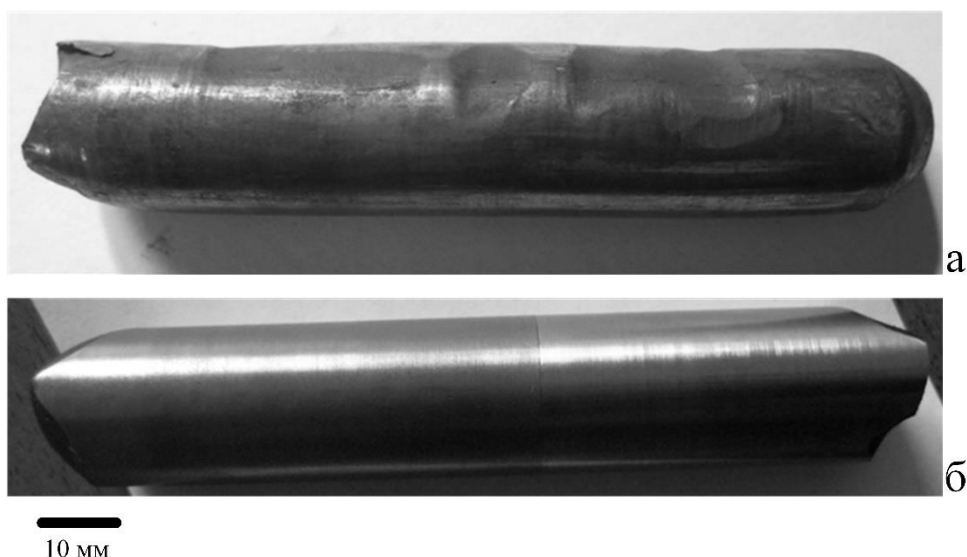


Рисунок 47 – Общий вид полуфабрикатов СПФ ТН-1 после РКУП: после деформации (а), после обточки (б)

Данный размер полуфабриката (диаметр 20 мм, длина 80-95 мм) позволяет использовать его в качестве исходной заготовки для производства различных конструкций и устройств, действующих на основе эффекта памяти формы.

Глава 4 Структура и функциональные свойства СПФ Ti-Ni после ротационнойковки при пониженных температурах деформации и комбинированных ТМО

Применение РКУП в квазинепрерывном режиме позволило добиться значительного увеличения комплекса механических и функциональных свойств СПФ Ti-Ni по сравнению с традиционным РКУП за счет формирования смешанной нанокристаллической структуры. Прутки после РКУП имеют размер, достаточный для его использования в качестве заготовки для получения небольших изделий и элементов конструкций, работающих с использованием эффекта памяти формы, различного назначения. Однако, также существует потребность в получении как объемных, так и длинномерных полуфабрикатов СПФ Ti-Ni с улучшенным комплексом свойств. Как отмечалось ранее, на данный момент наиболее распространённой технологией получения таких полуфабрикатов является РК при температурах деформации выше 700 °С, что не позволяет сформировать в них УМЗ структуру, в связи с активным развитием процессов рекристаллизации и роста зерен при данных температурах. Поэтому перспектива получения объемных и длинномерных полуфабрикатов СПФ Ti-Ni с улучшенным комплексом свойств может быть связана с исследованием новых режимов ротационнойковки, а также комбинированных ТМО, включающих РКУП в квазинепрерывном режиме и ротационнуюковку при пониженных температурах деформации.

В данной главе рассмотрены результаты исследования фазового состава, структуры и свойств сплава, подвергнутого тепловой ротационнойковке (ТРК) и комбинированной ТМО, включающей РКУП и ТРК, по режимам, указанным в таблице 4 (глава 2, стр. 47).

4.1 Структурные исследования

4.1.1 Рентгенографический анализ

Изменение фазового состава после ТРК по различным режимам можно оценить по рентгенограммам, представленным на рисунке 48.

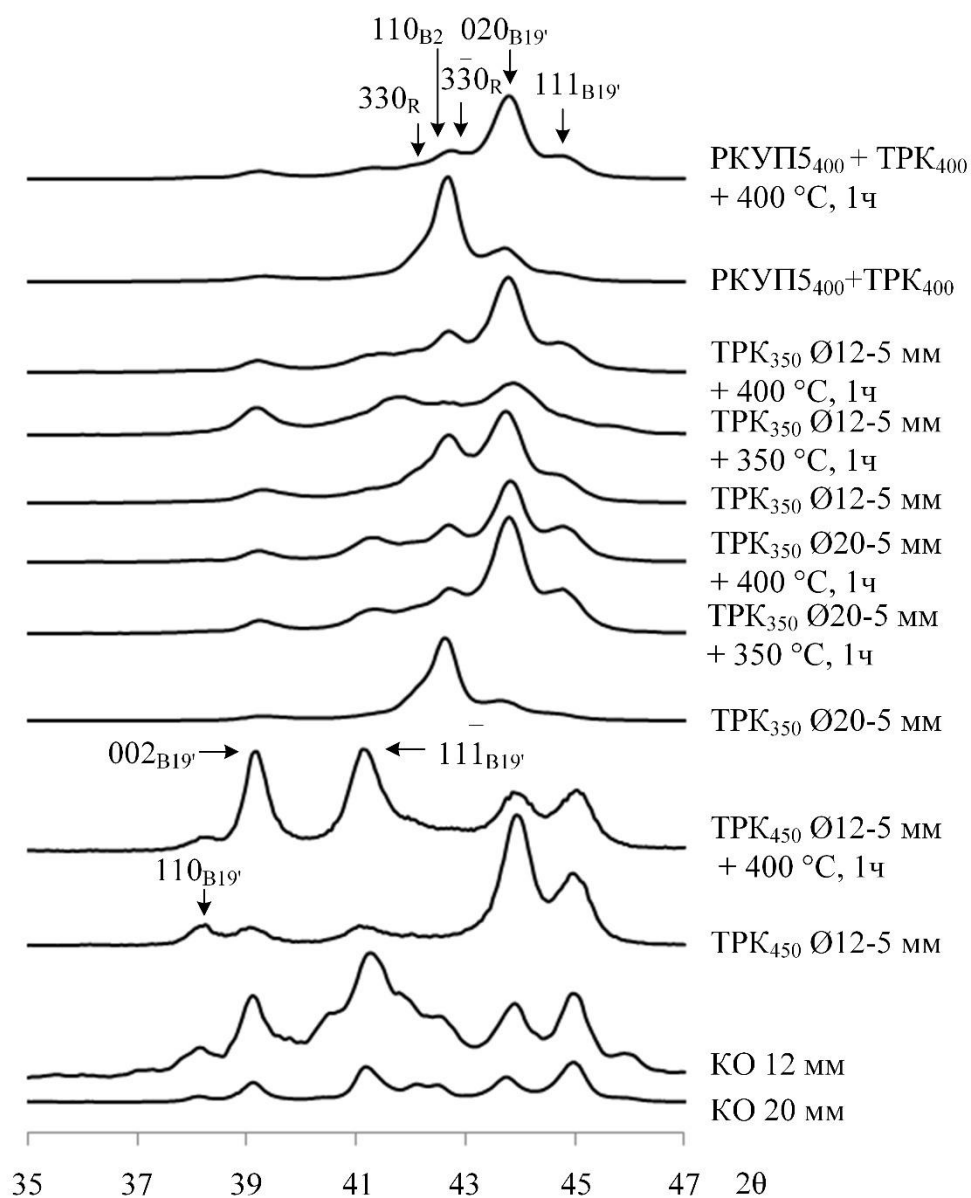


Рисунок 48 – Рентгенограммы, характеризующие фазовый состав СПФ ТН-1 при комнатной температуре после различных режимов ТРК, РКУП+ТРК и КО, с последеформационным отжигом и без отжига

После КО прутка диаметром 20 мм в структуре присутствует преимущественно В19'-мартенсит, а также небольшое количество R-фазы и В2-аустенита. Рентгенограмма прутка 12 мм после КО показывает, что количество R-фазы несколько возрастает, что, по-видимому, говорит о неполном снятии деформационного наклепа после проведения КО предварительно продеформированного прутка методом ГРК.

После ТРК₄₅₀ при комнатной температуре присутствует В19'-мартенсит и небольшое количество R-фазы. Понижение температурыковки до 350 °C приводит к увеличению деформационного наклепа, что видно по уширению пика (002) В19' и уменьшению количества мартенсита за счет образования R-фазы и В2-аустенита. Заметно, что после

ковки с диаметра 20 мм до 5 мм деформационный наклеп несколько больше, чем послековки с диаметра 12 мм до 5 мм. Наблюдается увеличение количества R-фазы при ковке с большего диаметра. Применение ПДО приводит к некоторому уменьшению дефектности структуры и увеличению количества B19'-мартенсита.

Сравнение фазового состава сплава после ТРК₃₅₀ Ø20-5 мм и ТРК₃₅₀ Ø12-5 мм с фазовым составом после применения некоторых схожих по температурно-деформационным параметрам обработки режимов РКУП: РКУП₃₄₀₀ ($\varphi = 110^\circ$), РКУП₂₃₅₀ ($\varphi = 110^\circ$), РКУП₃₃₅₀ ($\varphi = 120^\circ$), представлено на рисунке 49.

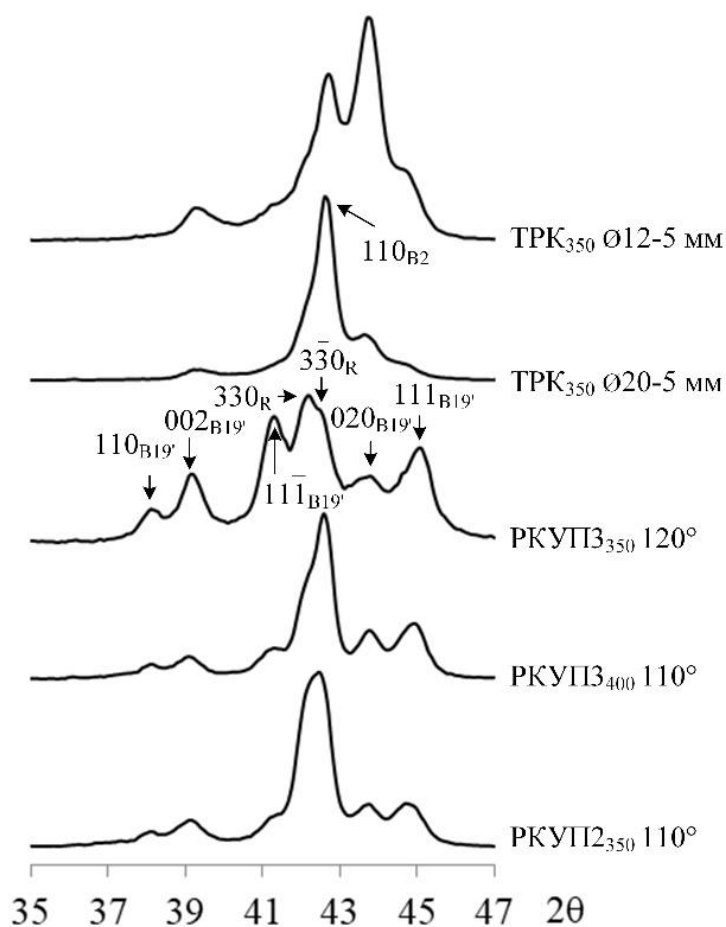


Рисунок 49 – Рентгенограммы, характеризующие фазовый состав СПФ ТН-1 при комнатной температуре после различных режимов ТРК и РКУП

Из рисунка 49 следует, что как для ТРК, так и для РКУП понижение температуры деформации до 350 °С приводит к заметному изменению фазового состава СПФ Ti-Ni по сравнению с исходным состоянием после КО, а именно к значительному увеличением количества R-фазы и B2-аустенита за счет уменьшения количества B19'-мартенсита.

Таким образом, исходя из представленных результатов, можно сделать вывод, что, применение РК приводит к заметному изменению фазового состава при комнатной температуре СПФ Ti-Ni по сравнению с КО за счет сильного деформационного наклепа.

4.1.2 Просвечивающая электронная микроскопия

Более полную информацию об особенностях изменения структуры, сформированной в результате различных схем РК и комбинированных ТМО позволяет получить электронномикроскопическое исследование тонкой структуры (рисунки 50, 51).

После ТРК₄₅₀ в СПФ ТН-1 была получена смешанная субмикроструктурная структура: зерна диаметром от 100 до 250 нм с группировками субзерен такого же размера и высокой плотностью дислокаций (рисунок 50, а). Средний размер структурных элементов составил 138 ± 15 нм. ПДО при температуре 450 °С уменьшает количество дефектов структуры и делает ее более однородной. Об этом можно судить по уменьшению азимутального размытия рефлексов на дифракционной картине (рисунок 50, б). Средний размер структурных элементов после ПДО практически не изменился и составил 136 ± 12 нм.

Понижение температуры проведения ТРК до 350 °С также позволило получить смешанную субмикроструктурную структуру, но с большим количеством наноразмерных структурных элементов (рисунки 50, в, г). Послековки с диаметра 12 мм средний размер структурных элементов составил (126 ± 7) нм, а послековки с диаметра 20 мм – (118 ± 7) нм. Данные результаты говорят о том, чтоковка с большего диаметра приводит к незначительному дополнительному измельчению структуры.

В результате сочетания традиционного РКУП за 6 проходов и ТРК₅₀₀ в сплаве сформировалась смешанная субмикроструктурная структура, которая является более однородной по размеру, по сравнению со структурой, полученной после ТРК₄₅₀ (рисунки 51, а, б). Средний размер структурных элементов составил 127 ± 10 нм. Последеформационный отжиг при температуре 450 °С уменьшает общую дефектность структуры и делает ее более однородной. Средний размер структурных элементов немного увеличился и составил 135 ± 8 нм. Применение сочетания квазинепрерывного РКУП за 5 проходов и ТРК₄₀₀ позволило получить более мелкую смешанную субмикроструктурную структуру со средним размером структурных элементов 113 ± 7 нм.

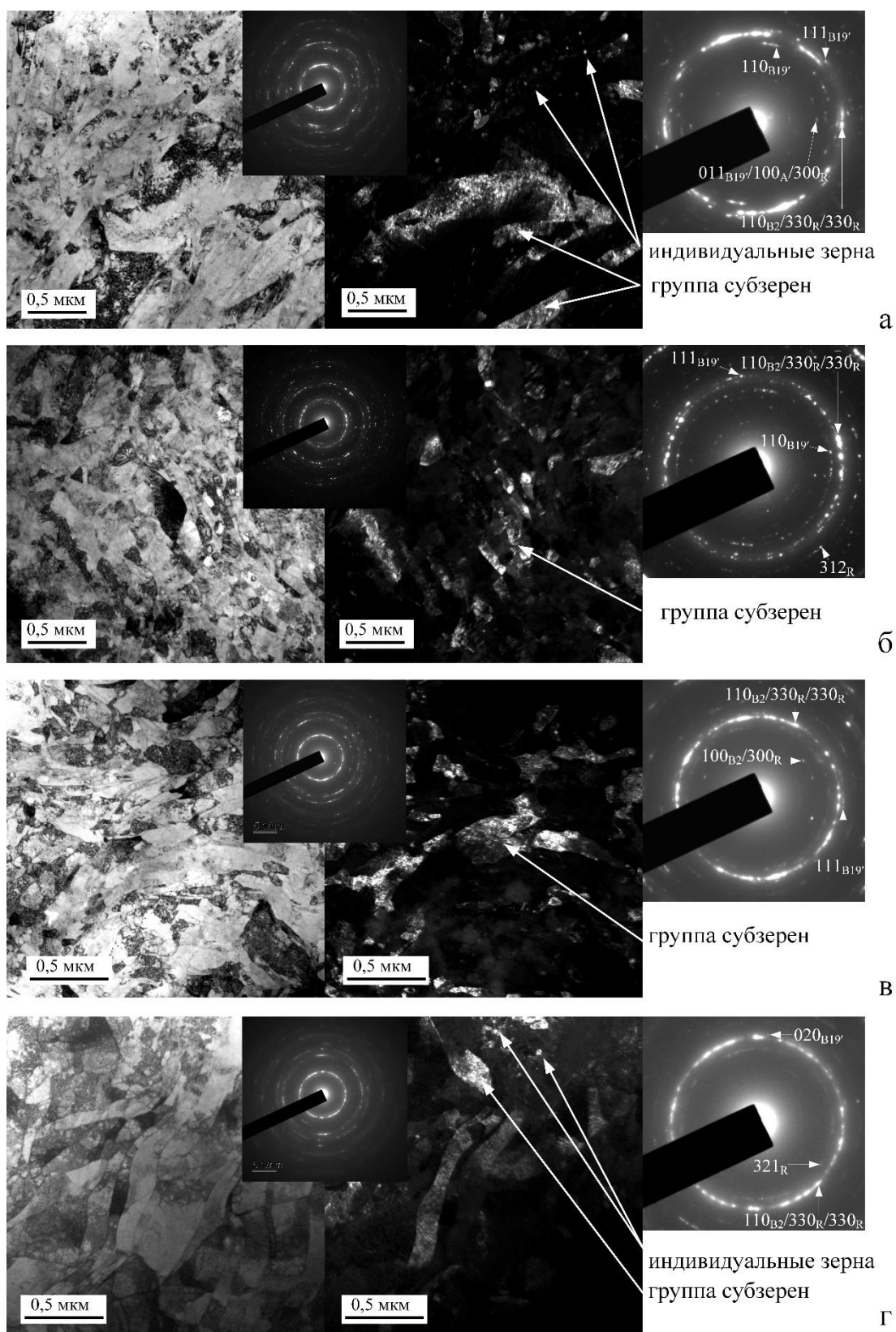


Рисунок 50 – Структура СПФ ТН-1, подвергнутого деформации по режимам: ТРК₄₅₀ (а), ТРК₄₅₀ + ПДО 450 °С, 1 ч (б), ТРК₃₅₀ Ø12-5 мм (в), ТРК₃₅₀ Ø20-5 мм (г). Просвечивающая электронная микроскопия: слева светлопольные изображения, справа темнопольные изображения, в центре дифракционные картины

