

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

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**

Специальность 05.16.01 – «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»

Автореферат 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

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

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.

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 (ГРСП) 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 характеристик, который заметно уступает их теоретическому ресурсу, заложенному в СПФ Ti-Ni.

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). Известно, что формирование полностью нанокристаллической (НК) структуры со средним размером зерна в диапазоне 40-80 нм обеспечивает реализацию максимального уровня основных 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). 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 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.

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 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 околоэквиатомных 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.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

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 околоэквиатомного состава по сравнению с традиционными технологиями производства.

3 Впервые проведена деформация объемной заготовки СПФ Ti-Ni околоэквиатомного 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 околосквадного состава.

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

3 Достижение максимально высоких для околосквадного 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 околосквадного 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 «EEIGM», г. Москва, 2019 г.

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

11 VII Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2020», 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.

Получены следующие награды:

Победитель конкурса на получения стипендии Фонда «Arconic» для молодых ученых и преподавателей в 2019/2020 учебном году в рамках программы по поддержке технического образования. Дипломы за победу в открытом конкурсе молодых ученых на лучшую научно-исследовательскую работу в рамках VII и VIII Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», г. Москва, 2017, 2019 гг. Дипломы за лучший устный доклад среди молодых ученых, представленный на Научно-техническом семинаре «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов», г. Москва, 2016 и 2019 гг. Дипломы за лучший устный доклад, представленный на XIII, XV XVI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», г. Москва. 2016, 2018, 2019 гг. Диплом за лучший устный доклад в рамках IX-й Евразийской научно-практической конференции «ПРОСТ 2018», г. Москва, 2018 г. Диплом лауреата конкурса «Молодые ученые» XXIII Международной промышленной выставки «Металл Экспо», г. Москва, 2017 г. Диплом за лучший устный доклад на международной научной конференции «Сплавы с эффектом памяти формы» к 85-летию со дня рождения В. А. Лихачева, г. Санкт Петербург, 2016 г. Диплом лауреата конкурса «Молодые ученые» XXI Международной промышленной выставки «Металл Экспо», г. Москва, 2015. Диплом за 1 место в научной конференции кафедры ОМД в рамках 72-х Дней науки НИТУ МИСиС, г. Москва, 2017 г. Победитель конкурса на получения стипендии Фонда «Alcoa/Arconic» для студентов в 2016/2017 учебном году в рамках программы по поддержке технического образования. Диплом Студента года НИТУ «МИСиС» в номинации «Наука», г. Москва, 2016 г. Диплом за 1 место в научной конференции кафедры ОМД в рамках 71-х Дней науки НИТУ МИСиС, г. Москва, 2016 г.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 1 Аналитический обзор литературы

В данной главе рассмотрены механизмы эффекта памяти формы и основные механические и функциональные свойства СПФ. Представлены традиционные технологии производства полуфабрикатов СПФ Ti-Ni. Проведен анализ влияния ТМО, включающей ИПД, на формирование структурно-фазового состояния и комплекса функциональных свойств СПФ Ti-Ni. Показана необходимость использования новых схем деформации с целью формирования в объемных образцах СПФ Ti-Ni НК структуры и реализации максимально высокого комплекса функциональных свойств. На основе анализа литературного обзора были сформулированы цель и задачи работы.

ГЛАВА 2 Материалы и методы исследования

В данной главе представлены химический состав (таблица 1) и режимы ТМО исследуемого сплава, приведены методики экспериментальных исследований.

В качестве исходной заготовки для проведения исследований были использованы горячекатаные прутки СПФ ТН-1 диаметром 20 мм. Закалка при температуре 750 °С в течение 30 минут с охлаждением в воде была применена в качестве контрольной обработки (КО).

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

РКУП в работе проводили в традиционном (ТР) и квазинепрерывном (КН) режимах с углом пересечения каналов 120° и 110° при температурах от 350 до 450 °С, а также в специальной оболочке. Отличие КН режима РКУП от ТР показано на рисунке 1. Режимы проведения РКУП приведены в таблицах 2 и 3. Образцы диаметром 12 и 6 мм для проведения РКУП в оболочке получали из исходных заготовок методом горячей РК (ГРК) при температуре 850 °С.

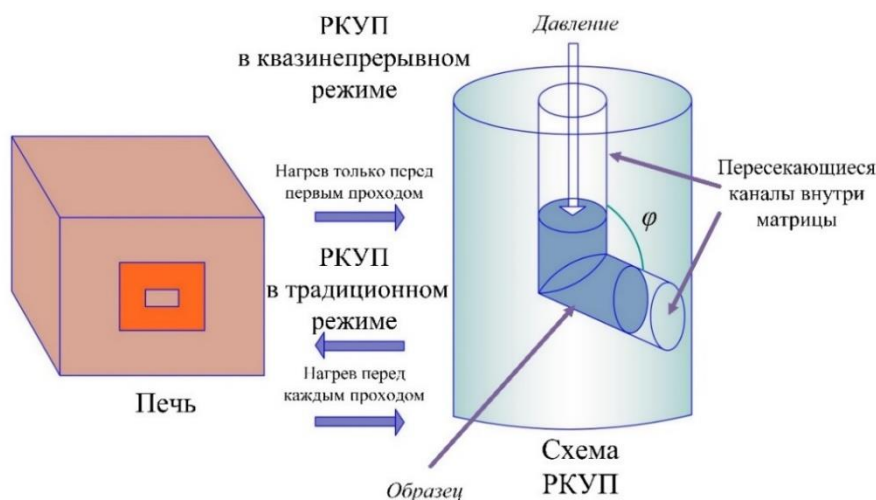


Рисунок 1 – Схема проведения РКУП в традиционном и квазинепрерывном режимах

Таблица 2 – Исследуемые режимы РКУП и отжига

Режим РКУП	Угол пересечения каналов, град	Температура РКУП, °С	Количество проходов, п	Накопленная деформация, ϵ	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

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

Ротационную ковку в работе проводили по двум режимам: 1 – ГРК с диаметра 20 мм до диаметра 12 мм при температуре 850 °С с ПДО при температуре 750 °С в течение 30 минут и последующая теплая РК (ТРК) до диаметра 5 мм при температурах 450 и 350 °С; 2 – ТРК при 350 °С с диаметра 20 мм до диаметра 5 мм. Для проведения комбинированных ТМО использовали прутки после проведения ТР и КН РКУП. После ТР РКУП₆₄₅₀ ТРК проводили при температуре 450 °С до диаметра 5 мм. После КН РКУП₅₄₀₀ ТРК проводили при температуре 400 °С до диаметра 10 мм. Режимы РК и комбинированных обработок приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Режимы ТРК и комбинации РКУП + РК

РКУП		РК				Отжиг	
Режим	Кол-во проходов	Т, °С	d ₀ , мм	d ₁ , мм	L _к , мм	Т, °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

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.

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

Исследование характеристических температур прямого и обратного мартенситных превращений (МП) проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)

на калориметре «Mettler Toledo». Скорость изменения температуры при нагреве и охлаждении образцов в интервале температур от минус 100 до 140 °С составляла 10 °С/мин.

Механические свойства определяли с помощью измерения твердости и испытаний на растяжение. Измерения твердости по Виккерсу проводили при комнатной температуре на твердомере «LECOM 400-A» под нагрузкой 1Н с выдержкой вдавленного индентора 10 с. Растяжение образцов проводили на универсальной испытательной машине «Instron 3382» при комнатной температуре и скорости растяжения 2 и 4 мм/мин.

Величину обратимой деформации и степень восстановления формы определяли с помощью термомеханического метода при деформации изгибом с использованием шаблонных дуг. Параметры ЭПФ определяли исходя из соотношения: $\varepsilon = d/(D+d)$. Полную наводимую деформацию определяли как $\varepsilon_t = d/(D+d)$. Затем, после снятия нагрузки и возврата упругой деформации ε_e 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 $\varepsilon_{rt} = \varepsilon_t + \varepsilon_e$.

