

## ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.295'24:539.4.015.1

### РОЛЬ СТРУКТУРНОЙ НАСЛЕДСТВЕННОСТИ В УПРАВЛЕНИИ ФУНКЦИОНАЛЬНО-МЕХАНИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ СТАРЕЮЩЕГО НИКЕЛИДА ТИТАНА

© 2022 г. Е. П. Рыклина<sup>а, \*</sup>, К. А. Полякова<sup>а</sup>, С. Р. Мурыгин<sup>а</sup>, В. С. Комаров<sup>а</sup>,  
Н. Н. Реснина<sup>б</sup>, В. А. Андреев<sup>с</sup>

<sup>а</sup>НИТУ “МИСиС”, Ленинский просп., 4/1, Москва, 119049 Россия

<sup>б</sup>СПбГУ, Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>с</sup>ИМЕТ РАН, Ленинский просп., 49, Москва, 119334 Россия

\*e-mail: ryklina@tmo.misis.ru

Поступила в редакцию 09.06.2022 г.

После доработки 05.07.2022 г.

Принята к публикации 23.07.2022 г.

Проведены сравнительные исследования функционально-механических характеристик сплава Ti–50.8 ат. % Ni в разных исходных структурных состояниях и после старения при 430°C, 10 ч; проанализированы особенности эволюции исследуемых параметров при деформации растяжением в интервале температур  $-196^{\circ}\text{C} \leq T \leq +100^{\circ}\text{C}$ . Наиболее высокий уровень прочностных характеристик (до 1500 МПа), а также наибольшая разница между дислокационным и фазовым пределами текучести (до 1200 МПа) реализуется в результате старения сплава с исходной развитой дислокационной структурой и аморфизированным объемом ~30%. Эффективность старения материала с исходно рекристаллизованной структурой зависит от размера зерна: функционально-механические характеристики мелкозернистого сплава практически не изменяются; в исходно крупнозернистом они существенно повышаются. Полученные закономерности могут быть использованы для прогнозирования комплекса функционально-механических свойств, формирующегося в результате старения никелида титана с разной исходной структурой.

*Ключевые слова:* никелид титана, старение, структурная наследственность, мартенситные превращения, функционально-механические свойства

DOI: 10.31857/S0015323022600605

#### ВВЕДЕНИЕ

Научные основы управления функционально-механическими свойствами никелида титана базируются на установленной взаимосвязи между структурой, полученной в результате деформации с применением разных схем напряженно-деформированного состояния и последеформационного отжига (ПДО) [1–3]. Стареющие сплавы на основе никелида титана остаются наиболее востребованными, поскольку именно старение позволяет варьировать их структуру и характеристики формовосстановления в широком диапазоне; эта уникальная особенность делает их незаменимыми при разработке и создании интеллектуальных конструкций медицинского назначения [4–6]. Анализ опубликованных данных [7–10] позволяет заключить, что исходная (перед старением) структура оказывает выраженное влияние на размер, морфологию и характер распределения частиц фазы Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>, выделяющихся при ста-

рении, что позволяет констатировать существование структурной наследственности.

Сформировавшаяся в результате старения микроструктура (далее “микроструктура старения”) влияет на стадийность и последовательность мартенситных превращений (МП) [7–9, 11, 12]. Оба этих фактора – особенности микроструктуры старения и МП, должны оказывать влияние на функционально-механические характеристики. Сравнение данных, полученных в работах [13–15], подтверждает это предположение. Цитируемые публикации, тем не менее, не позволяют составить исчерпывающего представления о характере корреляции исходной структуры, микроструктуры старения и функционально-механических свойств, поскольку сравнительные испытания проводили при конкретных температурах без учета температурного диапазона МП, в котором сплавы с ЭПФ проявляют свои свойства. Таким образом, возможности старения при варьировании исходной структуры как фактора, влияющего

на конечный комплекс свойств никелида титана, остаются неизученными. Отсутствие таких данных свидетельствует о существовании серьезных пробелов, препятствующих созданию полноценной научной базы для управления функционально-механическими характеристиками, определяющими ресурс формовосстановления сплавов с памятью формы. Очевидно, что проведение подобных исследований принципиально важно, поскольку известно, что варьирование исходного фазового состояния, определяемого температурой, является мощным инструментом управления функциональными характеристиками [13–17]. Исследования, выполненные в рамках настоящей работы, восполняют обозначенный пробел и позволяют выявить особенности проявления структурной наследственности при старении никелида титана в реализации функционально-механических характеристик в широком температурном диапазоне.