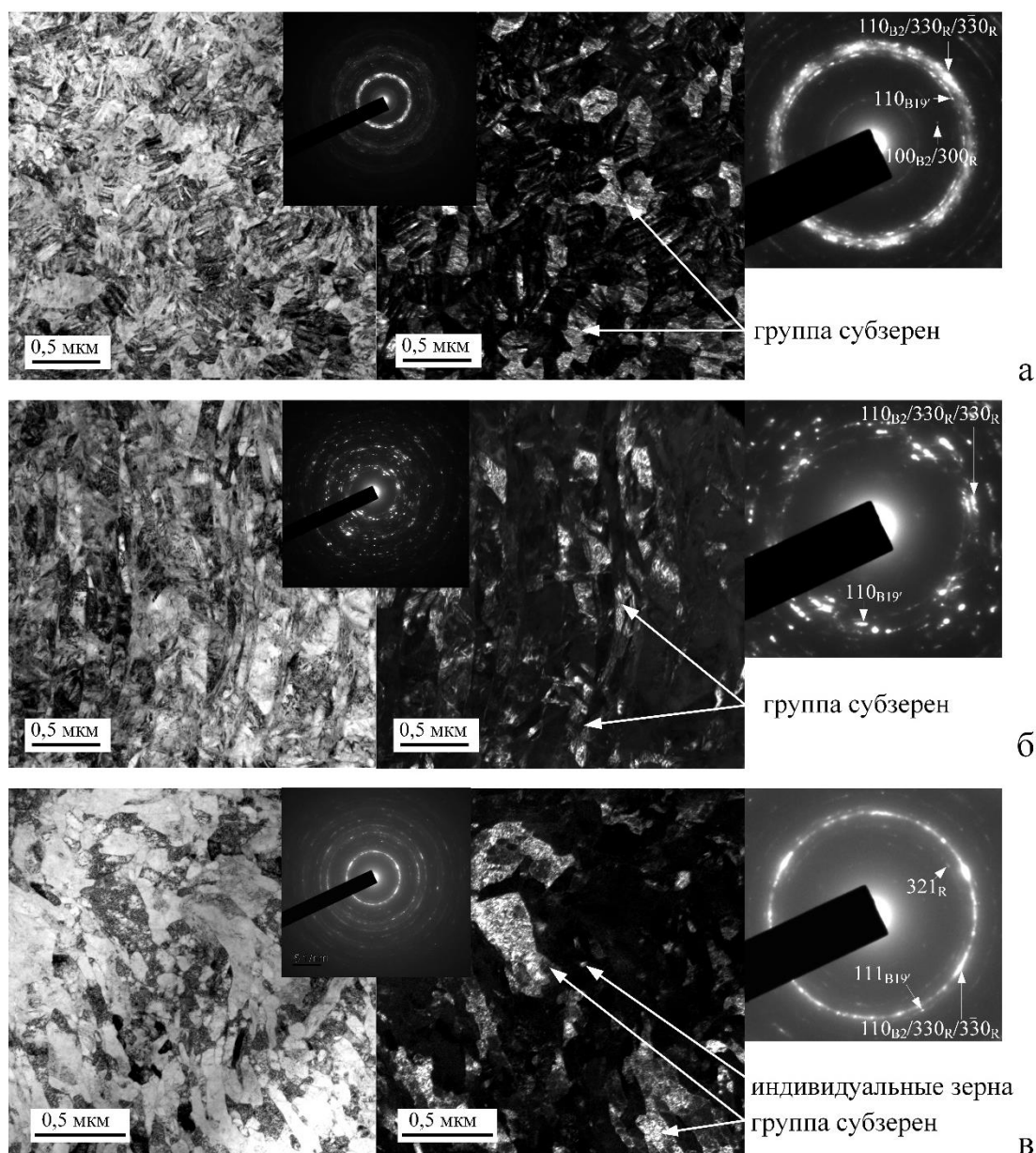


Рисунок 51 – Структура СПФ ТН-1, подвергнутого деформации по режимам:
 ТР РКУП₆₄₅₀ + ТРК₅₀₀ (а), ТР РКУП₆₄₅₀ + ТРК₅₀₀ + ПДО 450 °С, 1 ч (б),
 КН РКУП₅₄₀₀ + ТРК₄₀₀ (в). Просвечивающая электронная микроскопия: слева
 светлопольные изображения, справа темнопольные изображения, в центре
 дифракционные картины

Таким образом, электронномикроскопическое исследование показало, что понижение температуры проведения ТРК до 350 °С позволяет сформировать в СПФ Ti-Ni смешанную субмикроструктурную, близкую к нанокристаллической структуру с большим количеством структурных элементов нанокристаллического размера.

4.2 Исследование механических свойств

4.2.1 Результаты измерения твердости

Зависимость твердости от режимов ТРК и комбинации РКУП + ТРК представлена на рисунке 52.

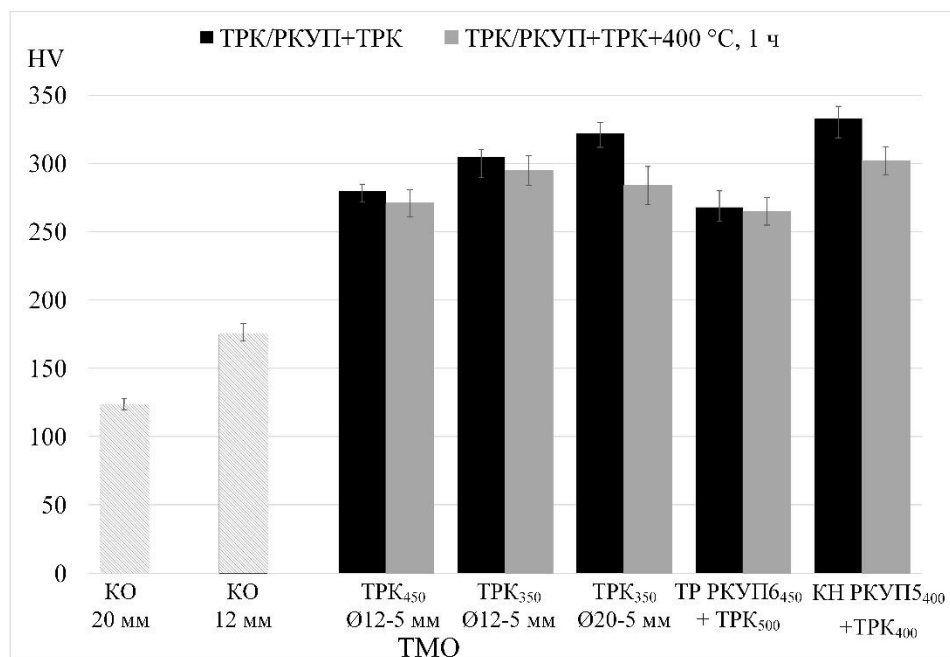


Рисунок 52 – Твердость СПФ ТН-1 после различных режимов ТРК и комбинированных ТМО

Наиболее высокие значения твердости после ТРК были получены после режима ТРК₃₅₀, причем значения твердости прутка диаметром 5 мм как послековки с диаметра 20 мм, так и послековки с диаметра 12 мм отличаются незначительно (на 20 ед. HV). Это говорит о том, что значительное увеличение суммарной степени деформации при ротационной ковке не приводит к существенному дополнительному упрочнению. ПДО при 400 °C, 1 ч после ТРК при 350 °C снижает твердость на 10-30 HV. Максимальное значение твердости (333 ед. HV) было получено после комбинированной ТМО, включающей КН РКУП₅₄₀₀ и ТРК₄₀₀.

Таким образом, комбинация квазинепрерывного РКУП и ротационнойковки приводит к формированию наибольшего уровня деформационного наклепа, который обеспечивает высокое значение твердости. При этом деформируемость сплава методом ротационнойковки после квазинепрерывного РКУП при 350 °C и ниже затруднена, и для получения качественной заготовки диаметром менее 10 мм это следует учитывать.

4.2.2 Результаты испытаний на растяжение

Общий вид диаграммы деформации после ТРК на примере режима ТРК₃₅₀ Ø20-5 мм приведен на рисунке 53.

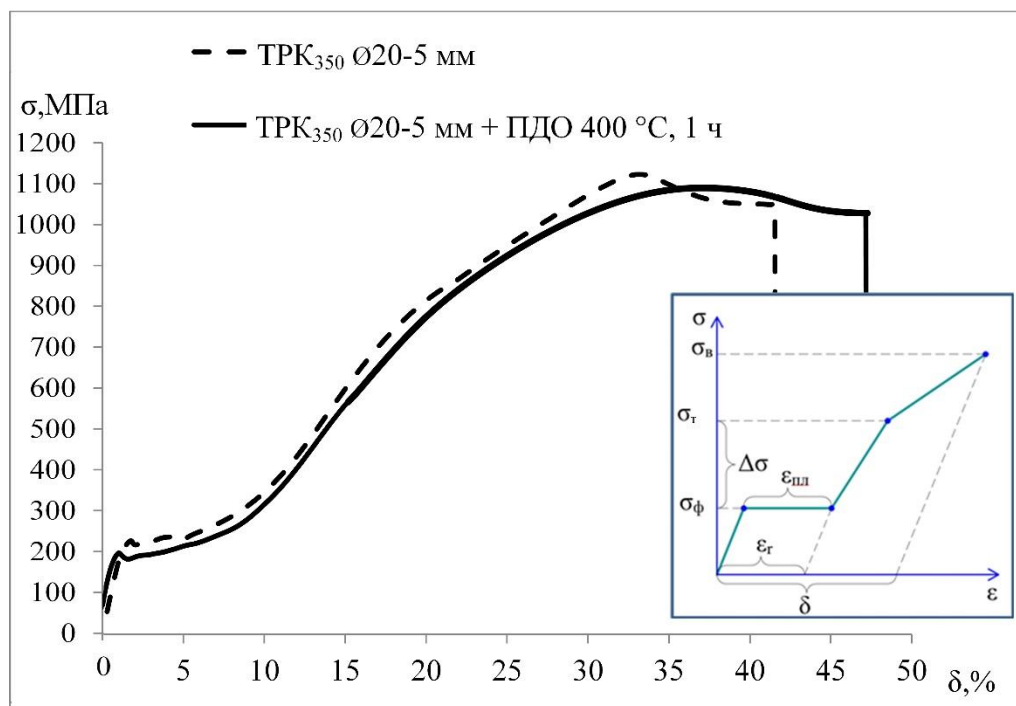


Рисунок 53 – Диаграммы растяжения СПФ ТН-1 после ТРК₃₅₀ Ø20-5 мм и ТРК₃₅₀ Ø20-5мм + ПДО 400 °С, 1 ч

Результаты испытаний на растяжение после всех исследуемых режимов ТРК приведены в таблице 12.

Таблица 12 – Механические свойства СПФ ТН-1 после различных режимов ТРК

ε_τ ($\varepsilon_{пл}$), %	σ_ϕ , МПа	σ_τ , МПа	$\Delta\sigma$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
КО (Ø 20 мм)					
6,4	100	430	330	700	28
ТРК ₄₅₀ Ø12-5 мм					
-	127	760	633	917	48
ТРК ₃₅₀ Ø12-5 мм					
-	210	905	695	1060	31
ТРК ₃₅₀ Ø12-5 мм + 400 °С, 1 ч					
-	200	740	540	1045	46
ТРК ₃₅₀ Ø20-5 мм					
-	200	765	565	1113	32
ТРК ₃₅₀ Ø20-5 мм + 400 °С, 1 ч					
-	170	640	470	1056	37

Механическое поведение сплавов при комнатной температуре после ТРК₃₅₀ характеризуется сильным деформационным упрочнением. Наибольшее упрочнение наблюдается после ТРК₃₅₀ Ø20-5 мм ($\sigma_T = 765$ МПа), которое несколько снижается после ПДО ($\sigma_T = 640$ МПа). Предел прочности в обоих случаях (до/после ПДО) находится на высоком уровне ($\sigma_B = 1113/1056$ МПа). Кроме того, разница в прочности послековки с Ø20 и Ø12 мм составила всего 53 МПа. Следует также отметить высокое значение относительного удлинения после всех режимов ТРК ($\delta = 31-48\%$).

По сравнению с КН РКУП7_{450/400} с углами пересечения каналов $\varphi = 110/120^\circ$ после ТРК сплав имеет более низкие значения дислокационного предела текучести ($\sigma_T = 1090/941$ МПа – после РКУП с $\varphi = 110/120^\circ$ и 905 МПа после ТРК₃₅₀ Ø12-5 мм) и предела прочности ($\sigma_B = 1050/1154$ МПа – после РКУП с $\varphi = 110/120^\circ$ и 1113 МПа после ТРК₃₅₀ Ø20-5 мм).

Таким образом, как видно из таблицы 12 уровень деформационного упрочнения (1060-1113 МПа) после ТРК определяется температурой деформации – 400 °С и ниже. Повышение температуры деформации до 450 °С приводит к снижению прочности до 917 МПа.

4.3 Исследование функциональных свойств

4.3.1 Температурные интервалы мартенситных превращений

Характеристические температуры МП для всех исследуемых режимов ТРК и комбинированных ТМО, определенные по калориметрическим кривым приведены в таблице 13. По сравнению с КН РКУП7₄₀₀ ($\varphi = 120^\circ$) ТРК приводит к повышению температуры начала В2→R превращения (R_s), понижению интервала прямого МП (R_s-M_f) и его расширению с 57 до 105 °С. Наиболее сильные смещения характеристических температур МП наблюдаются после ТРК при 350 °С, что является результатом большего деформационного наклепа и дефектности решетки после ТРК в сравнении с РКУП. В свою очередь, интервал обратного МП также расширяется в большей степени по сравнению с РКУП за счет повышения температуры A_f .

Таблица 13 – Характеристические температуры МП СПФ Ti-Ni после ТРК и комбинированных ТМО

Вид обработки	T_s^R , °C	T_R^p , °C	T_f^R , °C	M_s , °C	M^p , °C	M_f , °C	A_s , °C	A^p , °C	A_f , °C	$A_s - A_f$, °C	$T_s^R - M_f$, °C
КО	51	28	-	22	-	5	42	-	64	22	-
ТРК ₄₅₀ Ø12-5мм	70		-	18	-	-14	55	-	91	36	84
ТРК ₃₅₀ Ø12-5мм	62	45	-	13	8	0	50	60	68	18	60
ТРК ₃₅₀ Ø12-5 мм +400 °C, 1ч	58	45	-	23	10	2	54	64	68	14	56
ТРК ₃₅₀ Ø 20-5 мм	60	44	-	18	2	-14	48	68	73	25	74
ТРК ₃₅₀ Ø20-5мм +400 °C, 1ч	56	37	-	23	13	2	56	68	70	14	54
ТР РКУП ₆₄₅₀ + ТРК ₄₅₀	64	55	-	18	6	-12	50	56	64	14	76
ТР РКУП ₆₄₅₀ + ТРК ₄₅₀ + 400 °C, 1ч	57	45	-	29	20	-8	60	70	74	14	65
КН РКУП ₅₄₀₀ + ТРК ₄₀₀	68	48	-	23	8	-6	48	61	69	21	74
КН РКУП ₅₄₀₀ + ТРК ₄₀₀ + 400 °C, 1ч	50	50	-	11	5	-2	53	56	60	7	52

Результаты определения ТИВФ при помощи термомеханического метода для исследуемых в работе режимов ТМО представлены на рисунке 54.