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

В данной главе проведено исследование влияния различных режимов КН РКУП на формирование структуры и комплекса свойств СПФ Ti-Ni в сравнении с ТР РКУП и КО.

Эксперимент по накоплению максимального количества проходов при проведении ТР РКУП при температуре 450 °С с углом пересечения каналов 120° показал, что за счет промежуточных отжигов при температуре деформации в течение 15-30 минут, возможно увеличить количество проходов РКУП до 20 без разрушения заготовки или появления видимых трещин. Исследование возможности проведения РКУП в КН режиме показало, что максимальное количество проходов КН РКУП с углом пересечения каналов 120° при температуре 400 °С без образования трещин или разрушения равно 7. Понижение температуры деформации до 350 и 380 °С при проведении КН РКУП привело к разрушению образцов при проведении 3-го и 4-го проходов, соответственно. Таким образом, была определена благоприятная температура для РКУП с углом пересечения каналов 120° в квазинепрерывном режиме – 400 °С.

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 КН РКУП с углом пересечения каналов 110° было проведено при температуре 450 °С. Удалось осуществить 7 проходов без разрушения заготовки. Понижение температуры деформации до 400 °С привело к появлению трещины уже на 3 проходе. При 350 °С удалось осуществить только 2 прохода из-за большого риска разрушения заготовки на следующем проходе.

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.

Фазовый состав после применения РКУП оценивали с помощью рентгенографического анализа. При комнатной температуре после КО основная фаза – В19'-мартенсит, присутствует также ромбоэдрическая R-фаза и В2-аустенит в количестве не более 10 %. РКУП с $\varphi = 120^\circ$ приводит к уменьшению количества В19'-мартенсита и увеличению количества R-фазы по сравнению с КО. Это обусловлено увеличением дефектности решетки с ростом числа проходов и как следствие этого стимулированием В2→R превращения полями напряжений от дислокационной субструктуры и понижением температурного интервала прямого МП R→В19'. После РКУП с $\varphi = 110^\circ$ при комнатной температуре присутствуют все три основные фазы:

B19'-мартенсит, R-фаза и B2-аустенит, но в отличие от РКУП с $\phi = 120^\circ$ в этом случае при комнатной температуре количество R-фазы значительно больше, чем B19'-мартенсита, что связано с ростом деформационного наклепа и повышением температуры B2 $\rightarrow$ R превращения в условиях более жесткой схемы деформации. С увеличением количества проходов интенсивность линий R-фазы также увеличивается.

Оценка ширины мартенситных линий после РКУП с $\phi = 110$ и 120° проводилась по рентгенограммам образцов, которые с целью максимального увеличения количества мартенсита при комнатной температуре охлаждали в жидком азоте и затем отогревали до комнатной температуры. Результаты показали, что несмотря на повышение температуры деформации на 50°C , степень дефектности решетки после КН РКУП₇₄₅₀ с углом пресечения каналов 110° выше, чем после КН РКУП₇₄₀₀ с углом пересечения каналов 120° . Уменьшение угла пересечения 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 и с этой точки зрения делает возможным увеличение температуры деформации с 400 до 450°C .

Результаты электронномикроскопического исследования при комнатной температуре выявляют сложную структуру, сформированную после различных режимов РКУП с углом пересечения каналов $\phi = 120^\circ$, и РКУП в сочетании с ПДО. 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 (рисунок 2, а). Понижение температуры деформации до 400°C и исключение подогревов между проходами привело к заметному измельчению структурных элементов. Наиболее мелкозернистая структура – смешанная зеренная/субзеренная наноструктура B2-аустенита со средним размером структурных элементов (103 ± 5) нм – была получена в результате деформации по режиму КН РКУП₇₄₀₀ (рисунок 2, б).

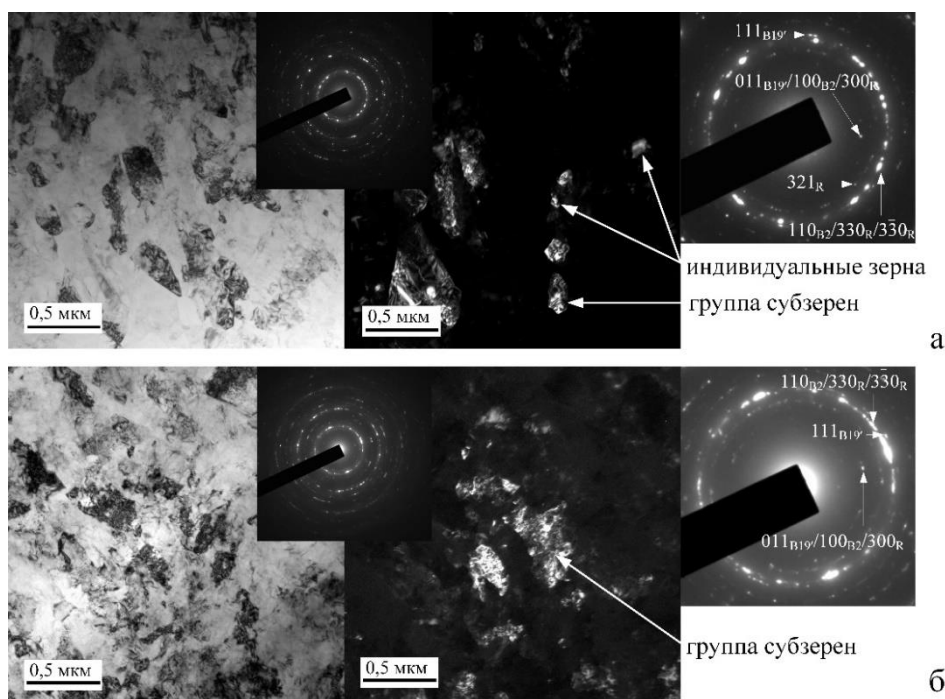


Рисунок 2 – Структура СПФ Ti-Ni после, различных режимов РКУП с $\phi = 120^\circ$: ТР РКУП₂₀ (а), КН РКУП₇ (б). Просвечивающая электронная микроскопия: слева светлопольные, справа темнопольные изображения, в центре дифракционные картины

Подробное электронномикроскопическое исследование формирующегося структурно-фазового состояния СПФ Ti-Ni после деформации по схеме КН РКУП с углом пересечения каналов 110° , показало, что структура сплава, формирующаяся в результате КН РКУП при температуре 350°C за два прохода, представляет собой 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°C за два прохода не превышает 100 нм (рисунок 3, а).