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования проводили на проволочных образцах сплава Ti–50.8 ат. % Ni (с содержанием примесей, ат. %: O – 0.1; C – 0.037; N – 0.0072; H – 0.009 ат. %), полученного в ООО “ПЦ МАТЭК-СПФ” в соответствии с технологическим процессом, описанным в [18]. Образцы диаметром 0.6 мм, полученные в результате многопроходного холодного волочения с накопленной истинной (логарифмической) деформацией  $e = 0.6$ , были разделены на 3 группы: одна часть образцов оставлена в исходном деформированном состоянии, вторую и третью часть подвергали ПДО при 600 и 800°C, 1 ч для получения рекристаллизованной структуры с размером зерна 3 и 9 мкм соответственно (табл. 1). В правом столбце табл. 1 приведены ссылки на источники, содержащие детальное описание исходных структурных состояний исследуемого сплава.

Все три группы образцов подвергали последующему старению при 430°C в течение 10 ч; интервал температур 420–440°C был определен в работах [12, 20] как оптимальный с точки зрения максимальной интенсивности старения.

Структурные исследования проводили с использованием просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Калориметрические кривые записывали при скоростях нагрева и охлаждения 10°C/мин с использованием калориметра марки “Mettler Toledo 822e”; температуры начала и окончания прямых и обратных мартенситных превращений определяли методом касательных по стандарту ASTM F2004-17. Испытания на растяжение проводили с использованием образцов длиной 100 мм на универсальной разрывной машине “INSTRON 5966” до разрушения со скоро-

**Таблица 1.** Режимы обработки образцов, полученных холодным волочением с накопленной деформацией  $e = 0.6$  и соответствующие им структурные состояния

№	Режим ПДО	Структура	Источник
1	–	Дислокационная структура с аморфизацией ~30%	[19]
2	600°C, 1 ч	Рекристаллизованная структура с размером зерна ~ 3 мкм	[9]
3	800°C, 1 ч	Рекристаллизованная структура с размером зерна ~ 9 мкм	[9]

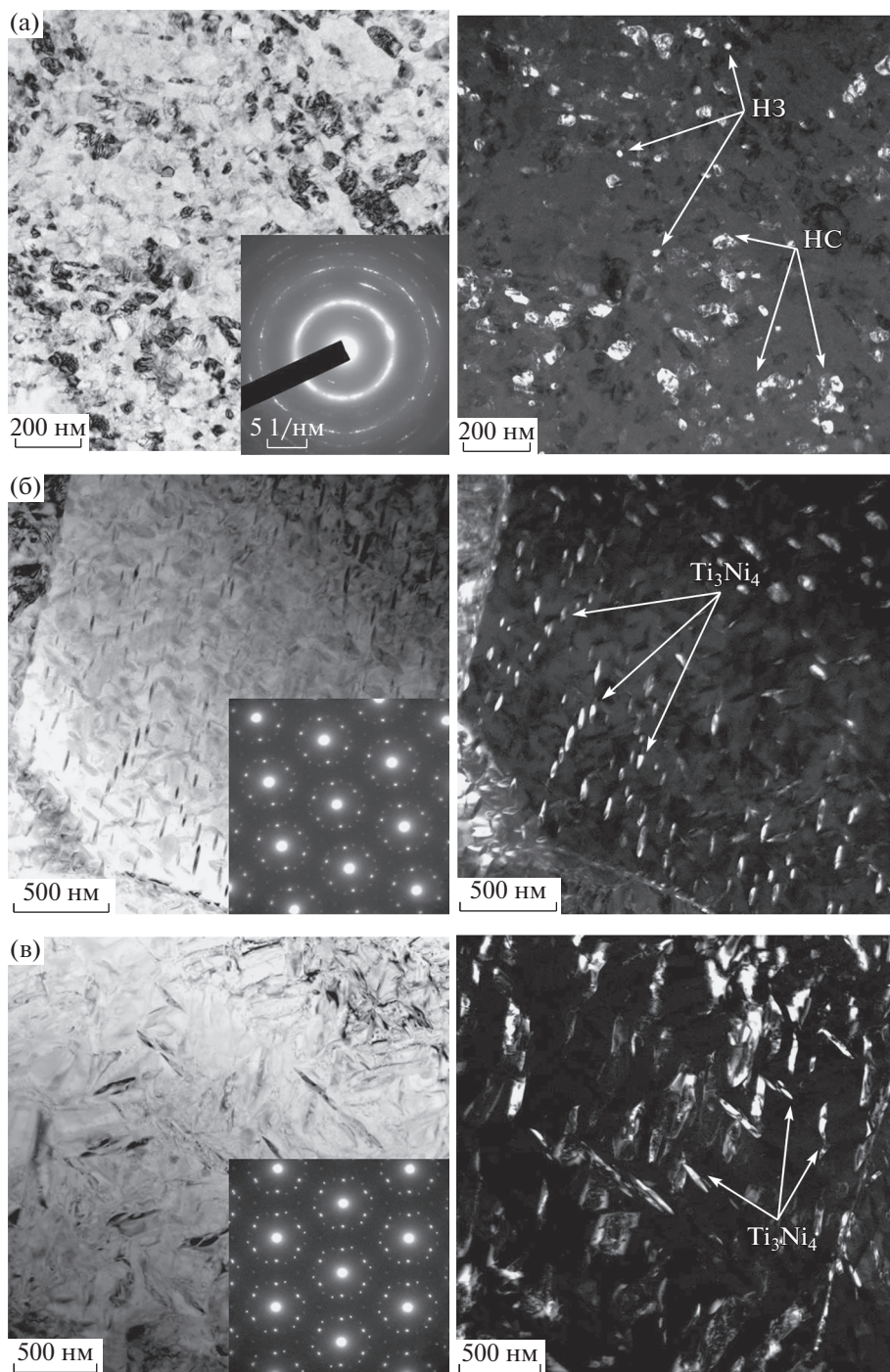
стью деформации 20 мм/мин в диапазоне температур  $-196 \leq T \leq 100^\circ\text{C}$ . Непосредственно перед испытанием образцы погружали в кипяток и сразу переносили в испытательную камеру с заданной температурой. По диаграммам растяжения определяли функционально-механические характеристики в исходном состоянии и после старения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В условиях старения (430°C, 10 ч) холодно-деформированного сплава формируется структура, представляющая собой смесь рекристаллизованных зерен и субзерен полигонизованной субструктуры B2-аустенита размером ~40 нм (рис. 1а). На картине микродифракции определяется наложение дуговых рефлексов от наносубзерен и распределенных по кольцу точечных рефлексов от нанозерен; регистрируются рефлексы фаз  $(110)_{B2}$  и  $(211)_{B2}$ ,  $(221)_R$ ,  $(121)_{B19'}$ . Выделения фазы  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  на светлопольных и темнопольных изображениях визуально не определяются, при этом соответствующие рефлексы (133) на электронограммах присутствуют.