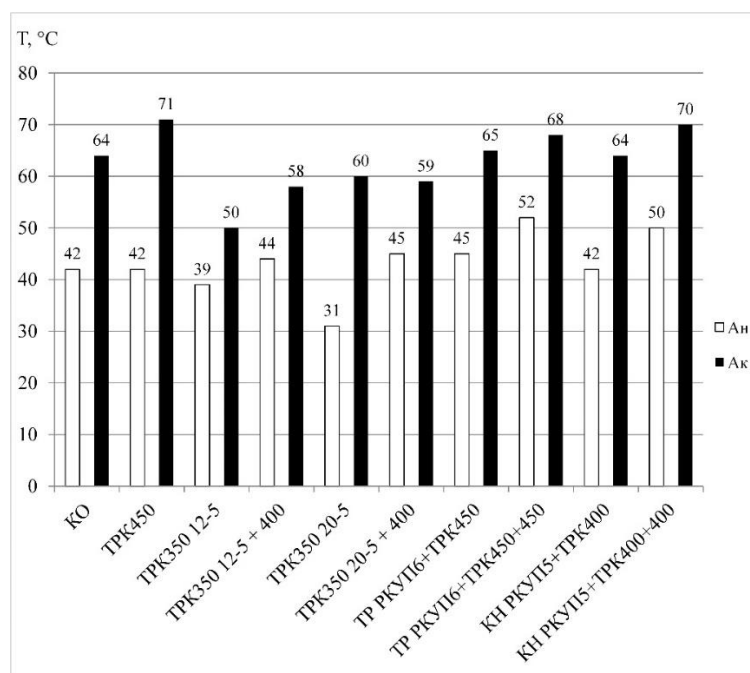


Рисунок 54 – Результаты определения ТИВФ СПФ ТН-1 после исследуемых режимов ТРК и комбинированных ТМО

Полученные результаты показывают, что ТИВФ после всех используемых в работе режимов ТМО, достаточно стабилен и находится в пределах от 31 до 71 °С, что объясняется незначительным изменением температур обратного МП исходя из данных ДСК.

4.3.2 Деформационные характеристики формовосстановления

Результаты определения функциональных характеристик формовосстановления при нагреве после деформации изгибом представлены в таблице 14 и на рисунке 55.

Таблица 14 – Составляющие полной деформации образцов СПФ ТН-1 после исследуемых в работе режимов ТРК и комбинированных ТМО

Режим ТМО	ε_t , %	ε_i , %	ε_e , %	$\varepsilon_{r,1}^{max}$, %	ε_{rt} , %	ε_f , %	СВФ, %
КО	5,8	4,4	1,4	4,4	5,8	0	100
ТРК ₄₅₀ Ø12-5 мм	7,2	5,3	1,9	5,3	7,2	0	100
ТРК ₄₅₀ Ø12-5мм + 450 °С, 1 ч	10,0	6,8	3,2	6,6	9,8	0,2	96
ТРК ₃₅₀ Ø12-5 мм	10,1	7,1	3,0	6,8	9,8	0,3	96
ТРК ₃₅₀ Ø12-5 мм + 400 °С, 1 ч	12,7	8,3	4,4	8,0	12,4	0,3	96
ТРК ₃₅₀ Ø20-5 мм	8,3	5,5	2,8	5,5	8,3	0	100
ТРК ₃₅₀ Ø20-5 мм + 400 °С, 1 ч	12,6	8,3	4,3	8,0	12,3	0,3	96
ТР РКУП ₆₄₅₀ + ТРК ₅₀₀	8,8	6,5	2,3	6,3	8,6	0,1	97
ТР РКУП ₆₄₅₀ + ТРК ₅₀₀ + 450 °С, 1 ч	9,0	6,3	2,7	6,4	9,1	0	100
КН РКУП ₅₄₀₀ + ТРК ₄₀₀	8,6	6,3	2,3	6,3	8,6	0	100
КН РКУП ₅₄₀₀ + ТРК ₄₀₀ + 400 °С, 1 ч	13,2	8,0	5,2	8,0	13,2	0,4	95

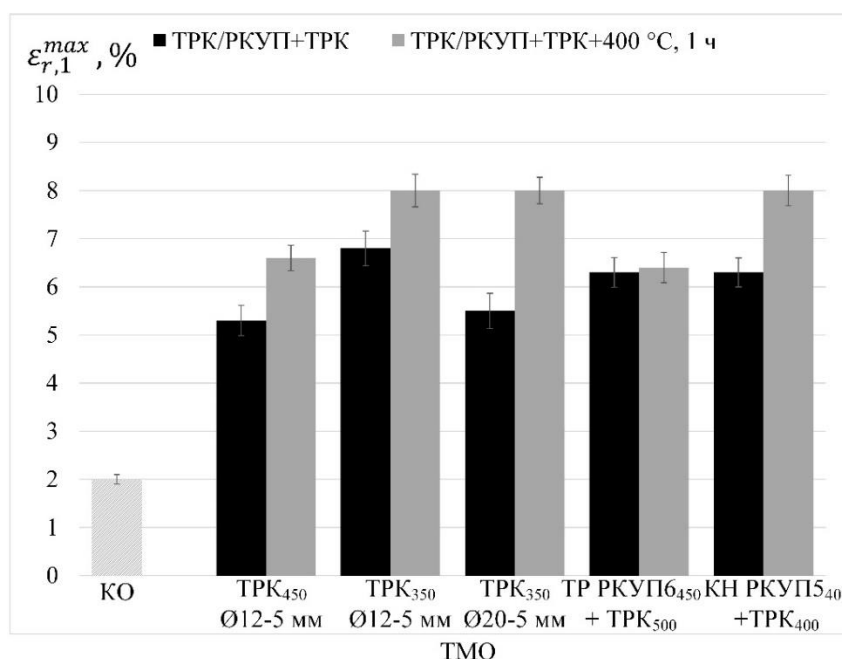


Рисунок 55 – Максимальная полностью обратимая деформации СПФ ТН-1 после исследуемых в работе режимов ТРК и комбинированных ТМО

ТРК в сочетании с ПДО (ТРК₃₅₀ + ПДО 400 °С, 1 ч) позволяет получить высокие значения полностью обратимой деформации – 8,0 %, причем значения одинаковы, как послековки с диаметра 20 мм, так и послековки с диаметра 12 мм, что определяется сопоставимым уровнем упрочнения, как было показано ранее при определении твердости и прочности заготовок. Значение полностью обратимой деформации после КН РКУП5₄₅₀ + ТРК₄₀₀ + ПДО при 400 °С, 1 ч также составило 8,0 %, однако следует учитывать, что заготовку удалось проковать только до диаметра 10 мм. Значения полностью обратимой деформации после сочетания ТР РКУП6₄₅₀ + ТРК₅₀₀ + ПДО при 400 °С, 1 ч, оказались ниже – 6,5 %.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно выбрать режимы обработки для получения высокого комплекса механических и функциональных свойств в объемных и длинномерных заготовках сплавов никелида титана околоэквиатомного состава методом ТРК и комбинации РКУП+ТРК, а именно ТРК₃₅₀ Ø12-5 мм и КН РКУП5₄₀₀ + ТРК₄₀₀ (рисунок 56).

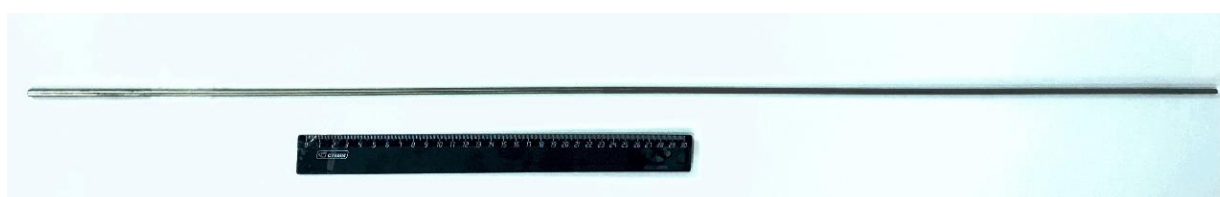


Рисунок 56 – Общий вид части заготовки после ТРК₃₅₀ Ø 12-5 мм после обточки

Широкие пределы размеров полуфабрикатов и высокие функциональные свойства после ТРК и комбинированных обработок (диаметр от 20 до 3 мм, длина от 0,1 до 2,5 м) позволяют использовать их в качестве исходной заготовки для производства устройств технического назначения.

4.4 Технологические рекомендации

На основании проведенных исследований были выбраны режимы обработки для получения высокого комплекса механических и функциональных свойств в объемных длинномерных заготовках из околэквиатомных сплавов с памятью формы на основе никелида титана (таблица 15).

Таблица 15 – Размеры, структура, механические и функциональные свойства объемных заготовок СПФ ТН-1 после КО и оптимальных режимов ТМО и ПДО

ТМО	d/L заготовки, мм	Размер структурных элементов, нм	HV, ед.	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %	$\varepsilon_{r,1}^{max}$, %	A _н , °C	A _к , °C
КО	20/90	2500	123	430	700	28	2,0	42	64
ТРК ₃₅₀ Ø12-5 мм + 400 °C, 1 ч	5/2000	126±7	295	740	1045	46	8,0	44	58
КН РКУП ₇₄₀₀ + 400 °C, 1 ч φ =120°	20/90	103±7	297	975	1132	21	9,5	48	64
КН РКУП ₇₄₅₀ + 400 °C, 1 ч φ =110°	20/90	100-200	254	1100	1200	49	8,4	47	61
КН РКУП ₅₄₀₀ + ТРК ₄₀₀ + 400 °C, 1 ч	10/200	113±7	330	-	-	-	8,0	50	70

Соответствующая технологическая схема получения объемных и длинномерных полуфабрикатов с повышенным комплексом функциональных свойств приведена на рисунке 57.

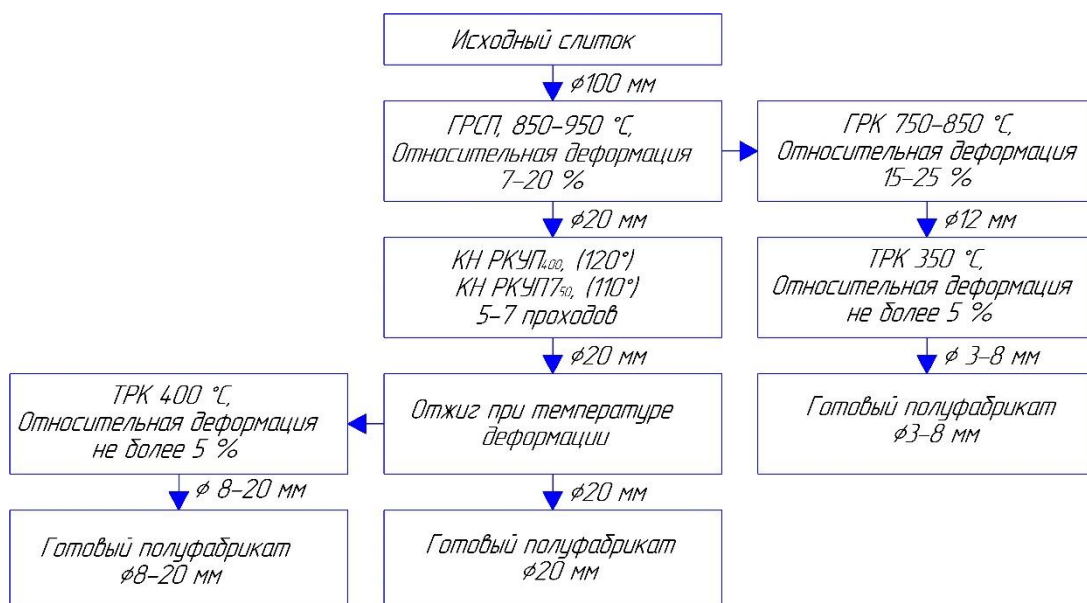


Рисунок 57 – Схема (алгоритм) получения объемных и длинномерных полуфабрикатов с повышенным комплексом функциональных свойств из СПФ Ti-Ni околоэквиатомного состава

После выплавки слитка, для всех рассматриваемых режимов получения объемных и длинномерных полуфабрикатов с повышенным комплексом функциональных свойств из СПФ Ti-Ni, предварительной обработкой является ГРСП при температурах деформации от 850 до 950 °С и степенью деформации за проход 7-20 %.

На следующем этапе для получения качественной бездефектной заготовки диаметром 20 мм и длиной 80-95 мм со смешанной нанокристаллической структурой без образования видимых макро- и микротрещин следует использовать РКУП в квазинепрерывном режиме. Угол пересечения каналов должен составлять 110 или 120°, количество проходов не менее 5, температура проведения РКУП от 450 до 400 °С, соответственно.

Для получения требуемого конечного диаметра заготовки от 20 до 8 мм следует использовать комбинированную ТМО по схеме КН РКУП + ТРК. При этом РКУП следует проводить по схеме, приведенной выше. После РКУП следует проводить ТРК при температуре от 400 до 450 °С с промежуточными нагревами до температуры деформации, не превышающими 15-25 мин, и с относительной степенью деформации за проход 1-5 %.

Для получения требуемого конечного диаметра заготовки от 8 до 3 мм и длиной более 1 м следует использовать ТРК с диаметра 12 мм при температуре 350 °С с относительной степенью деформации за проход не более 5 %. Исходная заготовка для деформации методом ТРК может быть получена с использованием горячей ротационнойковки или горячей радиально-сдвиговой прокатки при температурах от 750 до 850 °С.

ПДО при температуре деформации может быть использован в качестве заключительной операции после всех режимов ТМО, так как позволяет осуществить задание требуемой формы готовому изделию при сохранении стабильности структуры и уровня свойств, полученных после деформации материала.

Использование объемных и длинномерных полуфабрикатов СПФ Ti-Ni с повышенным комплексом механических и функциональных свойств в различных областях техники и медицины позволит снизить металлоемкость и значительно повысить эксплуатационные характеристики готовых изделий.

Глава 5 Структура и функциональные свойства СПФ Ti-Ni после применения РКУП в оболочке

5.1 Особенности проведения РКУП в оболочке

Применение КН РКУП позволило сформировать в объёмной заготовке СПФ Ti-Ni смешанную нанокристаллическую структуру со средним размером структурных элементов (103 ± 5) нм, тогда как максимальные значения функциональных свойств могут быть получены при формировании структуры со средним размером 40-80 нм [7]. Поэтому для изучения перспективы дополнительного уменьшения среднего размера структурных элементов СПФ Ti-Ni после РКУП было проведено исследование возможности проведения РКУП в специальной оболочке, необходимой для значительного снижения температуры деформации, за счет изменения напряженно-деформированного состояния заготовки в процессе прессования и обеспечения достаточной технологической пластичности никелида титана при пониженных температурах деформации.

На первом этапе изучения возможности проведения РКУП объемных образцов СПФ Ti-Ni околоэквиатомного состава при пониженных температурах деформации с использованием специальной оболочки из ст.3 деформацию образцов проводили по трем режимам. По первому режиму образец нагревали до температуры 350 °С в муфельной печи. После этого образец переносили в контейнер и осуществляли прессование. Температура контейнера также составляла 350 °С. По второму режиму образец без предварительного нагрева в печи помещали в контейнер, предварительно нагретый до температуры 330 °С, и проводили прессование. По третьему режиму образец без предварительного нагрева в печи помещали в холодный контейнер (комнатной температуры) и проводили прессование. Для каждого из режимов удалось выполнить всего один проход. При использовании первого и второго режимов РКУП деформация образцов прошла успешно (без видимых макродефектов), однако произошло разрушение оболочки. После применения третьего режима прессования при комнатной температуре образец разрушился вместе с оболочкой. Фотографии образцов поле деформации приведены на рисунке 58.



Рисунок 58 – Фотографии оболочки и заготовки СПФ Ti-Ni после РКУП

Проведение данных экспериментов показало нецелесообразность использования ст.3 в качестве материала оболочки, так как при проведении всех исследуемых режимов РКУП происходило разрушение оболочки в первом проходе. Поэтому на следующем этапе РКУП проводили с использованием оболочки из технически чистого железа (АРМКО-железа). При этом с целью исследования влияния размера заготовки на деформационное поведение СПФ ТН-1 в процессе РКУП в оболочке использовали два варианта диаметра заготовок из никелида титана – 6 и 12 мм. Проведение РКУП при комнатной температуре без предварительного нагрева в печи привело к разрушению заготовки диаметром 12 мм. Повышение температуры деформации до 100 °С с предварительным нагревом в течение 30 минут не привело к положительному результату: заготовка диаметром 12 мм также разрушилась после первого прохода РКУП. При этом целостность оболочек в обоих случаях сохранялась. Фотографии образцов приведены на рисунке 59.