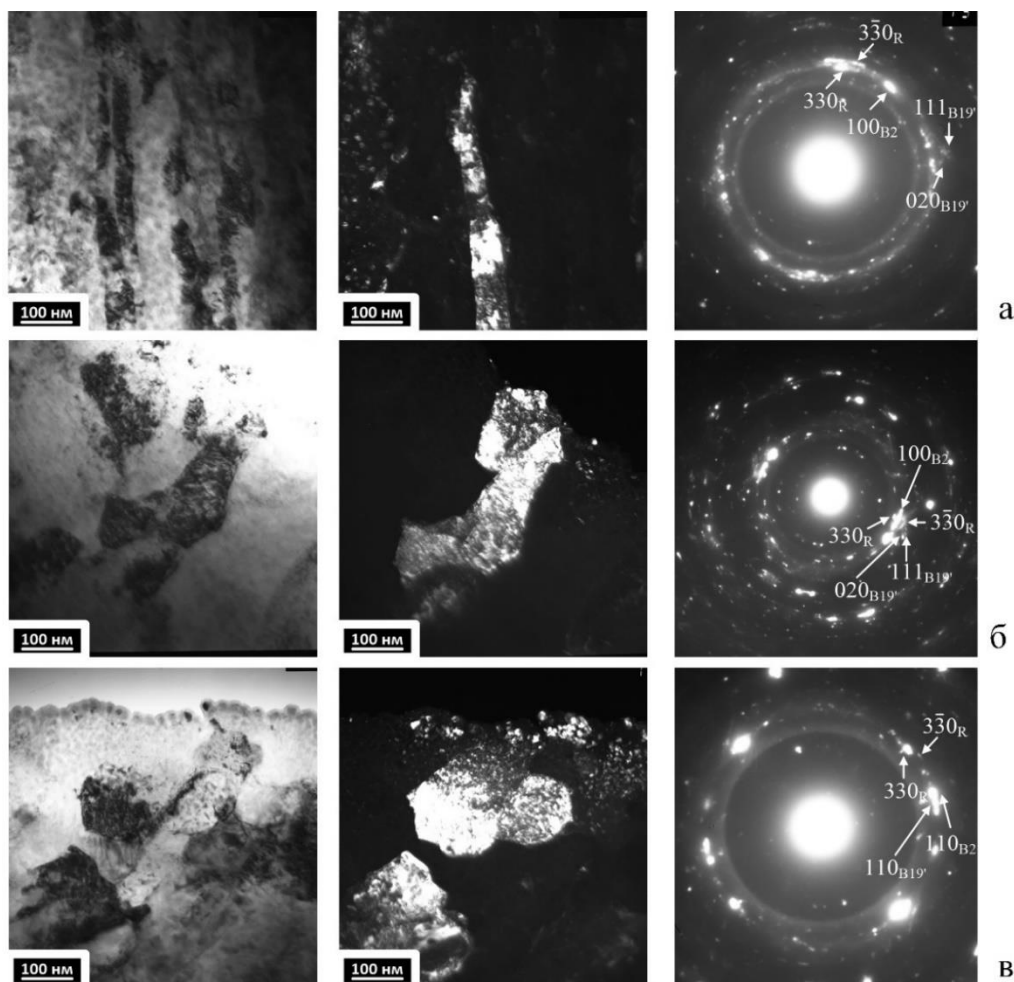


Рисунок 3 – Характерная структура СПФ Ti-Ni после КН РКУП₂₃₅₀ (а), КН РКУП₃₄₀₀ (б), КН РКУП₇₄₅₀ (в). Слева направо: светлопольные изображения, темнопольные изображения и дифракционные картины

Увеличение температуры деформации до 400°C 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 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°C . 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 (рисунок 3, б).

Дальнейшее повышение температуры до 450°C приводит к увеличению деформационных характеристик сплава: семь проходов 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 решетки по

сравнению с предыдущими обработками. Наблюдается переход от в основном вытянутой зёрненной структуры к преимущественно равноосной (рисунок 3, в).

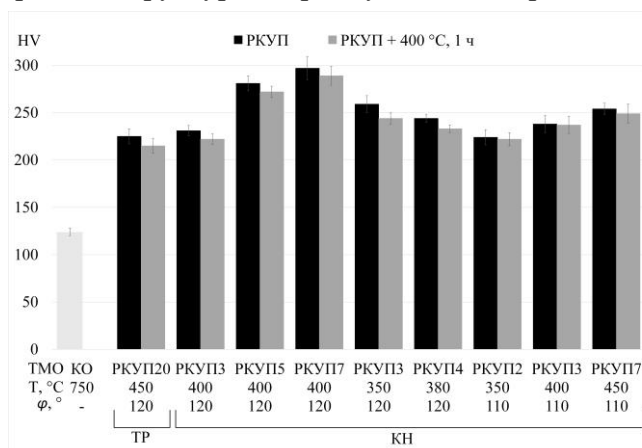


Рисунок 4 – Значения твердости образцов СПФ ТН-1 после различных режимов РКУП

Таблица 5 – Механические свойства после испытаний на растяжение образцов СПФ ТН-1, подвергнутых РКУП

$\varepsilon_r (\varepsilon_{пл})^*$, %	σ_ϕ , МПа	σ_T , МПа	$\Delta\sigma$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
КО					
6,4	100	430	330	700	28
РКУП7 ₄₀₀ , φ = 120°					
10,5	181	941	760	1154	20
РКУП7 ₄₀₀ + 400 °C 1 ч, φ = 120°					
9,2	125	975	850	1132	21
РКУП7 ₄₅₀ , φ = 110°					
20	100	1090	990	1150	50
РКУП7 ₄₅₀ + 400 °C 1 ч, φ = 110°					
20	90	1100	1010	1200	49
Примечание: * $\varepsilon_{пл}$ – условная площадка текучести на диаграмме растяжения					

сравнению с КО ($\sigma_T = 430$ МПа, $\sigma_B = 700$ МПа), после КН РКУП7₄₀₀ с φ = 120° образец СПФ ТН-1 имеет более высокие прочностные характеристики ($\sigma_T = 941$ МПа $\sigma_B = 1154$ МПа). При этом показатель пластичности (относительное удлинение) снижается незначительно (в среднем до 20 %). При уменьшении угла пересечения каналов до 110° наблюдается рост предела текучести до 1090 МПа, что свидетельствует об увеличении деформационного наклепа. Аномально высокая пластичность в данном состоянии $\delta = 50$ % вероятно является следствием предмартенситного состояния сплава при комнатной температуре.

Исследования ТИМП методом ДСК показало, что после КО образца СПФ Ti-Ni диаметром 20 мм (заготовки для проведения РКУП) прямое и обратное МП протекают в одну стадию в относительно узком интервале температур, что характерно для рекристаллизованного состояния сплава (рисунок 5). РКУП повышает дефектность кристаллической решетки, что приводит к появлению промежуточного B2 → R превращения при повышенных температурах, и понижает температурный интервал прямого МП M_s - M_f (теперь это R → B19'). При этом для большинства исследуемых режимов КН РКУП происходит смещение температуры конца прямого МП M_f в область отрицательных температур. В свою очередь, обратное МП протекает в

Результаты измерения твердости после исследуемых в работе режимов РКУП показали заметное увеличение твердости образцов СПФ ТН-1 по сравнению с КО (рисунок 4). После КН РКУП (φ = 120°) 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. После РКУП (φ = 110°) наибольшее значение твердости (254 ед. HV) было получено после РКУП за 7 проходов при 450 °C. При этом данное значение оказалось заметно ниже (40 ед. HV) по сравнению с КН РКУП7₄₀₀ с углом пересечения каналов 120°. Более низкие значения твердости при РКУП (φ = 110°) 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, наведенной R → B19' превращением, в общий процесс деформации. ПДО при температуре деформации не приводят к существенному (более 10 ед. HV) уменьшению уровня твердости после используемых обработок.

Механическое поведение сплава при деформации растяжением типично для околоэквиатомных сплавов Ti-Ni со структурой мартенсита и R-фазы. Механические свойства, полученные для наиболее перспективных режимов КН РКУП приведены в таблице 5. По

одну стадию в практически одинаковом интервале температур для всех исследуемых режимов РКУП.