Размер частиц фазы  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  и характер их распределения в структуре с исходным рекристаллизованным зерном зависит от его размера. В обоих случаях характер распределения частиц в объеме зерна гетерогенный: в мелкозернистой структуре он выражен слабо (рис. 1б), а в материале с более крупным зерном усиливается (рис. 1в).

Размер частиц минимален в приграничных зонах и увеличивается к центру зерна, расстояние между частицами растет, а линейная частота их распределения и объемная доля уменьшаются. Трехкратное увеличение размера зерна (с 3 до 9 мкм) коррелирует с ростом диаметра частиц в 2 раза в приграничных зонах и в 3 раза в центре зерна. При переходе от приграничной зоны к центру зерна, а также при увеличении размера зерна



**Рис.1.** Микроструктура (ПЭМ) после старения в разных исходных состояниях: а)  $e = 0.6$ ; б)  $600^{\circ}\text{C}$ ; в)  $800^{\circ}\text{C}$ ; НЗ – нанозерна; НС – наносубзерна.

форма частиц изменяется с эллиптической на линзовидную уплощенную. Наиболее вытянутые частицы, диаметр которых в 8 раз превосходит их толщину, обнаружены в центре зерна размером  $9\ \mu\text{м}$  [9]. В крупных частицах фазы  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  после старения наблюдается фрагментация за счет образования субграниц (рис. 1в), что косвенно сви-

детельствует о потере когерентности частиц фазы  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  с  $B2$ -матрицей [21].

Формирующаяся при старении микроструктура оказывает выраженное влияние на кинетику и стадийность МП. Результаты calorimetric исследований позволяют выявить следующие закономерности. Непосредственно после холодной