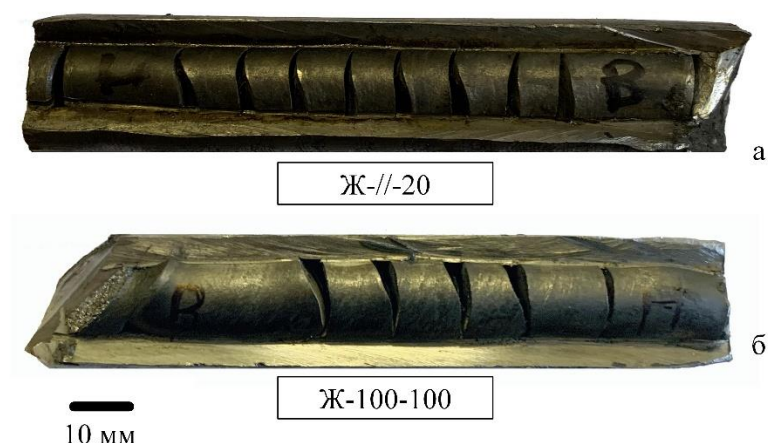


Рисунок 59 – Характер разрушения образцов СПФ Ti-Ni после применения РКУП в оболочке из чистого железа при комнатной температуре (а) и при температуре 100 °С (б)

Успешное прессование образцов СПФ Ti-Ni диаметром 6 и 12 мм удалось провести только при повышении температуры деформации до 200 °С. При этом ввиду отсутствия возможности точного определения состояния заготовки после одного прохода РКУП без вскрытия оболочки осуществляли только один проход. Фотографии образцов до и после прессования приведены на рисунке 60.

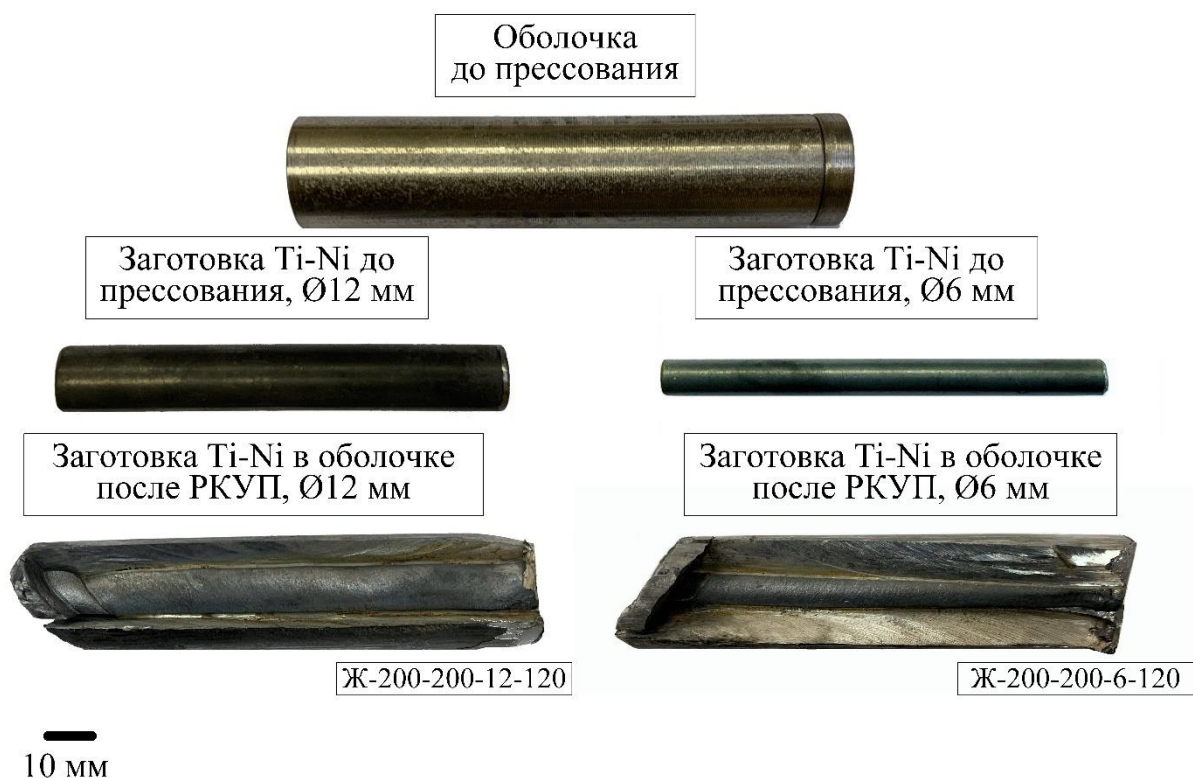


Рисунок 60 – Фотографии образцов СПФ Ti-Ni диаметром 6 и 12 мм после применения РКУП в оболочке из чистого железа при температуре 200 °С и $\varphi = 120^\circ$

Исходя из полученного опыта установлено, что косвенно о состоянии заготовки можно судить по показаниям давления в гидросистеме пресса или усилия прессования (в зависимости от имеющихся измерительных приборов). При разрушении заготовки в процессе прессования происходит заметное резкое уменьшение давления (при появлении первой сквозной трещины). В случае успешного протекания процесса прессования давление увеличивается до определённого значения, соответствующего установившейся стадии, после чего остается постоянными (или незначительно увеличиваются), как показано на рисунке 61.

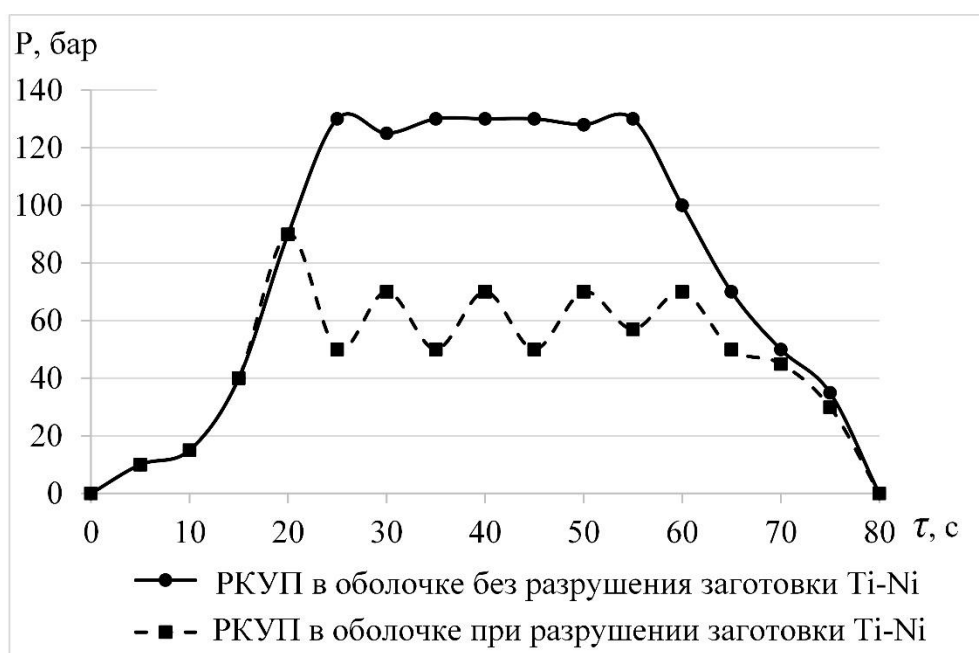


Рисунок 61 – График изменения давления в гидросистеме пресса при проведении РКУП в оболочке

На следующем этапе работы для исследования влияния увеличения деформационного наклепа на характер протекания РКУП в оболочке из чистого железа прессование заготовки СПФ Ti-Ni диаметром 6 мм при температуре 200 °С проводили с углом пересечения каналов $\varphi = 110^\circ$. Фотография образца после прессования приведена на рисунке 62.



Рисунок 62 – Фотографии образца СПФ Ti-Ni 6 мм после применения РКУП в оболочке из чистого железа при температуре 200 °С и $\varphi = 110^\circ$

Заготовку СПФ Ti-Ni, так же как и в случае прессования с $\varphi = 120^\circ$ удалось успешно продеформировать за один проход. Целостность оболочки после РКУП также сохранилась. При этом в процессе деформации было отмечено заметное увеличение давления в гидросистеме прессы по сравнению с таким же режимом РКУП с $\varphi = 120^\circ$, что косвенно подтверждает увеличение деформационного наклепа заготовки за счет увеличения степени относительной деформации.

Таким образом, было опробовано РКУП в оболочке заготовок СПФ Ti-Ni и показано преимущество оболочки из технически чистого железа по сравнению со ст.3. Была установлена температура прессования в оболочке из технически чистого железа – 200 °С, позволившая провести РКУП с углами пересечения каналов 120 и 110° и получить целостные заготовки диаметром 12 и 6 мм.

5.2 Результаты измерения твердости

Для оценки деформационного упрочнения после применения РКУП в оболочке при пониженных температурах деформации проводили измерения твердости, результаты которых представлены на рисунке 63.

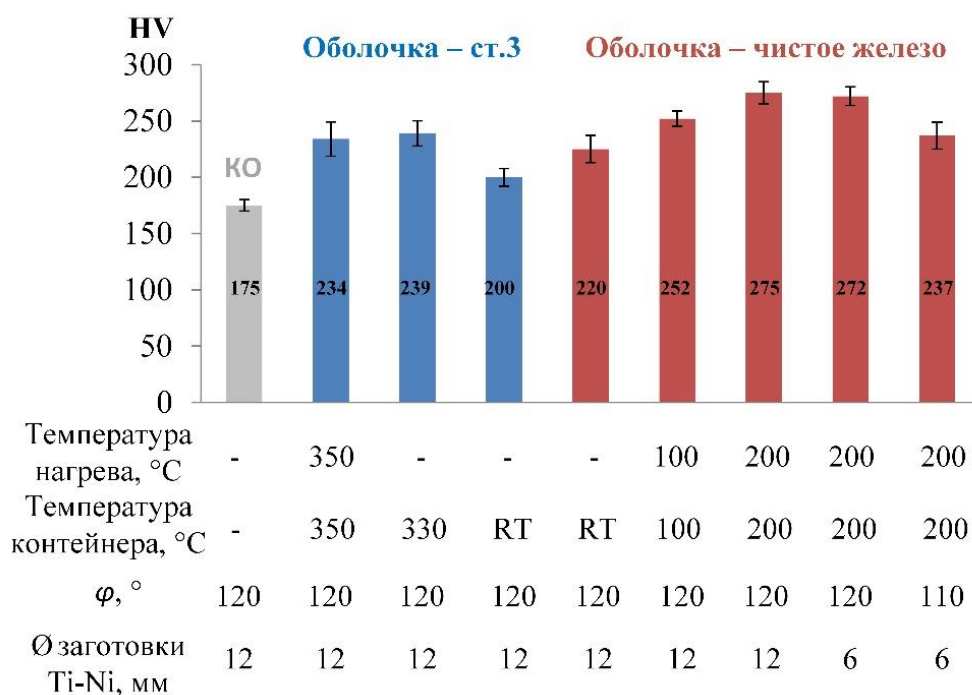


Рисунок 63 – Результаты измерения твердости образцов СПФ Ti-Ni после РКУП в оболочке по различным режимам

Исходя из полученных результатов установлено, что после всех исследуемых режимов РКУП в оболочке максимальные значения твердости были получены после РКУП при 200 °C с углом пересечения каналов 120° для прутков диаметром 6 и 12 мм, т.е. максимальные значения твердости были получены после применения режимов РКУП в оболочке, обеспечивающих сохранение целостности заготовки в процессе прессования. По сравнению с КО твердость выросла со 177 ед. HV до 272 и 275 ед. HV для заготовок диаметром 6 и 12 мм, соответственно. Результаты измерения твердости после прессования в оболочке из ст.3 оказались несколько ниже, поскольку прессование при пониженных температурах приводит к разрушению заготовки, и не позволяет упрочнить заготовку по всей длине. Деформация при температуре выше 300 °C сопровождается повышением вклада динамического разупрочнения заготовки в процессе прессования по сравнению с деформацией при 200 °C. Более низкая твердость после РКУП при 200 °C с углом пересечения каналов 110° может быть обусловлена смещением прямого МП в сторону более низких температур. Тогда измерение твердости при комнатной температуре происходит вблизи температуры M_n , что приводит к увеличению размера отпечатка за счет эффекта пластичности $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ превращения.

Дальнейшие исследования особенностей формирования структуры и комплекса свойств проводили только для режимов РКУП, обеспечивающих получение бездефектной

заготовки. Эти режимы обозначены как: Ж-200-200-12-120, Ж-200-200-6-120, Ж-200-200-6-110.

5.3 Структурные исследования

5.3.1 Рентгенографический анализ

Результаты исследования изменения фазового состава после различных режимов РКУП в оболочке, а также после КО для заготовки диаметром 12 мм представлены в виде рентгенограмм на рисунке 64.

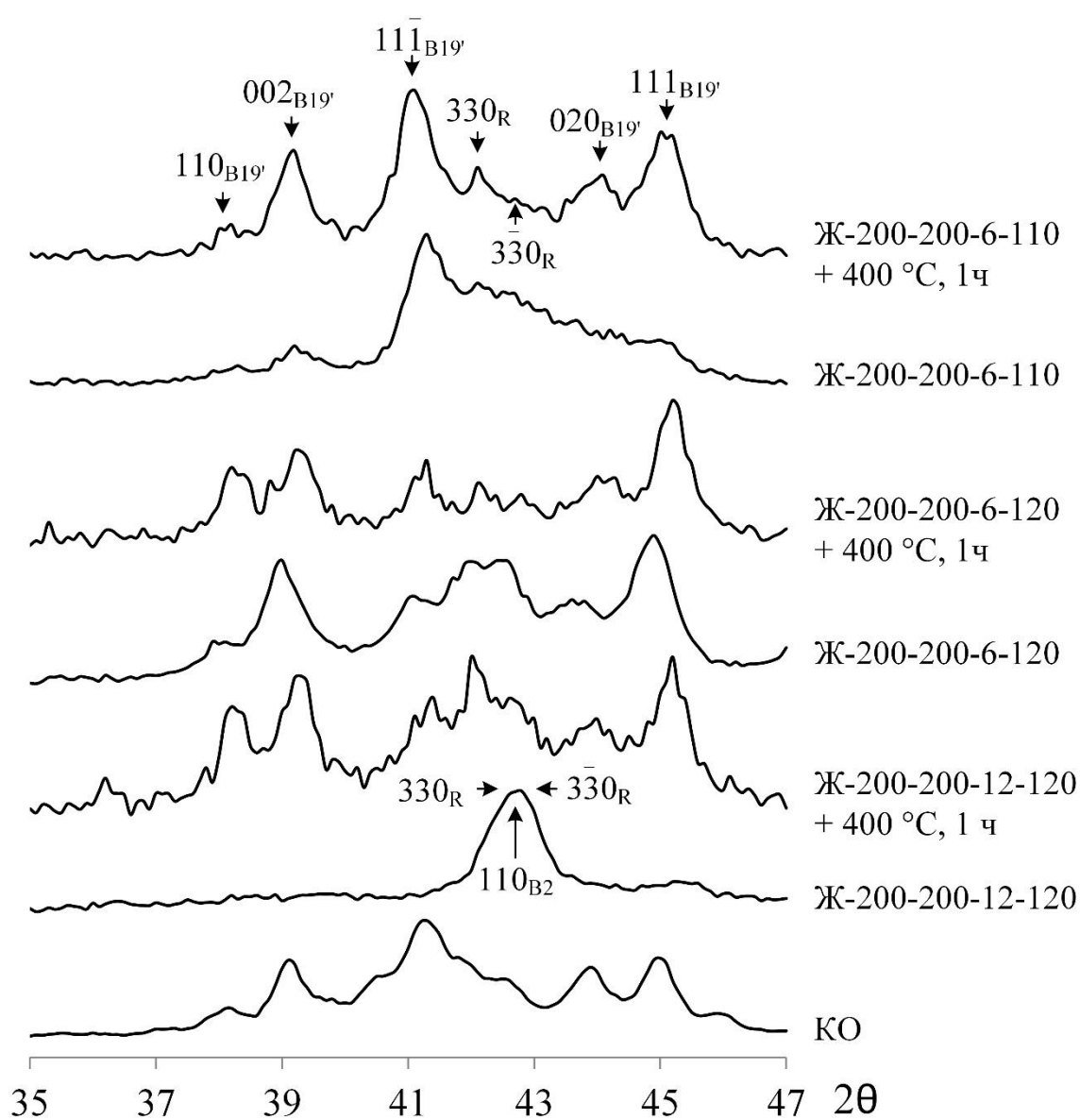


Рисунок 64 – Рентгенограммы, характеризующие фазовый состав образцов СПФ Ti-Ni при комнатной температуре после исследуемых режимов РКУП в оболочке из технического чистого железа и КО.