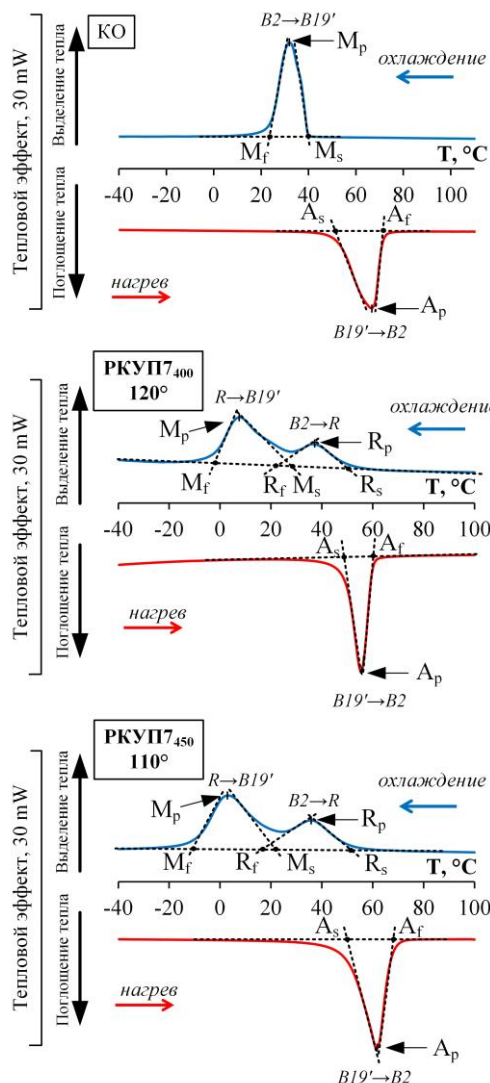


Рисунок 5 – Эффекты прямого и обратного МП на калориметрических кривых СПФ Ti-Ni после КО (а), КН РКУП₇₄₀₀ 120° (б), КН РКУП₇₄₅₀ 110° (в)

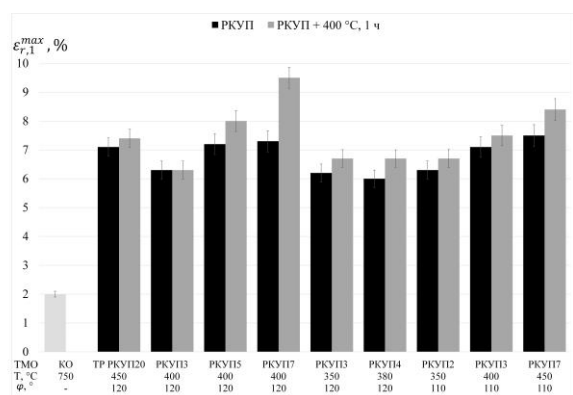


Рисунок 6 – Полностью обратимая деформация образцов СПФ ТН-1 после КО и КН РКУП по исследуемым режимам

Изменение величины максимальной полностью обратимой деформации после применения различных режимов РКУП представлено на рисунке 6 в виде диаграммы. Максимальное значение полностью обратимой деформации при изгибе было получено после РКУП₇₄₀₀ 120° + ПДО 400 °С, 1 ч – 9,5 %. При этом величина полной обратимой деформации $\varepsilon_{\text{рт}} = 13,7$ %. Высокие значения максимальной полностью обратимой деформации и полной обратимой деформации были получены также после применения режимов РКУП₅₄₀₀ (8,0 и 12,0 %) и РКУП₇₄₅₀ 110° (8,4 и 13,4 %) в сочетании с ПДО при 400 °С, 1 ч. Проведение РКУП при более низких температурах деформации не позволяет достичь схожих значений обратимой деформации из-за преждевременного разрушения заготовок при более низких значениях степени 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 400 и 450 °С, соответственно. Данный размер полуфабриката (диаметр 20 мм, длина 80-95 мм) позволяет использовать его в качестве исходной заготовки для производства различных устройств технического назначения (рисунок 7).

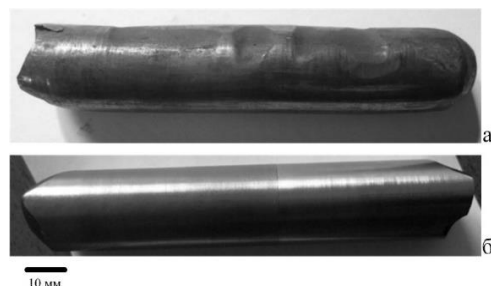


Рисунок 7 – Общий вид полуфабрикатов СПФ ТН-1 после РКУП: после деформации (а), после обточки (б)

ГЛАВА 4 Структура и функциональные свойства СПФ Ti-Ni после применения РК при пониженных температурах деформации и комбинированных ТМО

Применение РКУП в квазинепрерывном режиме позволило добиться увеличения комплекса механических и функциональных свойств СПФ Ti-Ni по сравнению с ТР РКУП за счет формирования смешанной нанокристаллической структуры. Прутки после РКУП имеют размер, достаточный для его использования в качестве заготовки для получения небольших изделий, работающих с использованием эффекта памяти формы, различного назначения. Однако, для получения как объемных, так и длинномерных полуфабрикатов СПФ Ti-Ni с улучшенным комплексом свойств необходимо исследовать возможность применения новых режимов РК, а также комбинированных ТМО, включающих КН РКУП и РК.

В данной главе представлены результаты исследования влияния различных режимов РК при пониженных температурах деформации и комбинированных ТМО на формирование структуры и комплекса свойств СПФ Ti-Ni.

Изменение фазового состава после КО, различных режимов ТРК и комбинированных ТМО образцов СПФ ТН-1 изучали с помощью рентгеноструктурного анализа. После КО прутка диаметром 20 мм в структуре присутствует преимущественно В19'-мартенсит, а также небольшое количество R-фазы и В2-аустенита. После КО прутка диаметром 12 мм 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 °С приводит к увеличению деформационного наклепа и уменьшению количества мартенсита за счет образования R-фазы и В2-аустенита. Заметно, что послековки 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 В19'-мартенсита.

Более полную информацию об особенностях изменения структуры, сформированной в результате различных схем РК и комбинированных ТМО позволило получить электронномикроскопическое исследование тонкой структуры (рисунок 8). 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. Средний размер структурных элементов составил 138 ± 15 нм (рисунок 8, а). Понижение температуры ТРК до 350 °С также позволило получить смешанную субмикроструктурную структуру, но с большим количеством наноразмерных структурных элементов. 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, что ковка с большего диаметра приводит к незначительному дополнительному измельчению структуры (рисунок 8, б, в).

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 9, а). 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 (рисунки 9, б).

Таким образом, электронномикроскопическое исследование показало, что понижение температуры ТРК до 350 °С приводит к формированию в СПФ Ti-Ni смешанной субмикроструктурной, близкой к нанокристаллической структуры с большим количеством структурных элементов нанокристаллического размера.

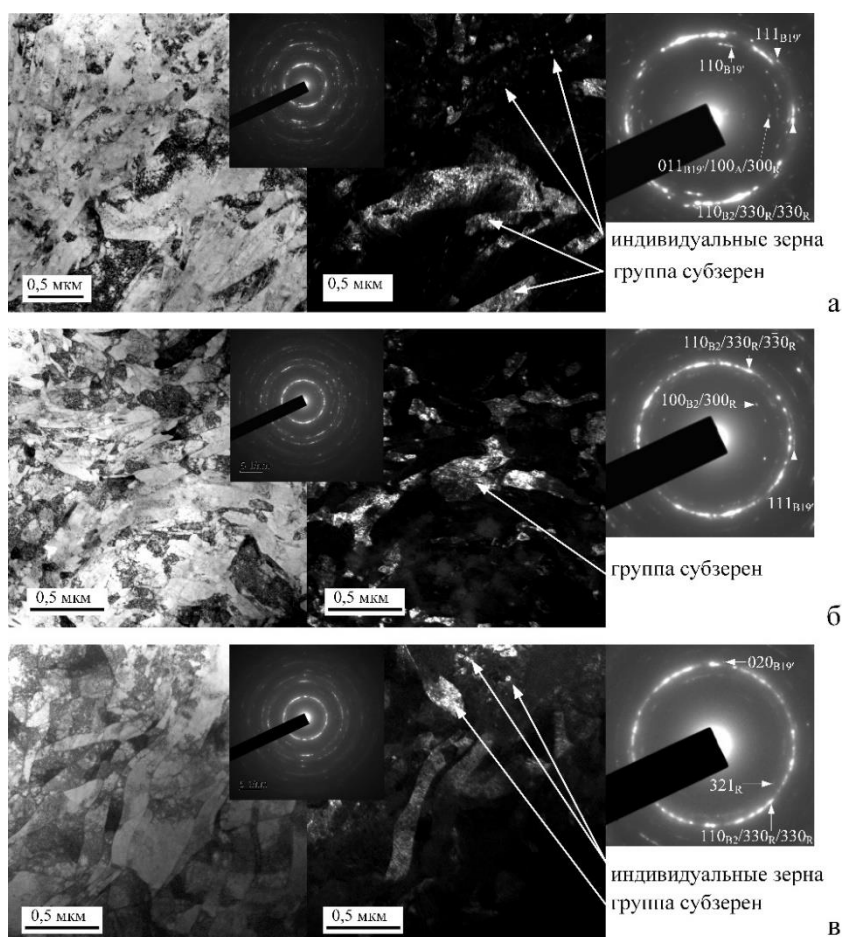


Рисунок 8 – Структура СПФ ТН-1, подвергнутого деформации по режимам: ТРК₄₅₀ (а), ТРК₃₅₀ Ø12-5 мм (б), ТРК₃₅₀ Ø20-5 мм (в). Просвечивающая электронная микроскопия: слева светлопольные изображения, справа темнопольные изображения, в центре дифракционные картины