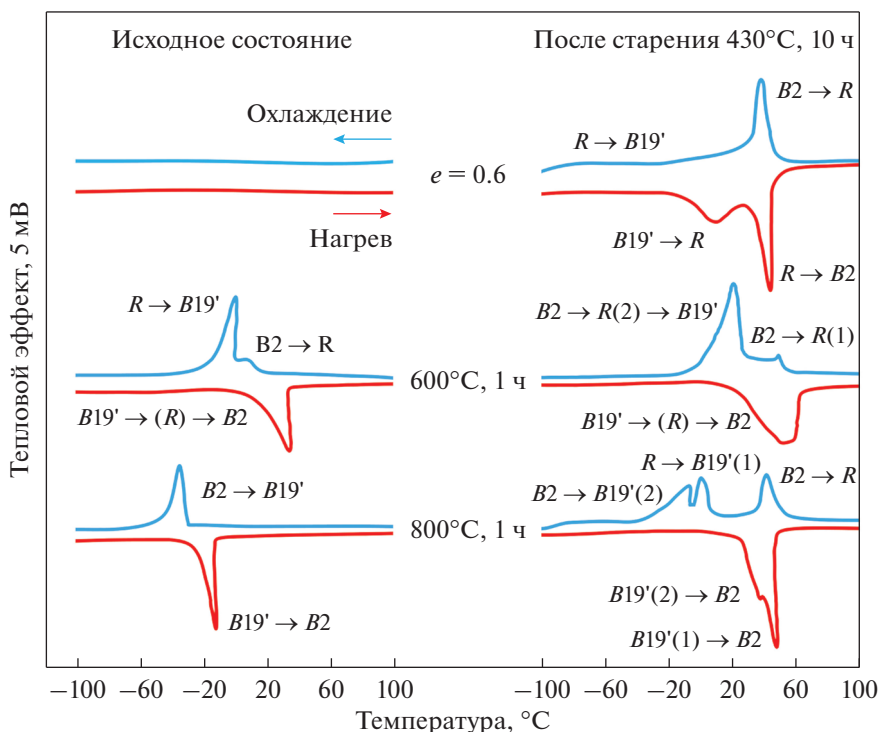


Рис. 2. Калориметрические кривые МП в исходном состоянии и после старения при 430°C, 10 ч.

деформации прямые и обратные МП отсутствуют, что характерно для сильно наклепанного материала ( $\rho \cong 10^{12-13} \text{ см}^{-2}$ ) с частично аморфизированной структурой [1]. После отжига при 430°C, 10 ч определяется одно прямое превращение  $B2 \rightarrow R$  при 40°C и соответствующее обратное  $R \rightarrow B2$  при 44°C (рис. 2). Начало прямого МП  $R \rightarrow B19'$  определяется при температуре  $-48^\circ\text{C}$ , при этом само превращение протекает в широком интервале температур. Пик обратного МП  $B19' \rightarrow R$  регистрируется при температуре 20°C.

После рекристаллизационного отжига при 600°C прямые МП  $B2 \rightarrow R$  и  $R \rightarrow B19'$  перекрываются, их пики очень близки (9 и 1°C соответственно). Обратные МП протекают по схеме  $B19' \rightarrow R(2) \rightarrow B2$ . Последующее старение приводит к обособлению калориметрических пиков прямых МП и почти двукратному уширению общего интервала прямых МП (с 24 до 46°C).

Увеличение размера рекристаллизованного зерна до 9 мкм (ПДО 800°C, 1 ч) приводит к появлению одностадийного МП  $B2 \rightarrow B19'$  (без промежуточной  $R$  фазы); с пиком при  $-37^\circ\text{C}$ ; обратное МП  $B19' \rightarrow B2$  определяется при  $-13^\circ\text{C}$ . После старения наблюдается трехступенчатое МП  $B2 \rightarrow R$ ,  $R \rightarrow B19'(1)$ ,  $B19' \rightarrow B2(2)$ ; пики регистрируются при 43, 6 и  $-9^\circ\text{C}$  соответственно. При обратном МП определяются практически два сливающихся пика  $B19'(2) \rightarrow B2$  и  $B19'(1) \rightarrow B2$ -превращений при температурах 45 и 50°C соответственно (рис. 2).

Полученные закономерности могут быть объяснены с привлечением опубликованных данных [9]. Известно, что зарождение частиц фазы  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  энергетически более выгодно в зонах с дисторсией кристаллической решетки  $B2$ -аустенита [16]: чем выше дефектность исходной структуры, тем больше центров зарождения частиц. Наибольшей дефектностью из трех типов исходной структуры обладает холоднодеформированная (рис. 1а), плотность дефектов в которой оценивается как  $\rho \cong 10^{12-13} \text{ см}^{-2}$  при относительно равномерном их распределении [1]. В такой структуре частицы фазы  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  растут в одинаковых условиях конкурирующего роста, их размер остается в пределах 3–5 нм [10].