Как отмечалось ранее в разделе 4.1.1, при комнатной температуре после КО заготовки СПФ ТН-1 диаметром 12 мм, также как и в случае КО заготовки диаметром 20 мм, основной фазой является В19'-мартенсит. При этом в фазовом составе заготовки 12 мм наблюдается некоторое увеличение количества R- и В2-фазы, видимо, из-за неполного снятия деформационного наклепа после ГРК с 20 до 12 мм (раздел 4.1.1, рисунок 48, страница 84). Проведение РКУП по режиму Ж-200-200-12-120 должно приводить к резкому росту деформационного наклепа и соответствующему смещению интервала прямого МП в сторону более низких температур по сравнению с КО. Поэтому на рентгенограмме после данного режима идентифицируется только один широкий пик, состоящий из перекрывающихся друг друга линий R-фазы и В2-аустенита. ПДО при 400 °С, 1 ч приводит к частичному снятию деформационного наклепа и повышению температур прямого МП при комнатной температуре, приводящему к образованию В19'-мартенсита. Уменьшение диаметра заготовки СПФ ТН-1 до 6 мм (режим Ж-200-200-6-120), видимо, приводит к уменьшению накопленной степени деформации, поскольку фазовый состав при комнатной температуре представляет собой смесь В19'- и R-мартенситов с небольшим количеством В2-аустенита. Уменьшение угла пересечения каналов до 110° (режим Ж-200-200-6-110) приводит к тому, что сильно уширенные в результате увеличения деформационного наклепа линии В19'-мартенсита и R-фазы в интервале углов 2 θ 42-46° накладываются друг на друга с образованием одной наклонной линии, поэтому определение фазового состава сплава затруднено. ПДО при 400 °С, 1 ч приводит к разделению данных пиков, что позволяет определить фазовый состав после ПДО, который представляет собой смесь В19'- и R-мартенсита, причем количество R-фазы невелико.

Попытка оценить ширину мартенситных линий по рентгенограммам после охлаждения образцов в жидком азоте и последующего отогрева до комнатной температуры с целью максимального увеличения количества мартенсита при комнатной температуре не дали результата из-за сильного наложения рентгеновских линий, а также в связи с протеканием обратного мартенситного превращения при отогреве до комнатной температуры с образованием В2-аустенита и R-фазы.

Таким образом, проведение РКУП в оболочке из технически чистого железа образцов СПФ ТН-1 при температуре 200 °С за один проход приводит к заметному изменению фазового состава при комнатной температуре: увеличению количества R-фазы и В2-аустенита. Это происходит из-за сильного деформационного наклепа и соответствующего смещения интервала прямого МП в сторону более низких температур.

5.3.2 Просвечивающая электронная микроскопия

Результаты электронномикроскопического исследования образцов СПФ ТН-1 выявляют сложную структуру, сформированную после применения РКУП в оболочке из чистого железа и РКУП в оболочке в сочетании с ПДО, после охлаждения до комнатной температуры (рисунок 65).

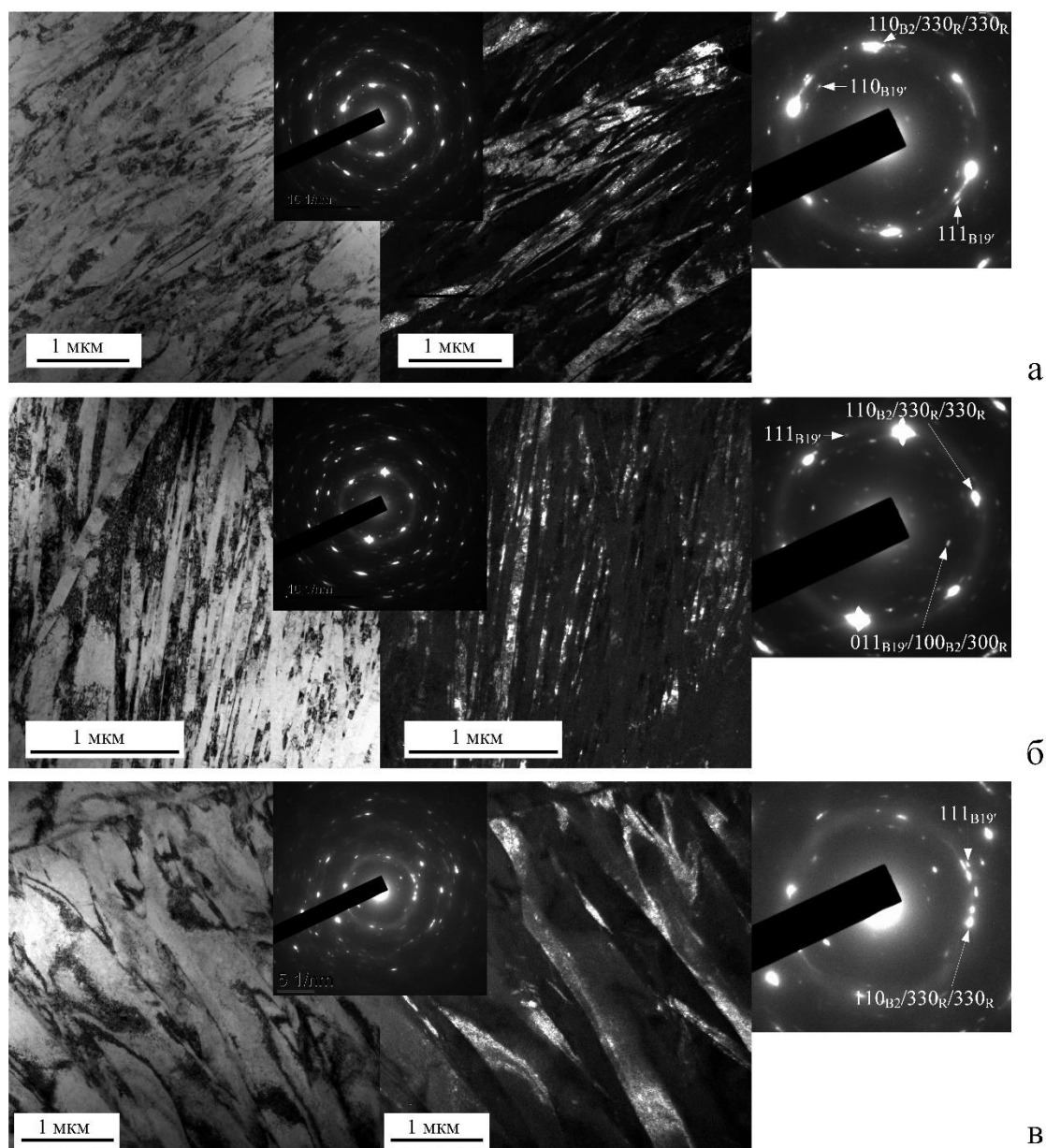


Рисунок 65 – Структура СПФ Ti-Ni после различных режимов РКУП в оболочке с $\varphi = 120^\circ$ при 200 °С: Ж-200-200-12-120 (а), Ж-200-200-12-120 + ПДО 400°С, 1ч (б), Ж-200-200-6-120 (в). Просвечивающая электронная микроскопия: слева светлопольные, справа темнопольные изображения, в центре дифракционные картины

Анализ светлопольных и темнопольных изображений совместно с дифракционными картинками показывает, что в формирующейся структуре присутствуют все три основные фазы: В19'- и R-мартенситы, а также В2-аустенит. На дифракционных картинах наблюдаются в основном непрерывные дуговые рефлексы небольшой протяженности, а также фрагментированные протяженные рефлексы. Это указывает на наличие как малоугловых, так и высокоугловых разориентировок в пределах соответствующих участков образца. Структура образца диаметром 12 мм после РКУП в оболочке при 200 °С с углом пересечения каналов 120° полосчатая с очень высокой плотностью свободных (не связанных в границы и субграницы) дислокаций (не менее 10^{11} см⁻²). Судя по темнопольным изображениям, деформационные полосы имеют знакопеременную кристаллографическую разориентировку. Средний поперечный размер деформационных полос составляет 95 ± 10 нм. Определение среднего размера структурных элементов (зерен и субзерен) затруднено, поскольку сформированная полосчатая структура не позволяет идентифицировать зеренные и субзеренные границы. ПДО при 400 °С, 1 ч не приводит к значительному изменению ширины деформационных полос, при этом плотность дислокаций несколько снижается. Уменьшение диаметра заготовки до 6 мм при проведении РКУП в оболочке не приводит к качественному изменению формирующейся структуры, которая также представляет собой полосчатую структуру деформации.

Таким образом, электронномикроскопическое исследование образцов СПФ ТН-1 после РКУП в оболочке показало, что деформация при температуре 200 °С за один проход приводит к образованию вытянутой полосчатой структуры деформации с высокой плотностью свободных дислокаций. Уменьшение диаметра заготовки не приводит к качественному изменению характера формируемой структуры.

5.4 Результаты испытаний на растяжение

Типичные диаграммы деформации после испытаний на растяжения образцов СПФ ТН-1 после применения различных режимов РКУП в оболочке приведены на рисунке 66. По результатам испытаний была составлена обобщающая таблица 16, в которой отражены механические свойства после исследуемых режимов ТМО.

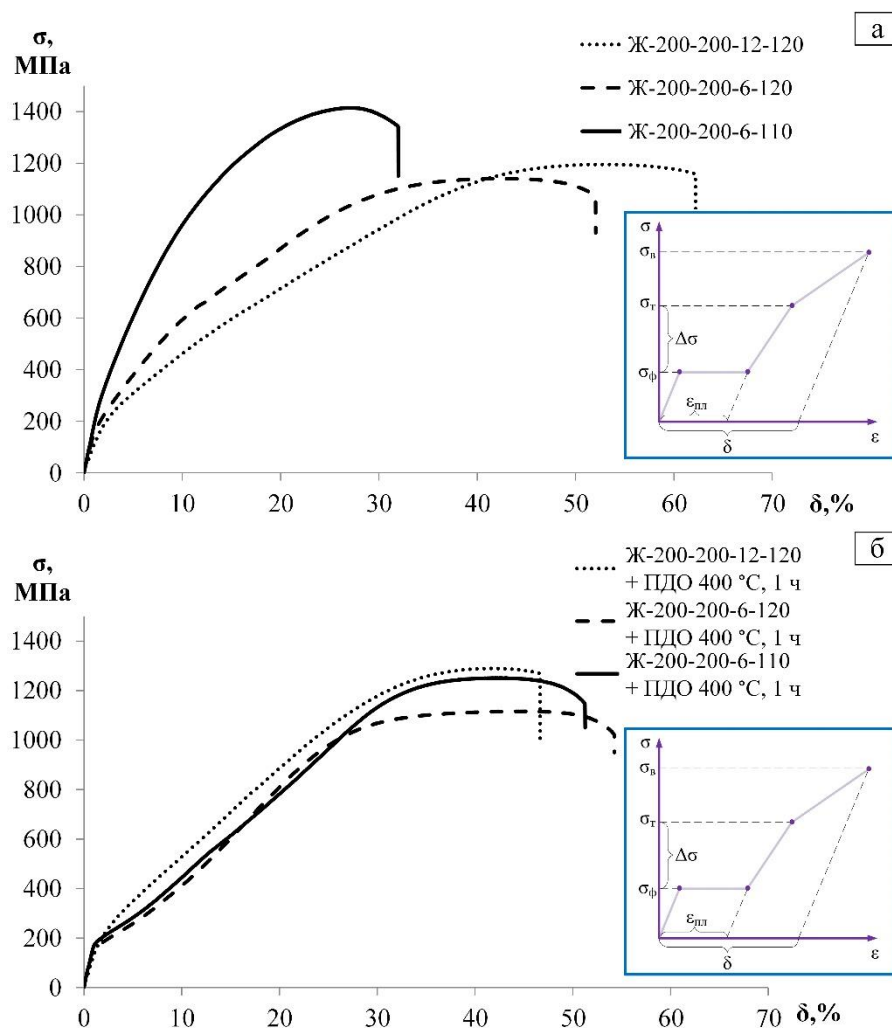


Рисунок 66 – Типичные диаграммы деформации образцов СПФ ТН-1 после РКУП в оболочке из чистого железа (а) и РКУП + ПДО (б)

Таблица 16 – Механические свойства образцов СПФ Ti-Ni после успешного применения РКУП в оболочке из технически чистого железа при температуре 200 °C

ТМО	σ_F , МПа	σ_T , МПа	$\Delta\sigma$, МПа	σ_B , МПа	δ , (%)
КО (12 мм)	140	520	380	945	105
Ж-200-200-12-120	225	1045	820	1200	47
Ж-200-200-12-120 + ПДО 200 °C, 1 ч	215	995	780	1290	36
Ж-200-200-6-120	205	950	745	1140	42
Ж-200-200-6-120 + ПДО 400 °C, 1 ч	185	910	725	1117	47
Ж-200-200-6-110	250	970	720	1415	24
Ж-200-200-6-110 + ПДО 400 °C, 1 ч	195	995	800	1251	43

Механическое поведение образцов СПФ ТН-1 после РКУП в оболочке типично для образцов с высокой степенью деформационного наклепа. На диаграммах деформации отсутствует ярко выраженная горизонтальная или наклонная площадка текучести, характеризующая протекание под нагрузкой превращения $R \rightarrow B19'$ и/или переориентацию $B19'$ -мартенсита в СПФ TiNi. Следует отметить заметное повышение прочностных характеристик после применения исследуемых режимов РКУП в оболочке: дислокационного предела текучести до 1045, 950 и 970 МПа, предела прочности до 1200, 1140 и 1415 МПа для режимов Ж-200-200-12-120, Ж-200-200-6-120 и Ж-200-200-6-110, соответственно, по сравнению с КО ($\sigma_T = 520$ МПа, $\sigma_B = 945$ МПа). Кроме того, значения прочностных характеристик после исследуемых режимов РКУП в оболочке с углом пересечения каналов 120° за один проход при 200°C находятся на уровне этих характеристик образцов после КН РКУП₇₄₀₀ с углом пересечения каналов $110/120^\circ$ ($\sigma_T = 1090/941$ МПа, $\sigma_B = 1150/1154$ МПа, соответственно), а в случае РКУП в оболочке с $\varphi = 110^\circ$ предел прочности превышает более чем на 200 МПа аналогичные значения КН РКУП₇₄₀₀. ПДО при 200°C , 1 ч не приводит к изменению общего вида диаграммы деформации после режима Ж-200-200-12-120. При этом происходит некоторое увеличение предела прочности с 1200 МПа в исходном состоянии до 1290 МПа после ПДО и уменьшение относительного удлинения с 47 до 36 %. ПДО при 400°C , 1 ч после режимов РКУП Ж-200-200-6-120 и Ж-200-200-6-110 приводит к некоторому уменьшению деформационного наклепа и появлению более выраженного перегиба на диаграммах деформации при переходе от упругой деформации к фазовой.

Таким образом, проведение РКУП в оболочке из технически чистого железа образцов СПФ ТН-1 при температуре 200°C за один проход после всех исследуемых режимов приводит к заметному росту механических характеристик сплава по сравнению с КО. Следует отметить, что уменьшение диаметра заготовки при проведении РКУП с одинаковыми температурно-деформационными параметрами приводит к некоторому уменьшению механических свойств, видимо, вследствие снижения деформационного наклепа.

5.5 Исследование функциональных свойств

5.5.1 Температурные интервалы мартенситных превращений

Типичные калориметрические кривые образцов СПФ Ti-Ni после КО и РКУП в оболочке из технически чистого железа приведены на рисунке 67. Результаты определения

характеристических температур МП после всех исследуемых режимов РКУП в оболочке приведены в таблице 17.