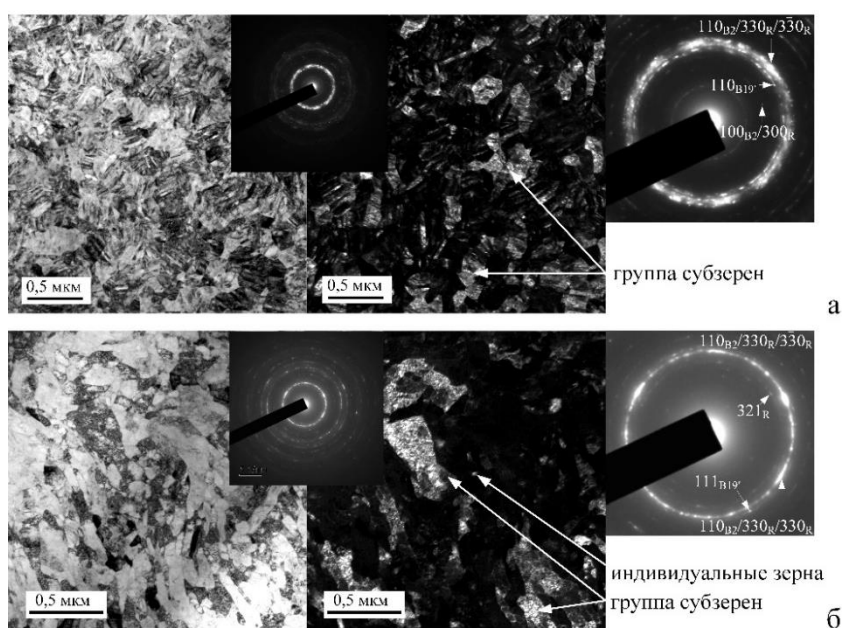


Рисунок 9 – Структура СПФ ТН-1, подвергнутого деформации по режимам: ТР РКУП₆₄₅₀ + ТРК₅₀₀ (а), КН РКУП₅₄₀₀ + ТРК₄₀₀ (б). Просвечивающая электронная микроскопия: слева светлопольные изображения, справа темнопольные изображения, в центре дифракционные картины

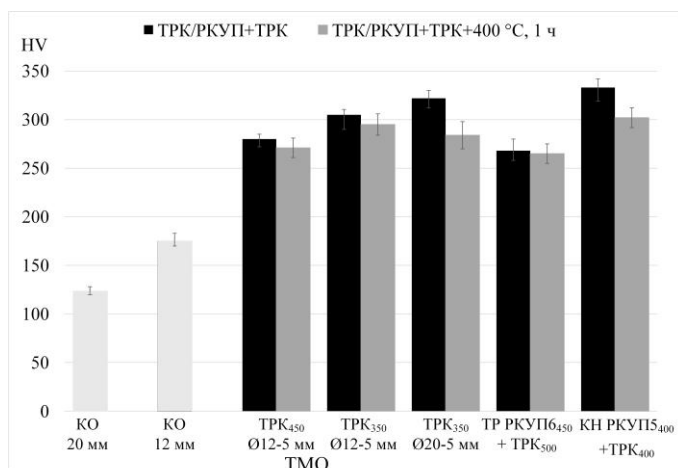


Рисунок 10 – Твердость СПФ ТН-1 после различных режимов ТРК и комбинированных ТМО

Таблица 6 – Механические свойства СПФ ТН-1 после различных режимов ТРК

σ_{ϕ} , МПа	σ_T , МПа	$\Delta\sigma$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
КО				
100	430	330	700	28
ТРК ₄₅₀ Ø12-5				
127	760	633	917	48
ТРК ₃₅₀ Ø12-5				
210	905	695	1060	31
ТРК ₃₅₀ Ø12-5 + 400 °C 1 ч				
200	740	540	1045	46
ТРК ₃₅₀ Ø20-5				
200	765	565	1113	32
ТРК ₃₅₀ Ø20-5 + 400 °C 1 ч				
170	640	470	1056	37

($\sigma_T = 640$ 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 РКУП_{7450/400} с углами пересечения каналов $\phi = 110/120^\circ$ после ТРК сплав имеет более низкие значения дислокационного предела текучести ($\sigma_T = 1090/941$ МПа – после РКУП с $\phi = 110/120^\circ$ и 905 МПа после ТРК₃₅₀ Ø12-5 мм) и предела прочности (1050/1154 МПа – после РКУП с $\phi = 110/120^\circ$ и 1113 МПа после ТРК₃₅₀ Ø20-5 мм).

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

Результаты исследования ТИМП методом ДСК показали, по сравнению с КН РКУП₇₄₀₀ ($\phi = 120^\circ$) 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 °C. Наиболее сильные смещения характеристических температур МП наблюдаются после ТРК при 350 °C, 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 .

Зависимость твердости от режимов ТРК представлена на рисунке 10. Наиболее высокие значения твердости после ТРК были получены после режима ТРК₃₅₀, причем значения твердости прутка диаметром 5 мм как послековки с диаметром 20 мм, так и послековки с диаметром 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 КН 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.

Результаты испытаний на растяжение после всех исследуемых режимов ТРК приведены в таблице 6. Наибольшее упрочнение наблюдается после ТРК₃₅₀ Ø20-5 мм ($\sigma_T = 765$ МПа), которое несколько снижается после ПДО

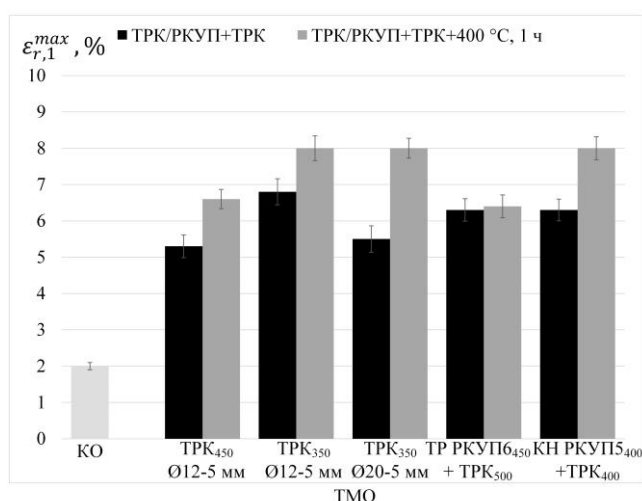


Рисунок 11 – Полностью обратимая деформации СПФ ТН-1 после исследуемых в работе режимов ТРК и комбинированных ТМО

Значения полностью обратимой деформации после сочетания ТР РКУП₆₄₅₀ + ТРК₅₀₀ + ПДО, 400 °С, 1 ч, оказались ниже – 6,5 %.