В исходной мелкозернистой структуре плотность дефектов решетки в целом выше ( $\rho \cong 10^8 \text{ см}^{-2}$ ), чем в более крупнозернистой ( $\rho \cong 10^{6-7} \text{ см}^{-2}$ ) [1]. Концентрация дефектов в приграничной зоне зерна выше, чем в центре [22]; эта разница не так значительна в мелком зерне по сравнению с крупным. Аналогичный характер изменения концентрации никеля по сечению зерна обнаружен в работе [9] при использовании энергодисперсионного анализа: в более крупном зерне сегрегация Ni в приграничной зоне достигает 54 ат. %. Это объясняет наблюдаемые различия: в мелком зерне центров зарождения частиц больше, чем в крупном, а при одинаковой концентрации никеля по сечению зерна частицы фазы  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  зарождаются и растут в

условиях конкурирующего роста [23, 24]. В крупнозернистой структуре с более низкой общей плотностью дефектов центров зарождения частиц меньше, а в условиях повышенной концентрации никеля в приграничных зонах частицы в процессе их роста при таком же времени старения достигают значительно больших размеров. Эти же факторы объясняют различие в размере и характере распределения частиц в приграничной зоне и центре более крупного зерна.

Наблюдаемый характер МП в различной исходной структуре в целом отвечает известным закономерностям. Уменьшение концентрации дефектов структуры при повышении температуры рекристаллизационного отжига способствует “вырождению”  $B2 \rightarrow R$ -превращения, переходу к одностадийному мартенситному превращению, сужению интервалов превращений вследствие повышения структурной однородности аустенита и их смещению в область более высоких температур [1, 9, 16].

После старения при  $430^\circ\text{C}$  исходного холоднодеформированного материала плотность дефектов остается достаточно высокой ( $\rho \cong 10^{10} \text{ см}^{-2}$ ) [1], что создает серьезные препятствия для движения межфазных границ при протекании прямого МП и подавляет образование мартенсита. В мелкозернистой структуре в соответствии с законом распределения Гаусса присутствует большое количество мелких зерен (менее 2 мкм), в которых образование мартенсита также подавлено за счет выделения дисперсных частиц фазы  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  при высокой плотности их распределения [24]. В соответствии с данными, полученными с использованием съемки “*in situ*” в работе [23], в приграничных зонах зерна с мелкими частицами при их высокой плотности распределения образование мартенсита также подавлено. Такая структурная неоднородность объясняет расширение интервала прямых МП.

В структуре с размером исходного зерна 9 мкм, в соответствии с данными [23], полученными в результате исследований “*in situ*”, МП в зерне с гетерогенным распределением частиц фазы  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  протекают не одновременно, а последовательно в разных зонах зерна, отличающихся размером, морфологией и плотностью распределения частиц. В такой структуре присутствуют все типы МП, присущих стареющим сплавам  $\text{Ti-Ni}$  [9, 23]. При охлаждении и нагреве МП в приграничной зоне зерна развиваются через промежуточную  $R$ -фазу. Прямое  $B2 \rightarrow B19'$ -превращение протекает в центральной зоне зерна при самой низкой температуре [23]; оно является следствием нарушения когерентной связи при укрупнении частиц до  $\sim 350$  нм и обеднения  $B2$ -аустенита никелем (трактовка этого МП обоснована Зельдовичем с соавторами [25]).