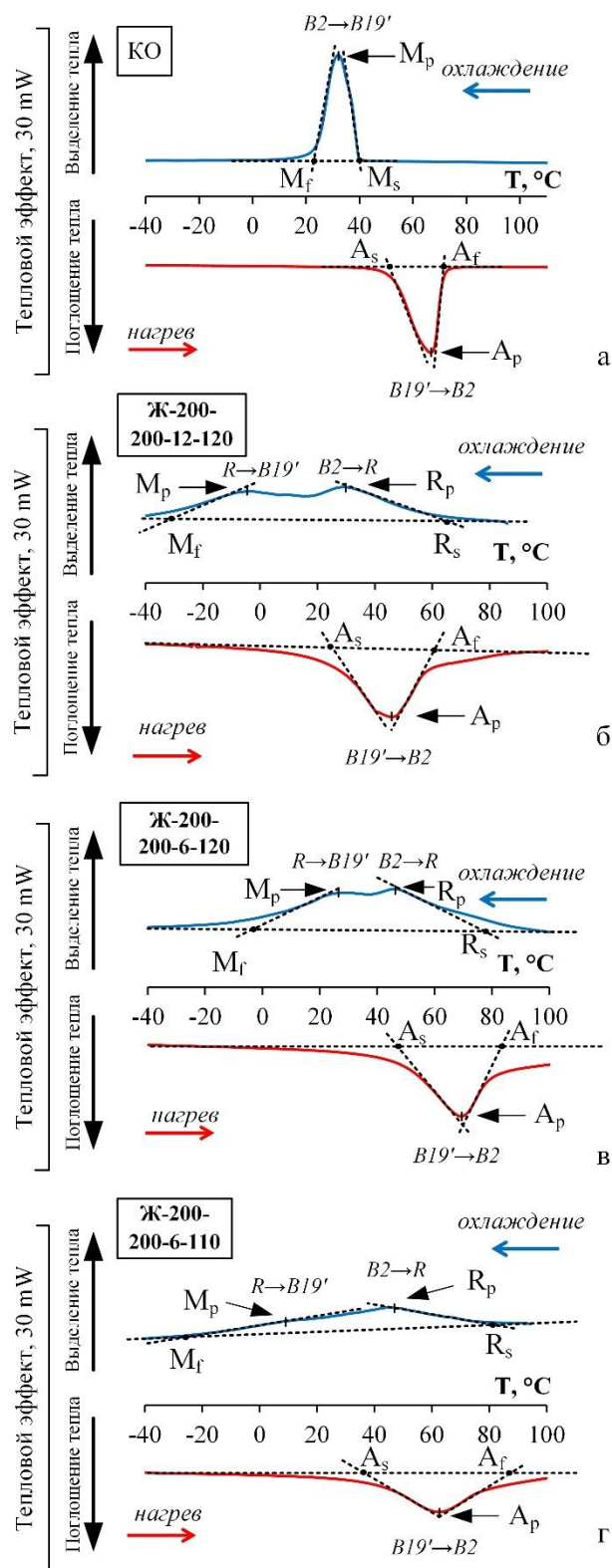


Рисунок 67 – Калориметрические кривые температур прямого и обратного МП СПФ Ti-Ni после КО (а), и РКУП в оболочке из технически чистого железа: Ж-200-200-12-120 (б), Ж-200-200-6-120 (в), Ж-200-200-6-110 (г)

Таблица 17 – Результаты ДСК для исследуемых в работе режимов РКУП в оболочке

ТМО	T_s^R , °C	T_R^P , °C	T_f^R , °C	M_s , °C	M^P , °C	M_f , °C	A_s , °C	A^P , °C	A_f , °C	A_s - A_f , °C	M_s/R_s - M_f , °C
КО	-	-	-	40	33	24	52	63	72	20	16
Ж-200-200-12	60	32	-	-	-8	-38	27	44	62	35	98
Ж-200-200-12 + ПДО 400 °C, 1 ч	52	38	-	-	11	-27	47	60	67	20	79
Ж-200-200-6-120	89	45	-	-	23	-13	44	69	84	40	102
Ж-200-200-6-120 + ПДО 400 °C, 1 ч	-	-	-	59	47	32	65	82	90	25	27
Ж-200-200-6-110	80	43	-	-	10	-38	32	58	95	63	118
Ж-200-200-6-110 + ПДО 400 °C, 1 ч	63	50	-	-	26	-30	52	73	84	32	93

После КО прутка диаметром 12 мм прямое и обратное МП протекают в одну стадию в относительно узком интервале температур, что характерно для рекристаллизованного состояния околэквиатомных СПФ Ti-Ni. Проведение РКУП в оболочке по всем исследуемым режимам приводит к заметному расширению интервалов прямого и обратного МП, а также разделению прямого МП на две стадии с превращением через промежуточную R-фазу из-за сильного деформационного наклепа. Расширение температурного интервала прямого и обратного МП происходит с 16 и 20 °C после КО до 98, 102, 118 °C и 35, 40, 63 °C после режимов Ж-200-200-12, Ж-200-200-6-120, Ж-200-200-6-110, соответственно. Также следует отметить заметное снижение температуры окончания прямого МП с 24 °C после КО до минус 38 °C после режимов Ж-200-200-12 и Ж-200-200-6-110, и минус 13 °C после Ж-200-200-6-120. ПДО при 400 °C, 1 ч приводит к некоторому снижению деформационного наклепа и, как следствие, к сужению интервалов прямого и обратного МП. При этом в случае режима Ж-200-200-6-120 ПДО приводит к одностадийному протеканию прямого МП без образования R-фазы и значительному повышению температуры конца прямого МП с минус 13 °C после РКУП до 32 °C после ПДО.

5.5.2 Деформационные характеристики формовосстановления

В таблице 18 представлены результаты определения величины обратимой деформации и степени восстановления формы образцов СПФ ТН-1 после применения исследуемых режимов РКУП в оболочке. Более наглядно изменение величины максимальной полностью обратимой деформации для всех режимов ТМО представлено на рисунке 68 в виде диаграммы.

Таблица 18 – Составляющие полной деформации при изгибе после различных режимов РКУП в оболочке

Режим ТМО	ϵ_t , %	ϵ_i , %	ϵ_e , %	$\epsilon_{r,1}^{max}$, %	ϵ_{rt} , %	ϵ_f , %	СВФ, %
КО	2,7	2,0	0,7	2,0	2,7	0,0	100
Ж-200-200-12-120	5,0	1,9	3,1	1,9	5,0	0	100
Ж-200-200-12-120 + ПДО 400 °С, 1 ч	10,6	7,3	3,3	6,9	10,1	0,4	95
Ж-200-200-6-120	8,4	5,0	3,4	4,8	8,2	0,2	96
Ж-200-200-6-120 + ПДО 400 °С, 1 ч	5,4	4,5	0,9	4,3	5,2	0,2	95
Ж-200-200-6-110	4,7	1,9	2,8	1,8	4,6	0,1	95
Ж-200-200-6-110 + ПДО 400 °С, 1 ч	6,3	4,9	1,4	4,7	6,1	0,2	96

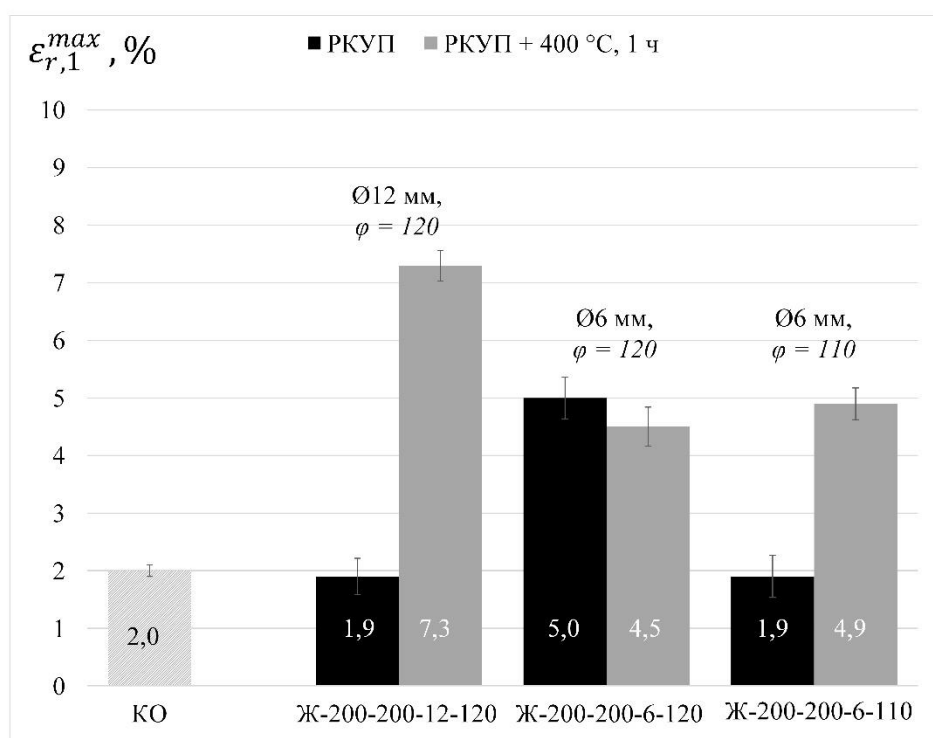


Рисунок 68 – Полностью обратимая деформации после исследуемых в работе режимов РКУП

Наиболее высокие значения максимальной полностью обратимой деформации и полной обратимой деформации были получены после режима Ж-200-200-12-120 + ПДО при 400 °C, 1 ч – 7,3 и 10,1 %. Данные значения заметно ниже полученных свойств образцов после КН РКУП_{7450/400} с углом пересечения каналов 110/120° ($\epsilon_{r,1}^{max} = 8,4/9,5$ %, $\epsilon_{rt} = 13,4/13,7$ %, соответственно). При этом следует отметить высокие значения величины упругой деформации после снятия нагрузки при деформации образцов РКУП в оболочке без ПДО. Причиной этого может быть повышение вклада сверхупругой деформации в видимую упругую.

Таким образом, в работе установлена возможность проведения РКУП СПФ Ti-Ni околэквиатомного состава методом РКУП с использованием специальной оболочки из технически чистого железа при пониженных температурах деформации. Температура деформации 200 °C, является минимальной с точки зрения получения бездефектной заготовки. Проведение РКУП СПФ Ti-Ni в специальной оболочке при 200 °C с углом пересечения каналов 120° за один проход приводит к формированию в СПФ Ti-Ni полосчатой деформационной структуры с высокой плотностью свободных дислокаций и средним поперечным размером деформационных полос 95 ± 10 нм, а также к увеличению полностью обратимой деформации по сравнению с КО. Однако, данные значения (7,3 % после режима Ж-200-200-12-120 в сочетании с ПДО при 400 °C, 1 ч) оказались ниже

величины полностью обратимой деформации, полученной после применения КН РКУП7 с углом пересечения каналов 110 и 120° при температуре 450 и 400 °С в сочетании с ПДО при 400 °С, 1 ч (8,4 % и 9,5 %, соответственно). Поэтому РКУП в оболочке является перспективным способом получения образцов СПФ Ti-Ni с нанокристаллической структурой и улучшенным комплексом свойств при условии появления технологической возможности увеличения количества проходов с одного до нескольких, что необходимо для формирования более равноосной структуры и дополнительного увеличения комплекса свойств.

Выводы

1. Определены оптимальные температурно-деформационные условия проведения РКУП в квазинепрерывном режиме СПФ ТН-1. Для проведения РКУП с углом пересечения каналов $\varphi = 120^\circ$ оптимальная температура деформации составляет 400°C , для проведения РКУП с $\varphi = 110^\circ - 450^\circ\text{C}$. Для формирования смешанной зеренной/субзеренной структуры с размером структурных элементов в нанометровом диапазоне число проходов при проведении квазинепрерывного РКУП должно быть не менее 5.

2. Температура деформации и соответствующее данной температуре максимальное количество проходов до разрушения заготовки из СПФ Ti-Ni определяют особенности формирования структуры при проведении РКУП в квазинепрерывном режиме. С повышением температуры квазинепрерывного РКУП с углом пересечения каналов 110° с 350 до 450°C в околоэквиатомном сплаве Ti-Ni происходит структурно-морфологический переход: форма структурных элементов (зерен и субзерен) изменяется от вытянутой к равноосной, размер структурных элементов увеличивается с менее чем 100 до $100-200$ нм, а плотность свободных дислокаций уменьшается, оставаясь в пределах одного порядка.

3. В результате применения квазинепрерывного РКУП при температуре 400°C за 7 проходов с углом пересечения каналов 120° в объемной заготовке СПФ Ti-Ni диаметром 20 мм и длиной 85 мм была сформирована смешанная нанокристаллическая структура со средним размером структурных элементов (103 ± 5) нм, недостижимая при традиционном РКУП, и обеспечившая получение наибольшей величины максимальной полностью обратимой деформации – $7,3\%$ без ПДО и $9,5\%$ с ПДО при температуре 400°C , 1 ч.

4. Установлены температурно-деформационные режимы проведения ротационнойковки как отдельной операции, позволяющие получать объемные и длинномерные полуфабрикаты СПФ Ti-Ni с ультрамелкозернистой структурой и улучшенным комплексом свойств. В результате применения теплой ротационнойковки при температуре 350°C с 12 до 5 мм была получена длинномерная заготовка СПФ Ti-Ni диаметром 5 мм и длиной $2,5$ м со смешанной субмикрокристаллической структурой со средним размером структурных элементов (126 ± 7) нм, обеспечившей высокий уровень механических (предел прочности – 1060 МПа) и функциональных (полностью обратимая деформация – $8,0\%$ после ПДО при 400°C , 1 ч) характеристик.

5. Для получения объемных и длинномерных субмикро- и наноструктурных полуфабрикатов с повышенными механическими и функциональными свойствами целесообразно применение метода квазинепрерывного РКУП в сочетании с ТРК как составляющей термомеханической обработки СПФ Ti-Ni. Сочетание квазинепрерывного

РКУП при 400 °С за 5 проходов и теплой ротационнойковки при 400 °С позволило сформировать весьма однородную по размеру структурных элементов (113 ± 7 нм) смешанную субмикроструктурную структуру и получить высокий комплекс механических (твёрдость 333 ед. НВ) и функциональных (полностью обратимая деформация – 8,0 % после отжига при 400 °С, 1 ч) свойств.

6. Отжиг при температуре деформации как заключительный этап термомеханической обработки после РКУП, ТРК или их сочетания устраняет избыточный деформационный наклеп, практически не изменяет размеры структурных элементов и оказывает положительное влияние на структуру и функциональные свойства околэквиатомных сплавов Ti-Ni.

7. Установлена возможность проведения РКУП СПФ Ti-Ni околэквиатомного состава методом РКУП с использованием специальной оболочки из технически чистого железа при пониженных температурах деформации. Температура деформации 200 °С, является минимальной с точки зрения получения бездефектной заготовки. Проведение РКУП СПФ Ti-Ni в специальной оболочке при 200 °С с углом пересечения каналов 120° за один проход приводит к формированию в СПФ Ti-Ni полосчатой деформационной структуры с высокой плотностью свободных дислокаций и средним поперечным размером деформационных полос 95 ± 10 нм.

8. На основании полученных результатов, выявленных закономерностей и особенностей деформационного поведения, структурообразования и формирования функциональных свойств разработаны рекомендации по оптимизации параметров технологии и режимов последеформационного отжига для получения объёмных и длинномерных заготовок околэквиатомных СПФ Ti-Ni с повышенным комплексом функциональных свойств. Результаты исследований по термомеханической обработке сплавов СПФ Ti-Ni, полученные в настоящей диссертации, использованы для оптимизации технологии производства прутков с повышенным уровнем механических и функциональных свойств в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ».

Список использованных источников

- 1 Otsuka K., Wayman C. (ed.). Shape memory materials. – Cambridge: Cambridge university press, 1999. – 284 p.
- 2 Brailovski V., Prokoshkin S., Terriault P., Trochu F., Shape Memory Alloys: fundamentals, modeling and applications. – Montreal: ETS Publishing house, 2003. – 851 p.
- 3 Miyazaki S., Fu Y.Q., Huang W.M. Thin Film Shape Memory Alloys: Fundamentals and Device Applications, Cambridge:Cambridge University Press, 2009. – 459 p.
- 4 Jani J.M., Leary M., Subic A., Gibson M.A. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities // Materials and Design. – 2014. – V.56, – P. 1078-1113.
- 5 Resnina N., Rubanik V. (ed.). Shape memory alloys: properties, technologies, opportunities. – Zurich: Trans Tech Publications, 2015. – 640 p.
- 6 Sun Q., Matsui R., Takeda K., Pieczyska E. Advances in Shape Memory Materials: In Commemoration of the Retirement of Prof. Tobushi H. – New York: Springer, 2017. – 241 p.
- 7 Brailovski V., Khmelevskaya I.Yu., Prokoshkin S.D., Pushin Y. G., Ryklina E.P., Valiev R.Z. Foundations of Heat and Thermomechanical Treatments and Their Effect on the Structure and Properties of Titanium Nickelide-Based Alloys // The Physics of Metals and Metallography. – 2004. – V. 97(1). – P.3-55.
- 8 Муслов С.А., Шеляков А.В., Андреев В.А. Сплавы с памятью формы: свойства, получение и применение в технике и медицине. – М: Мозартика, 2018. – 254 с.
- 9 Gunderov D., Churakova A., Lukyanov A., Prokofiev E., Pushin V., Kreitchberg A., Prokoshkin S. Features of the mechanical behavior of ultrafine-grained and nanostructured TiNi alloys // Materials Today: Proceedings. – 2017. – V.4(3), – P. 4825-4829.
- 10 Khmelevskaya I., Komarov V., Kawalla R., Prokoshkin S., Korpala G. Effect of Biaxial Isothermal Quasi-Continuous Deformation on Structure and Shape Memory Properties of Ti-Ni Alloys. // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2017. – V.26(8). – P.4011-4019.
- 11 Khmelevskaya I.Yu., Prokoshkin S.D., Dobatkin S.V., Tatyannin E.V., Trubitsyna I.B. Studies of composition, deformation temperature and pressure effects on structure formation in severely deformed TiNi-based alloy // Mater. Sci. Eng. A. – 2006. – V. 438-440. – P. 472-475.
- 12 Brailovski V., Prokoshkin S., Khmelevskaya I., Inaekyan K., Demers V., Dobatkin S., Tatyannin E. Structure and Properties of the Ti-50.0at% Ni Alloy After Strain Hardening and Nanocrystallizing Thermomechanical Processing // Materials Transactions. – 2006. – V.47. – №3. – P.795-804.
- 13 Stolyarov E.A., Prokofyev E.A., Prokoshkin S.D., Dobatkin S.V., Trubitsyna I.B., Khmelevskaya I.Y., Pushin V.G., Valiev R.Z. Structure features, mechanical properties and shape

memory effect in Ti-Ni alloy, processed by ECAP // The Physics of Metals and Metallography. – 2005. – V.100. – P.608-618.