Таким образом, исходя из полученных результатов, могут быть выбраны режимы обработки, обеспечивающие получение высокого комплекса механических и функциональных свойств в объемных и длинномерных заготовках сплавов никелида титана околоэквиатомного состава, а именно ТРК₃₅₀ Ø12-5 мм и КН РКУП₅₄₀₀ + ТРК₄₀₀. 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.

На основании проведенных исследований были выбраны режимы обработки для получения высокого комплекса механических и функциональных свойств в объемных длинномерных заготовках из околоэквиатомных сплавов с памятью формы на основе никелида титана: КН РКУП_{7450/400} с $\phi = 120^\circ/110^\circ$ + ПДО 400 °С, 1 ч, ТРК₃₅₀ Ø12-5 мм + ПДО 400 °С, 1 ч и КН РКУП₅₄₀₀ с $\phi = 120^\circ$ + ТРК₄₀₀ + ПДО 400 °С, 1 ч. Соответствующая технологическая схема получения объемных и длинномерных полуфабрикатов с повышенным комплексом функциональных свойств приведена на рисунке 12.

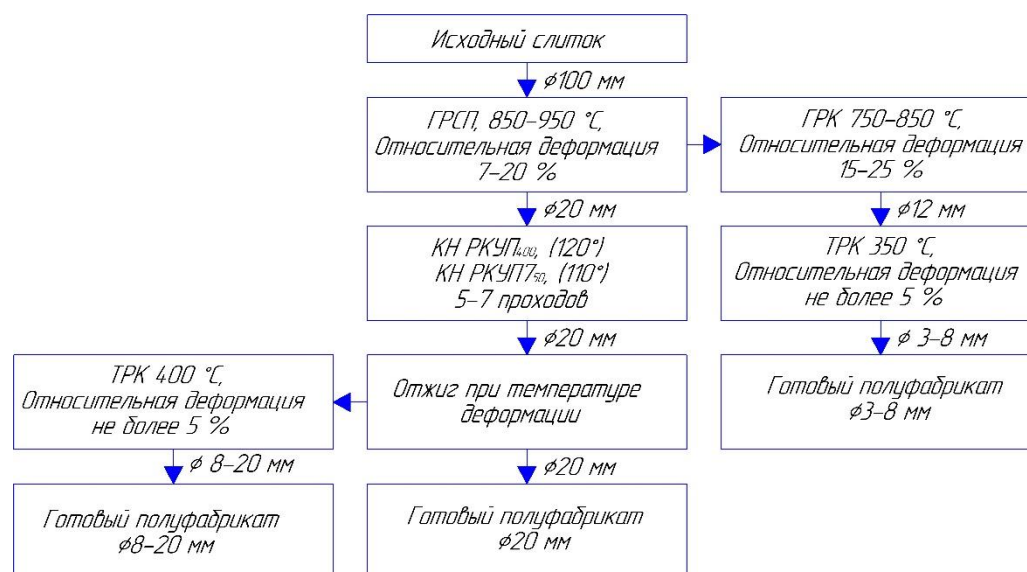


Рисунок 12 – Схема (алгоритм) получения объемных и длинномерных полуфабрикатов с повышенным комплексом функциональных свойств из СПФ Ti-Ni околоэквиатомного состава

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

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

Применения КН РКУП позволило сформировать в объемной 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. 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.

В данной главе представлены результаты исследования возможности проведения РКУП СПФ Ti-Ni при пониженных вплоть до комнатной температурах деформации с использованием специальных оболочек.

На первом этапе работы по изучению возможности проведения РКУП объемных образцов СПФ Ti-Ni околэквиатомного состава при пониженных температурах деформации прессование проводили с использованием специальной оболочки из ст.3. Проведение серии экспериментов показало нецелесообразность использования ст.3 в качестве материала оболочки, так как при проведении всех исследуемых режимов РКУП происходило разрушение оболочки. Поэтому, на следующем этапе РКУП проводили с использованием оболочки из технически чистого железа (АРМКО-железа). Проведение РКУП при комнатной температуре в оболочке из АРМКО-железа без предварительного нагрева в печи привело к разрушению заготовки СПФ Ti-Ni 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 (рисунок 13). При этом целостность оболочек в обоих случаях сохранялась.

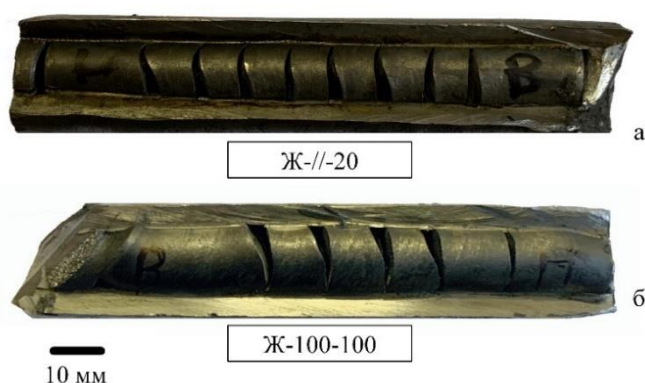


Рисунок 13 – Характер разрушения образцов СПФ Ti-Ni после применения РКУП в оболочке из чистого железа при комнатной температуре (а) и при температуре 100 °С (б)

Успешное прессование образцов СПФ Ti-Ni диаметром 6 и 12 мм удалось провести только при повышении температуры деформации до 200 °С (рисунок 14). При этом ввиду отсутствия возможности точного определения состояния заготовки после одного прохода РКУП без вскрытия оболочки осуществляли только один проход.



Рисунок 14 – Фотографии образцов СПФ Ti-Ni диаметром 6 и 12 мм после применения РКУП в оболочке из чистого железа при температуре 200 °С и $\varphi = 120^\circ$

На следующем этапе работы для исследования влияния 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 $\varphi = 110^\circ$. Заготовку СПФ Ti-Ni, 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 пресса 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.

Для оценки деформационного упрочнения после применения РКУП в оболочке при пониженных температурах деформации проводили измерения твердости, результаты которых представлены на рисунке 15.

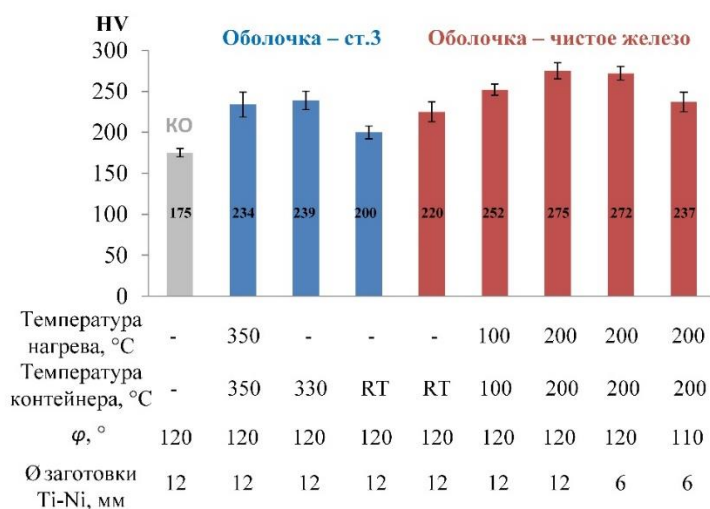


Рисунок 15 – Результаты измерения твердости образцов СПФ Ti-Ni после РКУП в оболочке по различным режимам

Исходя из полученных результатов установлено, что после всех исследуемых режимов РКУП в оболочке максимальные значения твердости были получены после РКУП при 200 °С 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.

Более низкая твердость после РКУП при 200 °С 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.

Результаты исследования изменения фазового состава после различных режимов РКУП в оболочке, показали, что 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 B2-аустенита. ПДО при 400 °С, 1 ч приводит к частичному снятию деформационного наклепа и повышению температур прямого МП при комнатной температуре, приводящему к образованию B19'-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 B19'- и R-мартенситов с небольшим количеством B2-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 B19'-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 B19'- и R-мартенсита, причем количество R-фазы невелико.