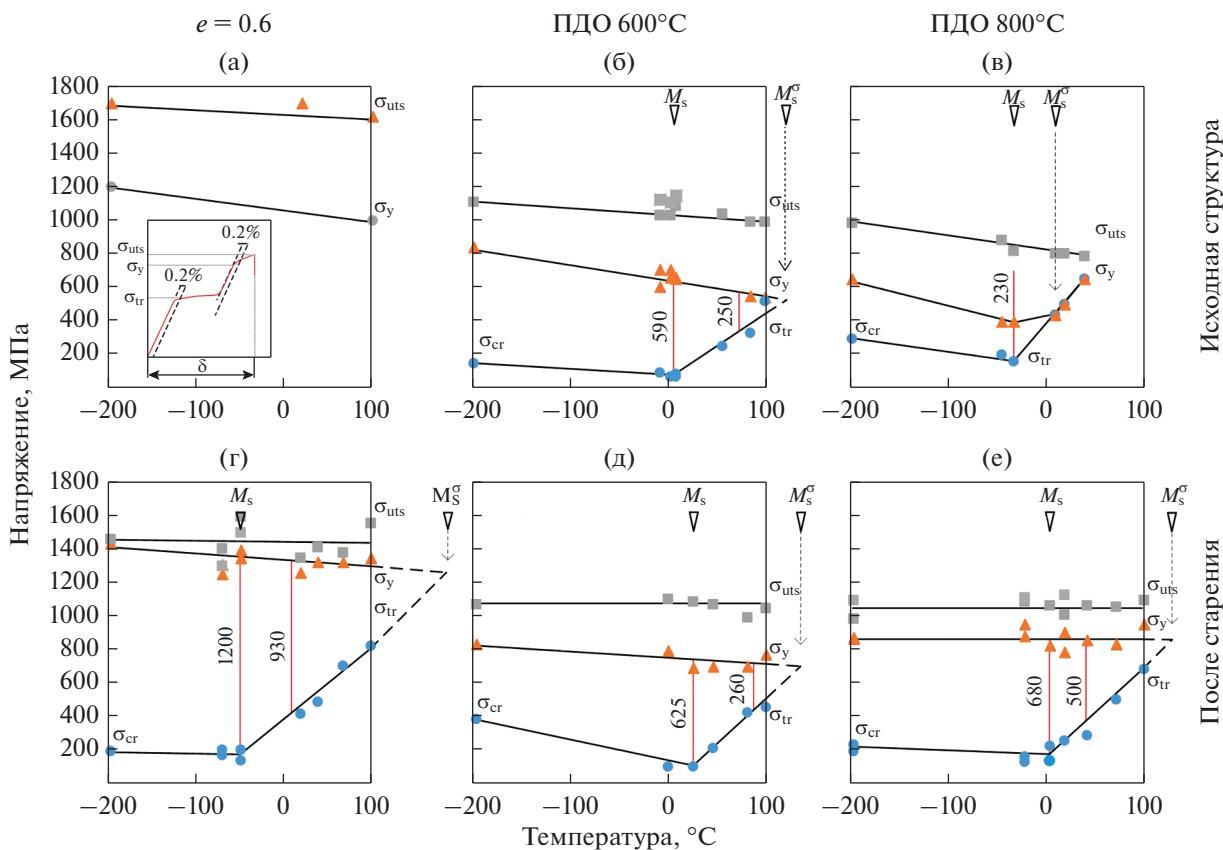
На основании результатов калориметрических исследований были выбраны температуры деформации для проведения испытаний на растяжение, соответствующие разным фазовым состояниям; температура  $M_s$  (температура начала прямого МП, она же температура легкой деформации [16]) была выбрана для всех структурных состояний.

На рис. 3 приведены сравнительные диаграммы температурной зависимости исследуемых характеристик до и после старения: предела прочности ( $\sigma_{\text{uts}}$ ), дислокационного предела текучести ( $\sigma_y$ ), фазового предела текучести ( $\sigma_{\text{tr}}$ ); критического напряжения переориентации мартенсита охлаждения ( $\sigma_{\text{cr}}$ ). Обозначены точки  $M_s$  и  $M_s^\sigma$  (температура образования мартенсита напряжений [16, 26]). Во всех случаях анализировали изменение значений  $\Delta\sigma = \sigma_y - \sigma_{\text{tr}}$ , поскольку эта характеристика определяет ресурс обратимой деформации материала [14, 16, 26] и позволяет оценить эффективность старения никелида титана в разных исходных структурных состояниях.

Максимальные значения прочностных характеристик реализуются непосредственно после холодного волочения:  $\sigma_{\text{uts}}$  в диапазоне 1600–1700 МПа и  $\sigma_y$  в диапазоне 1100–1200 МПа, снижаясь с повышением температуры испытания (рис. 3а). Фазовый предел текучести не определяется из-за подавления всех МП (см. рис. 2а).

При развитии рекристаллизации и росте размера зерна (ПДО 600–800 $^\circ\text{C}$ ) происходит снижение общего уровня прочностных характеристик ( $\sigma_{\text{uts}}$  и  $\sigma_y$ ). Общий уровень значений  $\sigma_{\text{tr}}$  и  $\sigma_{\text{cr}}$  при этом меньше в мелкозернистом материале (70–500 МПа, см. рис. 3б) по сравнению с крупнозернистым (180–650 МПа, см. рис. 3в). При увеличении размера зерна происходит сближение дислокационного и фазового пределов текучести за счет снижения общего уровня значений  $\sigma_y$  и повышения значений  $\sigma_{\text{cr}}$  и  $\sigma_{\text{tr}}$  (см. рис. 3б, 3в). При этом максимальное значение  $\Delta\sigma$  при температуре  $M_s$  снижается с 590 МПа до 230 МПа. В крупнозернистом материале при температурах испытания выше  $10^\circ\text{C}$  значения  $\sigma_y$  и  $\sigma_{\text{tr}}$  отдельно не определяются (см. рис. 3в).