14 Khmelevskaya I.Yu., Prokoshkin S.D., Trubitsyna I.B., Belousov M.N., Dobatkin S.V., Tatyagin E.V., Korotitskiy A.V., Brailovski V., Stolyarov V.V., Prokofiev E.A. Structure and properties of Ti–Ni-based alloys after equal-channel angular pressing and high-pressure torsion // Materials Science and Engineering A. –2008. V.481-482. – P.119-122.

15 Gunderov D., Lukyanov A., Prokofiev E., Churakova A., Pushin V., Prokoshkin S., Stolyarov V., Valiev R. Microstructure and mechanical properties of the SPD-processed TiNi alloys // Materials Science Forum. – 2013. – V.738. – P. 486-490.

16 Tong Y.X., Chen F., Guo B., Tian B., Li L., Zheng Y.F., Gunderov D.V., Valiev, R.Z. Superelasticity and its stability of an ultrafine-grained Ti49. 2Ni50. 8 shape memory alloy processed by equal channel angular pressing // Materials Science and Engineering: A. – 2013. – V.587. – P.61-64.

17 Tong Y.X., Hu K.P., Chen F., Tian B., Li L., Zheng Y. F. Multiple-stage transformation behavior of Ti49.2Ni50.8 alloy with different initial microstructure processed by equal channel angular pressing // Intermetallics. –2017. – V.85, –P.163-169.

18 Хунджуа. А.Г. Мартенситное превращение в сплавах с памятью формы. – М.: Физический факультет МГУ, 2011. – 44 с.

19 Прокошкин С.Д., Хмелевская И.Ю., Рыклина Е.П. Ультрамелкозернистые сплавы с памятью формы. Учебное пособие. – М.: НИТУ МИСиС, 2005. – 40 с.

20 Хунджуа А.Г. Эффект памяти формы и сверхупругости. – М.: Физический факультет МГУ, 2010. – 32 с.

21 Гюнтер. В.Э Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. – Томск: Изд-во МИЦ, 2006. – 296 с.

22 Курдюмов Г.В., Хандрос Л.Г. О термоупругом равновесии фаз при мартенситных превращениях. // Доклады Академии наук СССР. – 1949. – Т.66. – №2. – С.211-214.

23 Хачин В.Н. Мартенситная неупругость сплавов // Известия высших учебных заведений МВ и ССО СССР, Физика. – 1985. – Т.ХХVII. – С.88-104.

24 Перкинс Дж. Эффекты памяти формы в сплавах. – М.: Металлургия, 1979. – 472 с.

25 Лихачев В.А., Кузьмин С.Л., Каменцева З.П. Эффект памяти формы. – Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1987. – 216 с.

26 Хачин В.Н., Кондратьев В.В., Пушин В.Г. Никелид титана. Структура и свойства. – М.: Наука, 1992. – 160 с.

27 Коротицкий А.В. Оценка максимальной полностью обратимой деформации в моно- и поликристалле аустенита в бинарных сплавах Ti-Ni с памятью формы. – М.: НИТУ МИСиС, 2011. С.104-147.

28 Prokoshkin S.D., Korotitskiy A.V., Gundyrev V.M., Zeldovich V.I. Low-temperature X-ray diffraction study of martensite lattice parameters in binary Ti-Ni alloys // Materials Science and Engineering A. – 2008. – V.481-482. – P.489-493.

29 Коротицкий А.В. Концентрационные, температурные и деформационные зависимости параметров решетки мартенсита в бинарных сплавах Ti-Ni: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Коротицкий Андрей Викторович – М., 2004. – 119 с.

30 Егоров Л.В., Моржин А.Ф. Электрические печи. – М.: Металлургия, 1975. –352 с.

31 Итин В.И., Хачин В.Н., Гюнтер В.Э., Братчиков А.Д., Чернов Д.Б. Получение никелида титана методом СВС // Порошковая металлургия. – 1983. – №3. – С.4-6.

32 Zhao Y., Taya M., Kang Y., Kawasaki A. Compression behavior of porous NiTi shape memory alloy // Acta Materialia. – 2005. – V.53. – P.337-343.

33 Аксенов Г.И., Дроздов И.А., Сорокин А.М., Чернов Д.Б., Атякшев Ю.А. Фазовый состав и свойства спеченных образцов, спрессованных из порошковой смеси никеля и титана // Порошковая металлургия. – 1981. – №5. – С. 39-42.

34 Wu S., Chung C.Y., Liu X., Chu P.K., Ho J.P.Y, Chu C.L., Chan Y.L., Yeung K.W.W., Lu W.W., Cheung K.M.C., Luk K.D.K. Pore formation mechanism and characterization of porous NiTi shape memory alloys synthesized by capsule-free hot isostatic pressing // Acta Materialia. – 2007. – V.55. – P.3437-3451.

35 Андреев А.Л. Плавка и литье титановых сплавов. – М.: Металлургия, 1978. – 384с.

36 Андреев В.А., Юсупов В.С., Перкас М.М. Вакуумно-индукционная выплавка цилиндрических заготовок диаметром 90-120 мм из сплавов с памятью формы на основе никелида титана для последующей поперечно-винтовой прокатки – Витебск: УО «ВГТУ», (Монография в 2 т. Актуальные проблемы прочности, под ред. В.В. Рубаника), 2018. – Т.1. – С.192-209.

37 Bram M., Ahmad-Khanlou A., Heckmann A., Fuchs B., Buchkremer H.P., Stover D. Powder metallurgical fabrication processes for NiTi shape memory alloy parts // Materials Science and Engineering. – 2002. – A337. – P.254-263.

38 Yuan B., Zhang X.P., Zhu M., Zeng M.Q., Chung C.Y. A comparative study of the porous TiNi shape-memory alloys fabricated by three different processes // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2006. – V. 37(3). – P. 755-761

39 Ibrahim M.K., Hamzah E., Saud S.N. Nazim E. M. Powder Metallurgy Fabrication of Porous 51(at.%)Ni-Ti Shape Memory Alloys for Biomedical Applications // Shape Memory and Superelasticity. – 2018. – V.4. – P.327–336.

40 Андреев В.А. Способ получения прутков и способ получения тонкой проволоки из сплава системы никель-титан с эффектом памяти формы / Патент № 2536614 РФ, МПК C22F 1/18, C22C1/02. Оpubл. 27.12. 2014: бюл. № 29. – 10 с.

41 Радченко Ю.С. Ротационная ковка. – М.: Изд-во машиностроительной литературы, 1962. – 190 с.

42 Глезер А.М., Пермякова И.Е. Нанокристаллы, закаленные из расплава. – М: Физматлит, 2012. – 360 с.

43 Кунцевич Т.Э., Пушин А.В., Пушин В.Г. Микроструктура и свойства сплавов на основе никелида титана, полученных быстрой закалкой из расплава // Письма в ЖТФ. – 2014. – Т.40. – №.10. – С.88-94.

44 Шеляков А.В., Ситников Н.Н., Менушенков А.П., Ризаханов Р.Н., Ашмарин А.А. Формирование обратимого эффекта памяти формы в сплаве TiNiCu методом спиннингования // Известия Российской академии наук. Серия физическая. –2015. – Т.79(9). – С.1281-1281.

45 Олейникова С.В., Прокошкин С.Д., Капуткина Л.М., Хмелевская И.Ю., Кадников А.А., Зайцева Л.А. Влияние старения на механическое поведение сплава Ti-50.7% Ni // Технология легких сплавов. – 1990. – № 4. – С.28-34.

46 Oleinikova S.V., Khmelevskaya I.Yu., Prokoshkin S.D., Kaputkina L.M. Effect of aging on martensitic transformation in Ti-50.7 at.% Ni alloy // In proceedings of ICOMAT-92, 20-24 July 1992. Monterey, California Inst. of Adv. Studies. – 1993. – P.899.

47 Зельдович В.И., Собянина Г.А., Пушин В.Г., Хачин В.Н. Фазовые превращения в сплавах никелида титана. II Процесс старения при непрерывном охлаждении. // Физика металлов и металловедение. – 1994.– Т.77.– №1.– С.114-120.

48 Khalil-Allafi J., Eggeler G., Dlouhy A., Schmahl W., Somsen Ch. On the influence of heterogeneous precipitation on martensitic transformations in a Ni-rich NiTi shape memory alloy. // Material Science and Engineering A. – 2004. –V.378(1-2). – P.148-151.

49 Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н. Предпереходные явления и мартенситные превращения. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 368 с.

50 Бернштейн М.Л. Термомеханическая обработка металлов и сплавов. Т. 1, 2. – М.: Металлургия, 1968. – 1171 с.

51 Prokoshkin S.D. Regulation of the functional properties of shape memory alloys using thermomechanical treatments. Proc Int. Symp. on Shape Memory Alloys, 1999. Quebec City. CIMMP, 1999. – P. 267-277.

52 Лихачев В.А., Помыткин С.П., Шиманский С.Р. Влияние термомеханической обработки на последовательность фазовых превращений в сплавах на основе TiNi. // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1989. – №8. – С.11-17.

53 Прокошкин С.Д., Капуткина Л.М., Бондарева С.А. и др. Структура горячедеформированного аустенита и свойства Ti-Ni-Fe после ВТМО // Физика металлов и металловедение. – 1991. – №3. – С. 144-149.

54 Зельдович В.И., Хомская И.В., Фролова Н.Ю. и др. О зарождении R-мартенсита в никелиде титана // Физика металлов и металловедение. – 2001. – Т. 92. – №5. – С.84.

55 Прокошкин С.Д., Капуткина Л.М., Морозова Т.В., Хмелевская И.Ю. Дилатометрические аномалии и эффект памяти формы в сплаве титан-никель, подвергнутом низкотемпературной термомеханической обработке. ФММ, 1995. – Т. 80. – №3. – С.70-77.

56 Filip P., Mazanec K. Influence of work hardening and heat treatment on the substructure and deformation behaviour of TiNi shape memory alloys. // Scripta Metallurgica et Materialia. – 1995. – V.32(9) – P.1375-1380.

57 Лагунова М.И. Дилатометрические и структурные изменения при реализации обратимого и необратимого эффектов памяти формы в термически и термомеханически обработанных сплавах на основе никелида титана / Лагунова Маргарита Игоревна // канд. дисс. М.: НИТУ МИСиС, 1997. 135 с.

58 Хмелевская И.Ю., Лагунова М.И., Прокошкин С.Д. и др. Дилатометрическое и структурное исследование высокотемпературного формоизменения в сплавах на основе Ti - Ni при нагреве после НТМО. ФММ, 1998. – Т. 85. – №5. – С. 71-78.

59 Хмелевская И.Ю., Лагунова М.И., Прокошкин С.Д., Капуткина Л.М. Исследование обратимого эффекта запоминания формы в термически и термомеханически обработанных сплавах на основе Ti-Ni // Физика металлов и металловедение. – 1994. – Т.78. – №1. – С.83-88.

60 Бернштейн М.Л., Хасенов Б.П., Хасьянов У. Многократная реализация эффекта памяти формы в сплаве TiNi. // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1989. – №2. – С. 49-55.

61 Miyazaki S., Imai T., Igo Y. Effect of cyclic deformation on the pseudoelasticity characteristics of Ti - Ni alloys. // Met. Trans. A. – 1986. – V.17(1). – P.115-120.

62 Оцука К., Симидзу К., Судзуки Ю., Сэкигути, Тадаки Ц., Хомма. Т., Миядзаки С. Сплавы с эффектом памяти формы / Ред. Фунакубо Х.: Перевод с японского. – М.: Металлургия, 1990. – 224 с.

63 Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Центр «Интеграция», 2000. – 272 с.

64 Valiev R.Z., Korznikov A.V., and. Mulyukov R.R. Structure and properties of ultrafine-grained materials produced by severe plastic deformation Materials Science and Engineering, A 1993 V.168 P. 141-148

65 Valiev R. Z., Islamgaliev R. K., Alexandrov I. V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation // Progress in materials science. – 2000. – V.45(2). – P.103-189.

66 Valiev R. Z. Alexandrov I.V., Zhu Y.T., Lowe T.C. Paradox of strength and ductility in metals processed by severe plastic deformation // Journal of Materials research. – 2002. – V.17(1). – P.5-8.

67 Zhu Y. T., Lowe T. C., Langdon T. G. Performance and applications of nanostructured materials produced by severe plastic deformation // Scripta Materialia. – 2004. – V.51(8). – P.825-830.

68 Azushima A., Kopp R., Korhonen A., Yang D.Y., Micari F., Lahoti G.D., Groche P., Yanagimoto J., Tsuji N., Rosochowski A., Yanagida A. Severe plastic deformation (SPD) processes for metals // CIRP annals. – 2008. – V.57(2). – P.716-735.

69 Sabirov I., Enikeev N.A., Murashkin M.Y., Valiev, R. Z. Bulk nanostructured materials with multifunctional properties. – Berlin: Springer, 2015 – 118 p.

70 Cao Y., Ni S., Liao X., Song M., Zhu Y. Structural evolutions of metallic materials processed by severe plastic deformation // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2018. – V.133. – P.1-59.

71 Valiev R.Z., Estrin Y., Horita Z., Langdon T.G., Zehetbauer M.J., Zhu Y. Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation: ten years later // JOM. – 2016. – T.68(4). – P.1216-1226.

72 Koike J., Parkin D.M., Nastasi M. Crystal-to-amorphous transformation of NiTi induced by cold rolling // Journal of Materials Research. – 1990. – V.5. – P.1414-1418.

73 Tatyannin E.V., Kurdyumov V.G. Nucleation of the deformation induced amorphous phase at twin boundaries in TiNi alloy // Physics Status Solidi. – 1990. – V.121. –P.455-459.

74 Khmelevskaya I.Y., Trubitsyna I.B., Prokoshkin S.D., Dobatkin S.V., Tatyannin E.V., Stolyarov V.V., Prokofjev E. A. Thermomechanical treatment of Ti-Ni-based shape memory alloys using severe plastic deformation // Materials Science Forum. – Trans Tech Publications. – 2003. – V.426. – P.2765-2770.

75 Prokoshkin S. D., Brailovskii, V., Khmelevskaya, I. Y., Dobatkin, S. V., Inaekyan, K. E., Turilina, V. Y., Demers V., Tat'yanin, E. V. Creation of substructure and nanostructure in thermomechanical treatment and control of functional properties of Ti-Ni alloys with shape memory effect // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2005. – V.47(5). – P.182-187.

76 Prokoshkin S., Brailovski V., Inaekyan K., Korotitskiy A., Kreitchberg A. Thermomechanical treatment of TiNi intermetallic-based shape memory alloys // *Materials Science Foundations, Trans Tech Publications Ltd*. – 2015. – V.81. – P.260-341.

77 Prokoshkin S., Brailovski V., Inaekyan K., Demers V., Kreitchberg A. Nanostructured Ti–Ni shape memory alloys produced by thermomechanical processing // *Shape Memory and Superelasticity*. – 2015. – V.1(2). – P.191-203.

78 Li Y., Li J.Y., Liu M., Ren Y.Y., Chen F., Yao G.C., Mei Q.S. Evolution of microstructure and property of NiTi alloy induced by cold rolling // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V.653. – P.156-161.

79 Крейцберг А.Ю., Прокошкин С.Д., Браиловский В., Коротицкий А.В. Роль структуры и текстуры в реализации ресурса обратимой деформации наноструктурного сплава Ti-50.26 ат.% Ni // *Физика металлов и металловедение*. – 2014. – Т.115. – №.9. – С.986.

80 Shamsolhodaei A., Zarei-Hanzaki A., Moghaddam M. Structural and functional properties of a semi equiatomic NiTi shape memory alloy processed by multi-axial forging // *Materials Science and Engineering: A*. – 2017. – V.700. – P.1-9.

81 Lotkov A.I., Kashin O.A., Grishkov V.N., Krukovskii K.V. The influence of degree of deformation under isothermal abc pressing on evolution of structure and temperature of phase transformations of alloy based on titanium nickelide // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2015. – V.6(2). – P.96-104.