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 B2-аустенита. Это происходит из-за сильного деформационного наклепа и соответствующего смещения интервала прямого МП в сторону низких температур.

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 16). 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 самих деформационных полос составляет 95±10 нм. Определение среднего размера структурных элементов (зерен и субзерен) затруднено, поскольку сформированная полосчатая структура не позволяет идентифицировать зёрненные и субзёрненные 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.

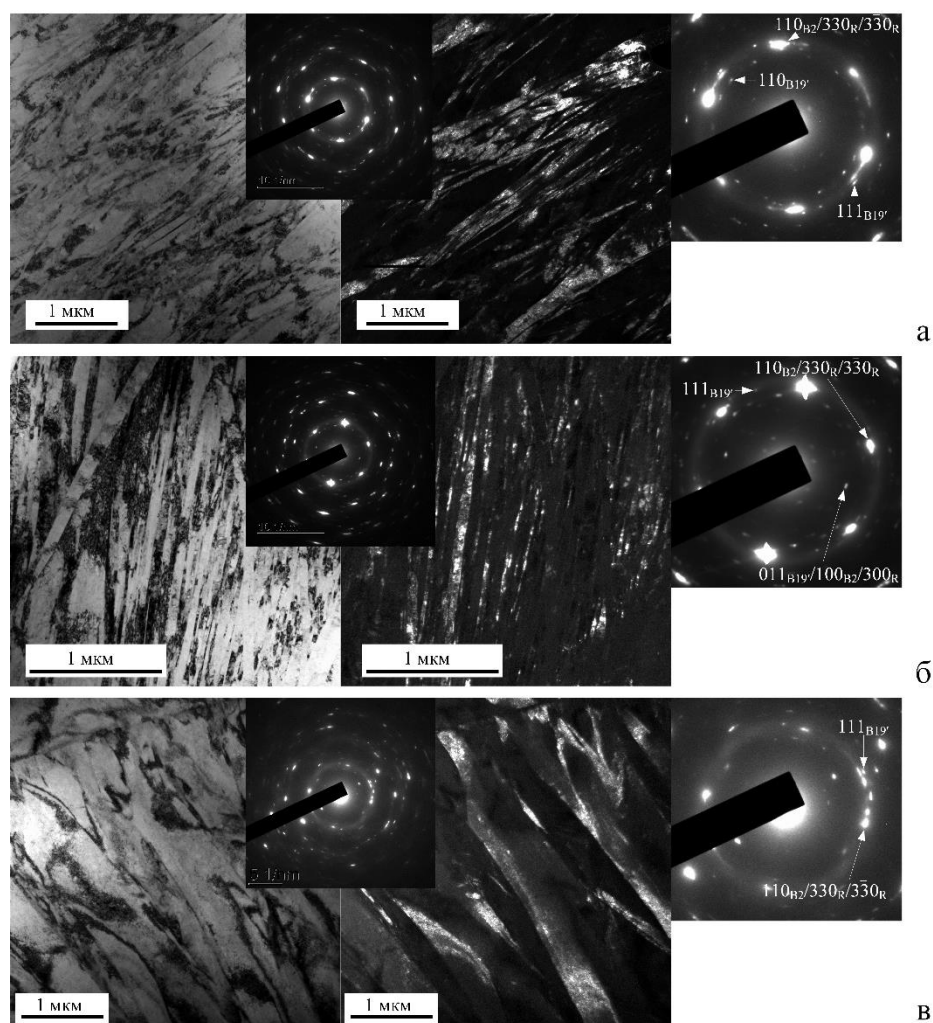


Рисунок 16 – Структура СПФ Ti-Ni после различных режимов РКУП в оболочке с $\phi = 120^\circ$ при 200 °С: Ж-200-200-12-120 (а), Ж-200-200-12-120 + ПДО 400°С, 1ч (б), Ж-200-200-6-120 (в).

Просвечивающая электронная микроскопия: слева светлопольные, справа темнопольные изображения, в центре дифракционные картины

Таблица 7 – Механические свойства образцов СПФ Ti-Ni после успешного применения РКУП в оболочке из технически чистого железа при температуре 200 °С

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 °С, 1 ч	215	995	780	1290	36
Ж-200-200-6-120	205	950	745	1140	42
Ж-200-200-6-120 + ПДО 400 °С, 1 ч	185	910	725	1117	47
Ж-200-200-6-110	250	970	720	1415	24
Ж-200-200-6-110 + ПДО 400 °С, 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 переориентации $B19'$ -мартенсита в СПФ TiNi. Следует отметить заметное повышение прочностных характеристик после применения исследуемых режимов РКУП в оболочке (таблица 7): предела текучести (дислокационного) 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

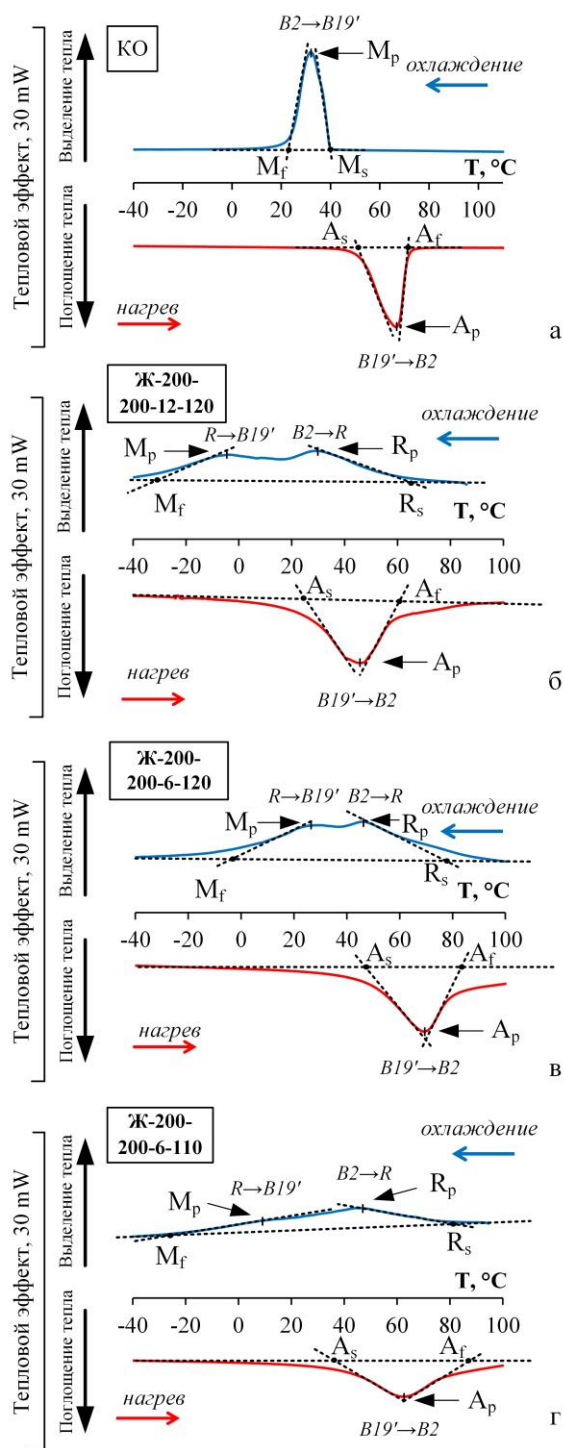


Рисунок 17 – Калориметрические кривые температур прямого и обратного МП СПФ Ti-Ni после КО (а), и РКУП в оболочке из технически чистого железа: Ж-200-200-12-120 (б), Ж-200-200-6-120 (в), Ж-200-200-6-110 (г)

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 снижению механических свойств, видимо, вследствие уменьшения деформационного наклепа.