После старения во всех случаях происходит сближение прочностных характеристик по сравнению с исходным состоянием (см. рис. 3). Следует заметить, что после старения значения предела прочности становятся нечувствительными к температуре испытания во всех структурных состояниях. Максимальный уровень значений  $\sigma_{\text{uts}}$  и  $\sigma_y$  реализуется в диапазоне 1350–1450 МПа в результате старения сплава с исходной структурной деформационного наклепа (см. рис. 3г). Несмотря на подавление прямого МП (см. рис. 2), фазовый предел текучести уверенно определяется при всех температурах деформации; общий уровень значений



**Рис. 3.** Диаграммы температурной зависимости функционально-механических характеристик и пример их определения (а) в исходном состоянии (а–в) и после старения (г–е):  $\sigma_{uts}$  – предел прочности;  $\sigma_y$  – дислокационный предел текучести;  $\sigma_{tr}$  – фазовый предел текучести;  $\Delta\sigma = \sigma_y - \sigma_{tr}$  (на диаграммах показаны значения  $\Delta\sigma$  при температурах  $M_s$  и  $M_s + 60^\circ\text{C}$ ;  $\sigma_{cr}$  – критическое напряжение переориентации мартенсита охлаждения.

$\sigma_{cr} - \sigma_{tr}$  изменяется в пределах 180–800 МПа. Этот режим обработки обеспечивает наибольшую разницу  $\Delta\sigma = 1200$  МПа при температурах испытания ниже  $M_s$ .

Старение сплава с мелкозернистой структурой приводит к некоторому сближению прочностных характеристик за счет повышения общего уровня дислокационного предела текучести до 560–820 МПа (см. рис. 3д); при этом значения предела прочности не изменяются по сравнению со значением в исходном несостаренном состоянии (см. рис. 3б). Общий уровень значений фазового предела текучести практически не изменяется после старения по сравнению с исходным состоянием; величина  $\Delta\sigma$  увеличивается незначительно (с 590 до 625 МПа) при температуре  $M_s$ .

В результате старения исходно крупнозернистого материала происходит значительный рост прочностных характеристик и их заметное сближение (см. рис. 3в, 3е). При этом уровень их значений во всем температурном диапазоне остается постоянным. Общий уровень значений фазового

предела текучести практически не изменяется после старения по сравнению с исходным несостаренным состоянием (см. рис. 3е). Величина  $\Delta\sigma$  после старения увеличивается в 3 раза по сравнению с исходным состоянием (с 230 до 680 МПа). Температура образования мартенсита напряжений  $M_s^\sigma$  в результате старения сдвигается в область более высоких температур, причем этот эффект более выражен в крупнозернистом материале по сравнению с мелкозернистым.

Особенности эволюции пластичности в исходном состоянии и после старения позволяют проследить диаграммы, приведенные на рис. 4. Минимальные значения относительного удлинения при разрушении ( $\delta \leq 8\%$ ) определяются в исходной деформированной структуре и повышаются до 14–16% в результате старения.

Старение исходной мелкозернистой структуры не приводит к заметным изменениям пластичности. В исходной крупнозернистой структуре пластичность выше ( $45 \leq \delta \leq 55\%$ ), чем в состаренном состоянии ( $18 \leq \delta \leq 42\%$ , см. рис. 4). Максимальные значения пластичности наблюдаются

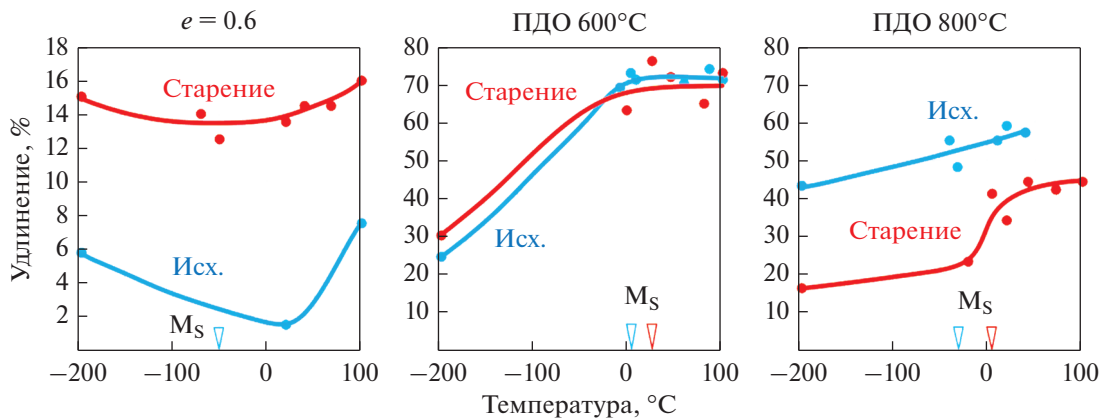


Рис. 4. Температурная зависимость относительного удлинения в исходном состоянии (синие кривые) и после старения (красные кривые).

вблизи точки  $M_s$ , что хорошо согласуется с данными [16, 27].