82 Lotkov A., Grishkov V., Zhapova D., Timkin V., Baturin A., Kashin O. Superelasticity and shape memory effect after warm abc-pressing of TiNi-based alloy // *Materials Today: Proceedings*. – 2017. – V.4(3). – P.4814-4818.

83 Khmelevskaya I., Komarov V., Kawalla R., Prokoshkin S., Korpala G. Features of Ti-Ni alloy structure formation under multi-axial quasi-continuous deformation and post-deformation annealing // *Materials Today: Proceedings*. – 2017. – V.4(3). – P.4830-4835.

84 Tatyannin E.V., Kurdyumov V.G., Fedorov V.B. Preparation of amorphous TiNi alloy by shear deformation under pressure // *Physics of metals and Metallography*. – 1986. – V.62. – P.33-37.

85 Структурообразование и функциональные свойства сплавов Ti-Ni после интенсивной пластической деформации / Трубицина И.Б. // Канд. дисс. М.: НИТУ МИСиС, 2005. 117 с.

86 Zhilyaev A.P., Langdon T.G. Using High-Pressure Torsion for Metal Processing: Fundamentals and Applications // Progress in Materials Science. – 2008. – V.53(6). – P.893-979.

87 Сегал В.М., Резников В.И., Дробышевский Ф.Е., Копылов В.И. Пластическая обработка металлов простым сдвигом // Изв. АН СССР. Металлы. –1981. – № 1. – С.115-123.

88 Сегал В.М. Развитие обработки материалов интенсивной сдвиговой деформацией // Металлы. – 2004. – № 1. – С.5-14.

89 Valiev R.Z. Nanomaterial advantage // Nature. – 2002. – V.419. – P.887. –889.

90 Valiev R.Z., Langdon T.G. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement // Progress in Materials Science. – 2006. – V.51. – P.881-981.

91 Kim H.S. Prediction of Temperature Rise in Equal Channel Angular Pressing // Materials Transaction. – 2001. – V.42. – № 3. – P.536-538.

92 Shahmir H., Nili-Ahmadabadi M., Mansouri-Arani M., Langdon T.G. The processing of NiTi shape memory alloys by equal-channel angular pressing at room temperature // Materials Science and Engineering A. – 2013. – A.576. – P.178-184.

93 Raab G. The innovation potential of ECAP techniques of severe plastic deformation // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2014. – V.63 012009

94 Kocich R., Kuncicka L., Machackova A. Twist Channel Multi-Angular Pressing (TCMAP) as a new SPD process: Numerical and experimental study // Materials Science and Engineering A. – 2014. – V.612. – P.445-455.

95 Научно-методологические основы проектирования процессов углового прессования / Боткин А.В. // Докт. дисс. Уфа: УГАТУ, 2013. 282 с.

96 Гундеров Д.В., Валиев Р.З., Рааб Г.И., Семенова И.П., Поляков А.В., Лукьянов А.В. Высокопрочный наноструктурный титан для имплантатов // Нефтегазовые технологии и новые материалы (проблемы и решения). – 2012. – № 1(16). – С. 276-286.

97 Gunderov D.V., Polykov A.V., Semenova I.P. Raab G.I., Churakova A.A., Gimaltdinova E.I., Sabirov I., Segurado J., Sitdikov V.D., Alexandrov I.V., Enikeev N.A, Valiev R.Z. Evaluation of microstructure, macrostructure and mechanical properties of commercially pure Ti during ECAP-conform processing and drawing // Materials Science and Engineering A. – 2013. – V.562. – P.128-136.

98 Эволюция микроструктуры и ее влияние на мартенситные превращения и неупругие свойства двойных сплавов на основе никелида титана при тепловой деформации / Жапова Д.Ю. // Канд. дисс. Томск: ИФПМ СО РАН, 2013. 280 с.

99 Prokoshkin S.D., Brailovski V., Inaekyan K.E., Demers V., Khmelevskaya I.Y., Dobatkin S.V., Tatyannin E.V. Structure and properties of severely cold-rolled and annealed Ti–Ni shape memory alloys // *Materials Science and Engineering: A*. – 2008. – V.481. – P.114-118.

100 Inaekyan K., Brailovski V., Prokoshkin S., Korotitskiy A., Glezer A. Characterization of amorphous and nanocrystalline Ti–Ni-based shape memory alloys // *Journal of Alloys and compounds*. – 2009. – V.473(1-2). – P.71-78.

101 Prokoshkin S.D., Khmelevskaya I.Y., Dobatkin S.V. Trubitsyna I.B., Tatyannin E.V., Stolyarov V.V., Prokofiev E.A. Alloy composition, deformation temperature, pressure and post-deformation annealing effects in severely deformed Ti-Ni based shape memory alloys // *Acta Materialia*. – 2005. – V.53. – P.2703-2714.

102 Demers V., Brailovski V., Prokoshkin S.D., Inaekyan K.E. Optimization of the cold rolling processing for continuous manufacturing of nanostructured Ti-Ni shape memory alloys // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2009. – V.209. – P.3096-3105.

103 Brailovski V., Prokoshkin S., Inaekyan K., Demers V. Functional properties of nanocrystalline, submicrocrystalline and polygonised Ti-Ni alloys processed by cold rolling and post-deformation annealing // *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. V.509. No.5. P.2066-2075.

104 Прокошкин С.Д., Браиловский В., Коротицкий А.В., Инаекян К.Э., Глезер А.М. Особенности формирования структуры никелида титана при термомеханической обработке, включающей холодную пластическую деформацию от умеренной до интенсивной // *Физика металлов и металловедение*. – 2010. – Т. 110. – № 3. – С.305-320.

105 Prokoshkin S.D., Khmelevskaya I.Yu., Brailovski V., Trochu F., Turilina V.Y. Structure and deformation diagrams of NiTi alloys subjected to a low-temperature thermomechanical treatment with postdeformation heating // *Physics of Metals and Metallography*. – 2001. – V. 91. – №. 4. – P. 423-431.

106 Facchinello Y., Brailovski V., Prokoshkin S.D., Georges T., Dubinskiy S. M. Manufacturing of alloys by means of cold/warm rolling and annealing thermal treatment // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2012. – Т. 212. – №. 11. – С. 2294-2304.

107 Shahmir H., Nili-Ahmadabadi M., Huang Y., Jung J.M., Kim H.S., Langdon T.G. Shape memory effect in nanocrystalline NiTi alloy processed by high-pressure torsion // *Materials Science and Engineering: A*. – 2015. – V.626. – P.203-206.

108 Khmelevskaya I.Y., Prokoshkin S.D., Dobatkin S.V., Stolyarov V.V. Structure and properties of severely deformed Ti-Ni-based shape memory alloys // *Journal de Physique IV (Proceedings)*, EDP sciences. – 2003. – V.112. – P.819-822.

109 Татьянан Е.В., Курдюмов В.Г., Федоров В.Б. Получение аморфного сплава TiNi при деформации сдвигом под давлением // *Физика металлов и металловедение*. – 1986. – Т.62. – Вып.1. – С.133-137.

110 Komarov V., Khmelevskaya I., Korpala G., Kawalla R., Prokoshkin S. Metal Forming Aspects of Cyclic Severe Plastic Deformation of Ti-Ni Shape Memory Alloys Using MaxStrain Device // *Key Engineering Materials*. – 2017. – V.746. – P.214-218.

111 Столяров В.В., Прокофьев Е.А., Прокошкин С.Д., Добаткин С.В., Трубицына И.Б., Хмелевская И.Ю., Пушин В.Г., Валиев Р.З. Структурные особенности, механические свойства и эффект памяти формы в сплавах TiNi, подвергнутых равноканальному угловому прессованию // *Физика металлов и металловедение*. – 2005. – Т.100. – №6. – С.91-102.

112 Pushin V.G., Stolyarov V.V., Valiev R.Z., Lowe T.C., Zhu Y. Nanostructured TiNi-based shape memory alloys processed by severe plastic deformation // *Materials Science and Engineering: A*. – 2005. – V.410. – P.386-389.

113 Tong Y.X., Guo B., Chen F., Tian B., Li L., Zheng Y. F., Prokofiev E.A., Gunderov D.V., Valiev R.Z. Thermal cycling stability of ultrafine-grained TiNi shape memory alloys processed by equal channel angular pressing // *Scripta Materialia*. – 2012. – V. 67(1). – P.1-4.

114 Zhang D.T., Bao G.U.O., Tong Y.X., Bing T.I.A.N., Li L., Zheng Y.F., Gunderov D.V., Valiev, R.Z. Effect of annealing temperature on martensitic transformation of Ti_{49.2}Ni_{50.8} alloy processed by equal channel angular pressing // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2016. – V.26. – №. 2. – P.448-455.

115 Лотков А.И., Батурин А.А., Гришков В. Н., Копылов В. И., Тимкин В. Н. Влияние равноканально-углового прессования на измельчение зерна и неупругие свойства сплавов на основе никелида титана // *Известия Высших Учебных Заведений. Черная Металлургия*. – 2015. – Т. 57. – №. 12. – С. 50-55.

116 Pushin V.G., Valiev R.Z., Zhu Y.T., Prokoshkin S.D., Gunderov D.V., Yurchenko L.I. Effect of equal channel angular pressing and repeated rolling on structure phase transformations and properties of TiNi shape memory alloys // *Materials Science Forum*. – 2006. –V.503-504. – P.539-544.

117 Shahmir H., Nili-Ahmadabadi M., Langdom G T. Shape memory effect of TiNi alloy processed by ECAP followed by post deformation annealing // *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*. – 2014.– V. 63.– P. 12111.

- 118 Shahmir H., Nili-Ahmadabadi M., Mansouri-Arani M., Khajezade A., Langdon T. G. Evaluating a New Core-Sheath Procedure for Processing Hard Metals by Equal-Channel Angular Pressing // *Advanced Engineering Materials*. – 2014. – V. 16(7). – P.918-926.
- 119 Shahmir H., Nili-Ahmadabadi M., Wang C.T., Jung J.M., Kim H.S., Langdon T.G. Annealing behavior and shape memory effect in NiTi alloy processed by equal-channel angular pressing at room temperature // *Materials Science and Engineering: A*. – 2015. – V.629. – P.16-22.
- 120 Shahmir H., Nili-Ahmadabadi M., Mansouri-Arani M., Khajezade A., Langdon T. G. Evaluating the room temperature ECAP processing of a NiTi alloy via simulation and experiments // *Advanced Engineering Materials*. – 2015. – V.17(4). – P.532-538.
- 121 Займовский В.А., Поляк Е.И., Фалдин С.А. Строение и свойства металлов и сплавов // *Лабораторный практикум*, М: НИТУ МИСиС, 1988.
- 122 Lin H.C., Wu S.K., Strengthening effect on shape recovery characteristic of the equiatomic TiNi alloy // *Scripta Metall. Mater.* – 1992. – V.26. – P.59-62.
- 123 Полякова К.А., Рыклина Е.П., Прокошкин С.Д., Дубинский С.М. Зависимость функциональных характеристик термомеханически обработанного никелида титана от размера структурных элементов аустенита // *Физика металлов и металловедение*. – 2016. – Т.117. – №8. – С.845-855.
- 124 Prokoshkin S., Brailovski V., Dubinskiy S., Inaekyan K., Kreitchberg, A. Gradation of nanostructures in cold-rolled and annealed Ti–Ni shape memory alloys // *Shape Memory and Superelasticity*. – 2016. – V. 2(1). – P.12-17
- 125 Gunderov D., Churakova A., Lukyanov A., Prokofiev E., Pushin V., Kreitchberg A., Prokoshkin S. Features of the mechanical behavior of ultrafine-grained and nanostructured TiNi alloys // *Materials Today: Proceedings*. – 2017. – V.4(3). – P.4825-4829.
- 126 Prokoshkin S., Dubinskiy S., Brailovski V. Features of a nanosubgrained structure in deformed and annealed Ti–Ni SMA: A brief review // *Shape Memory and Superelasticity*. – 2019. – V. 5. – 4. – С. 336-345.
- 127 Kreitchberg A., Brailovski V., Prokoshkin S., Gunderov D., Khomutov M., Inaekyan K. Effect of the grain/subgrain size on the strain-rate sensitivity and deformability of Ti-50 at.%Ni alloy // *Materials Science and Engineering A*. – 2015. – V. 622. – P. 21-29.
- 128 Pushin V.G, Lotkov A.I., Kolobov Y.R., Valiev R.Z., Dudarev E.F., Kuranova N.N., Dyupin A.P., Gunderov D.V., Bakach G.P. On the nature of anomalously high plasticity of high-strength titanium nickelide alloys with shape-memory effects: I. Initial structure and mechanical properties // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2008. – V.106(5), – P.520-530.

129 Dudarev E.F., Valiev R.Z., Kolobov Yu.R., Lotkov A.I., Pushin V.G., Bakach G.P., Gunderov D.V., Dyupin A.P., Kuranova N.N. On the nature of anomalously high plasticity of high-strength titanium nickelide alloys with shape-memory effects: II. Mechanisms of plastic deformation upon isothermal loading // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2009. – V.107(3). – P.298-311.

130 Ryklina E.P., Prokoshkin S.D., Chernavina A.A. Peculiarities of implementation of abnormally high shape memory effects in thermomechanically treated Ti-Ni alloys // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2013. – V.4(4). – P.348-355.

131 Ryklina E., Prokoshkin S., Kreytsberg A. Abnormally high recovery strain in Ti-Ni-based shape memory alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V.577(1). – P.255-258.

132 Khmelevskaya I.Y., Prokoshkin S.D., Makushev S.Y. Structure and shape recovery characteristics of Ti-50.0%Ni thermomechanically treated industrial wire // *Abstract Book of ESOMAT 2009*. Prague, Institute of Physics. – 2009. – P.133

Приложение А

Таблица А1 – Положение пиков рентгеновских линий после исследуемых режимов РКУП

Режим обработки				Положение пика линий						
Угол пересечения каналов $\varphi, ^\circ$	Температура деформации, $^\circ\text{C}$	Количество проходов	Температура отжига, $^\circ\text{C}$	$110_{\text{B}19'}$	$002_{\text{B}19'}$	$1\bar{1}1_{\text{B}19'}$	$3\bar{3}0_{\text{R}}$	330_{R}	$020_{\text{B}19'}$	$111_{\text{B}19'}$
-	-	-	750 (КО)	38,2	39,0	41,1	42,2	42,6	43,7	44,9
120	350	3	-	37,9	39,2	41,3	42,2	42,5	43,7	45,1
120	350	3	350	38,1	39,2	41,2	42	42,4	43,7	45,1
120	350	3	400	37,9	39,1	41,3	42,1	42,6	43,8	45,1
110	350	2	-	38,2	39,1	41,2	42,2	42,5	43,8	44,8
110	350	2	400	38,1	39,1	41,2	42,1	42,6	43,8	44,9
120	400	3	-	38,1	39,1	41,2	42,2	42,6	43,8	44,9
110	400	3	-	38,1	39,1	41,2	42,1	42,6	43,7	44,8
110	400	3	400	38,2	39	41,1	42,2	42,6	43,9	44,8
110	450	7	-	38,2	39,1	41,2	42,1	42,6	43,8	44,6
110	450	7	400	38,3	39	41,3	42,1	42,7	43,9	44,7
120	400	7	-	37,9	39,1	41,2	42	42,3	43,8	45,0
120	400	7	400	38,2	39,3	41,2	42,1	42,7	43,9	45,1
После перевода в мартенситное состояния при комнатной температуре путем погружения в жидкий азот										
110	450	7	-	38,1	39,1	41,3	-	-	43,8	45,0
110	450	7	400	38,1	39,1	41,3	-	-	43,8	45,0
120	400	7	-	38,2	39,1	41,2	-	-	43,8	45,0
120	400	7	400	38,1	39,1	41,2	-	-	43,9	44,9

Приложение Б

Для предоставления
в Диссертационный совет
НИТУ «МИСиС»

«Утверждаю»

Генеральный директор

ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ»

Андреев В. А.



«15» апреля 2021 года

АКТ

**внедрения результатов диссертационной работы Карелина Романа Дмитриевича
«Формирование структуры и функциональных свойств никелида титана на
основе квазинепрерывной интенсивной пластической деформации в цикле
Р.К.У.П. и ротационной ковки»**

Мы, нижеподписавшиеся представители ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ», настоящим актом подтверждаем, что полученные в диссертационном исследовании на соискание ученой степени кандидата технических наук Карелина Романа Дмитриевича результаты являются практически значимыми, а приведенные в нем рекомендации успешно реализованы в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ».

Предложенные оптимальные режимы термомеханической обработки сплавов Ti-Ni с памятью формы были успешно апробированы и использованы при изготовлении объемных и длинномерных полуфабрикатов с улучшенным комплексом механических и функциональных свойств.

Генеральный директор ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ»
к.т.н., член.-корр. Академии Медико-Технических наук

 В.А. Андреев

Начальник производственного участка ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ»

 Н.В. Якушевич