Типичные калориметрические кривые образцов СПФ Ti-Ni после КО и РКУП в оболочке из технически чистого железа приведены на рисунке 17. После КО прутка диаметром 12 мм прямое и обратное МП протекают в одну стадия в относительно узком интервале температур, что характерно для рекристаллизованного состояния околосквадных 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-200-200-12-120, 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-200-200-12-120 и Ж-200-200-6-110, и минус 13 °С после режима Ж-200-200-6-120. ПДО при 400 °С, 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 °С после РКУП до 32 °С после ПДО.

Результаты определения величины максимальной полностью обратимой деформации для исследуемых режимов РКУП в оболочке представлено на рисунке 18 в виде диаграммы.

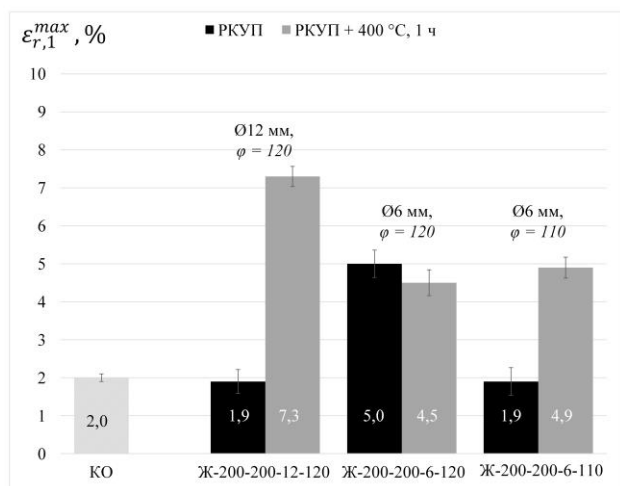


Рисунок 18 – Полностью обратимая деформации после исследуемых в работе режимов РКУП

Максимальные значения полностью обратимой деформации и полной обратимой деформации были получены после режима Ж-200-200-12-120 + ПДО 400 °С, 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° ($\epsilon_{r,1}^{max} = 8,4/9,5$ %, $\epsilon_{гт} = 13,4/13,7$ %, 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 околоэквиатомного 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, а также 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 °С, 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 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 Ti-Ni. Для проведения РКУП с углом пересечения каналов $\phi = 120^\circ$ оптимальная температура деформации составляет 400 °С, для проведения РКУП с $\phi = 110^\circ$ – 450 °С. 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 °С 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 °С 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 °С, 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 °С 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 °С, 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 субмикрокристаллическую структуру и получить высокий комплекс механических (твердость 333 ед. НV) 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 околоэквиатомных сплавов Ti-Ni.

7. Установлена возможность проведения РКУП СПФ Ti-Ni околоэквиатомного 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 объемных и длинномерных заготовок околоэквиатомных 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».

Перечень основных публикации по результатам диссертации:

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК и входящих в международные базы данных Scopus или WoS:

1. **Karelin R.D.**, Khmelevskaya I.Yu., Komarov V.S., Andreev V.A., Perkas M.M., Yusupov V.S., Prokoshkin S.D. Effect of Quasi-Continuous ECAP on Structure and Properties of Ti-Ni Shape Memory Alloys. Journal of Materials Engineering and Performance. 2021. V.30, P.3096-3106.
2. **Karelin R.D.**, Khmelevskaya I.Yu., Komarov V.S., Kosyachkova T.R., Andreev V.A., Perkas M.M., Yusupov V.S., Prokoshkin S.D. Low-temperature processing of Ti-Ni shape memory alloy by E.C.A.P. in shells. IOP Conference Series: Journal of Physics. 2021. V.1758. P.012014.
3. **Karelin R.**, Khmelevskaya I., Komarov V., Andreev V., Perkas M., Yusupov V., Prokoshkin S. Influence of quasi-continuous ECAP with various channel intersection angles on the structure formation, mechanical and functional properties of Ti-Ni shape memory alloys. International Conference on Metallurgy and Materials METAL 2020, Tanger Ltd. P.1193-1198.
4. Khmelevskaya I.Yu., **Karelin R.D.**, Prokoshkin S. D., Isaenkova M.G, Perlovich Yu. A., Fesenko V.A., Komarov V.S and Zaripova M.M. Features of nanostructure and functional properties formation in Ti-Ni shape memory alloys subjected to quasi-continuous equal channel angular pressing IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019. V.503. P.012024.
5. Prokoshkin S., Khmelevskaya I., Andreev V., **Karelin R.**, Komarov V., Kazakbiev A. Manufacturing of Long-Length Rods of Ultrafine-Grained Ti-Ni Shape Memory Alloys. Materials Science Forum. 2018. V. 918. P. 71-76.
6. Андреев В.А., Юсупов В.С., Перкас М.М., Просвирнин В.В., Шелест А.Е., Прокошкин С.Д., Хмелевская И.Ю., Коротицкий А.В., Бондарева С.А., **Карелин Р.Д.** Получение промышленных полуфабрикатов СПФ марки ТН-1 с повышенными механическими и функциональными свойствами комбинированием методов тёплой ротационнойковки и РКУП. Деформация и разрушение металлических материалов. 2017. № 4, С.43-48. // Andreev V.A., Yusupov V.S., Perkas M.M., Prosvirnin V.V., Shelest A.E., Prokoshkin S.D., Khmelevskaya I.Yu., Korotitskii A.V., Bondareva S.A., **Karelin R.D.** Mechanical and Functional Properties of Commercial Alloy TN-1 Semiproducts Fabricated by Warm Rotary Forging and ECAP. Russian Metallurgy (Metally). 2017. V. 2017(10), P.890-894.
7. Хмелевская И.Ю., **Карелин Р.Д.**, Прокошкин С.Д., Андреев В.А., Юсупов В.С., Перкас М.М., Просвирнин В.В., Шелест А.Е., Комаров В.С. Влияние казинепрерывного равноканального углового прессования на структуру и функциональные свойства сплавов Ti-Ni с памятью формы. Физика металлов и металловедение. 2017. Т.118, № 3. С.293-300. // Khmelevskaya I.Yu., **Karelin R.D.**, Prokoshkin S.D., Andreev V.A., Yusupov V.S., Perkas M.M., Prosvirnin V.V., Shelest A.E., Komarov V. S. Effect of the Quasi-Continuous Equal-Channel Angular Pressing on the Structure and Functional Properties of Ti-Ni-Based Shape-Memory Alloys. The Physics of Metals and Metallography. 2017. V.118(3). P.279-287.

Объекты интеллектуальной собственности:

8. Способ получения объёмных наноструктурированных полуфабрикатов из сплавов с памятью формы на основе никелида титана (варианты). Патент РФ № 2717764: С22F 1/18, B82Y 30/00, B21J 5/00. (2006.01) / **Карелин Р.Д.**, Хмелевская И.Ю., Прокошкин С.Д., Комаров В.С., Андреев В.А., Перкас М.М., Юсупов В.С. Заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» – № 2019243362; заявл. 24.12.19; Опубл.: 25.03.2020, Бюл. № 9.
9. Прокошкин С.Д., Хмелевская И.Ю., Комаров В.С., **Карелин Р.Д.** Свидетельство о регистрации Ноу-Хау «Способ комбинированной термомеханической обработки никелида титана для получения прутков с повышенным комплексом механических и функциональных свойств» № 11-676-2019 ОИС НИТУ «МИСиС» от 8 ноября 2019 г.
10. Прокошкин С.Д., Хмелевская И.Ю., Комаров В.С., **Карелин Р.Д.**, Постников И. А. Свидетельство о регистрации ноу-хау «Способ термомеханической обработки заготовки для термочувствительных элементов термозапорных газовых клапанов из проволоки сплавов Ti-Ni с эффектом памяти формы» № 02-676-2018 ОИС НИТУ «МИСиС» от 16 марта 2018 г.