Полученные результаты представляются вполне логичными и закономерными. Дислокационный предел текучести определяется в основном размером зерна (субзерна), подчиняется закону Холла–Петча и коррелирует с изменением предела прочности в интервале температур от  $-196^\circ\text{C}$  до  $100^\circ\text{C}$ . Характер температурной зависимости исследуемых параметров на всех стадиях разупрочнения в целом укладывается в известные сведения о механизмах структурных процессов при деформации никелида титана [16, 26]. Значения фазового предела текучести определяется положением температуры деформации относительно температуры начала прямого МП и подчиняется уравнению Клапейрона–Клаузиуса. Для напряжения критической переориентации мартенсита ( $\sigma_{cr}$ ) характерна слабая температурная зависимость в отличие от фазового предела текучести. Максимальные значения параметра  $\Delta\sigma$  определяются в области температур испытаний ниже точки  $M_s$  при переориентации мартенсита охлаждения. Развитие рекристаллизации сопровождается снижением прочностных характеристик и сближением значений дислокационного и фазового пределов текучести, преимущественно за счет снижения  $\sigma_y$ .

Снижение прочностных характеристик в зависимости от температуры деформации при растяжении объясняется изменением фазового состояния: ниже температуры  $M_s$  стабильной фазой является  $B19'$ -мартенсит, а выше точки  $M_s$  –  $B2$ -аустенит,  $R$ -фаза или их смесь, которые обладают меньшей прочностью [16, 26]. После старения значения предела прочности не зависят от температуры испытания, что характерно для всех структурных состояний.

Выявленные закономерности позволяют заключить, что эффективность влияния старения

на функционально-механические характеристики никелида титана определяется особенностями исходной структуры, в частности, плотностью и характером распределения дефектов кристаллической решетки, и размером зерна. Смещение температуры легкой деформации (минимальное значение  $\sigma_{tr}$ ) на диаграммах в точности совпадает со смещением положения точки  $M_s$  на калориметрических кривых и также позволяет судить об эффективности старения.

В холоднодеформированном материале при температуре  $430^\circ\text{C}$  процессы старения и разупрочнения протекают одновременно; эти факторы являются конкурирующими. Наблюдаемое снижение прочностных характеристик в результате старения (рис. 3г) позволяет предположить, что предел прочности оказывается в большей степени чувствителен к разупрочнению, в результате которого напряжение, необходимое для зарождения микротрещины, смещается в область более высоких значений. При этом упрочнение в результате старения вносит больший вклад в повышение дислокационного предела текучести.

Полученные результаты хорошо согласуются с данными авторов [27, 28], полученными в результате испытаний по схеме растяжения при комнатной температуре никелида титана, подвергнутого холодной деформации и последующему старению в интервале температур  $400$ – $500^\circ\text{C}$ .

Наблюдаемые различия влияния старения сплава с разным размером рекристаллизованного зерна могут быть объяснены с использованием следующих известных данных. Ресурс повышения прочностных характеристик рекристаллизованного никелида титана за счет дисперсионного твердения при старении ограничивается уровнем значений  $1200$  МПа для предела прочности и  $600$ – $800$  МПа для дислокационного предела текучести [14, 27, 28]. Поскольку мелкозернистый нике-

лид титана имеет достаточно высокие прочностные характеристики в исходном несостаренном состоянии ( $\sigma_{\text{uts}} = 1100\text{--}1200$  МПа и  $\sigma_y = 600\text{--}800$  МПа), в результате старения мы наблюдаем небольшое повышение этих характеристик на 100–200 МПа. Следует подчеркнуть, что в результате старения исходно более крупнозернистого никелида титана реализуется эквивалентный уровень прочностных характеристик. Другими словами, размер рекристаллизованного зерна оказывает выраженное влияние на комплекс функционально-механических характеристик никелида титана в широком интервале температур. В результате старения это различие практически стирается.

Неизменный уровень предела прочности после старения во всем интервале температур испытаний свидетельствует об упрочнении B2-аустенита и R-мартенсита; при этом старение не приводит к дополнительному упрочнению мартенсита охлаждения. Слабо выраженное влияние старения на уровень значений фазового предела текучести и критического напряжения переориентации мартенсита согласуется с данными [16].

Сравнительный анализ данных, полученных авторами [14, 15, 27, 28], позволяет заключить, что для реализации максимального уровня прочностных характеристик никелида титана продолжительность старения может быть ограничена одним часом; при этом для достижения максимальной реализации эффектов памяти формы в сплаве с исходно крупнозернистой структурой время старения целесообразно увеличивать до 10 ч.

Полученные закономерности могут быть использованы для прогнозирования комплекса функционально-механических свойств, формирующегося в результате старения никелида титана с разной исходной структурой.

## ВЫВОДЫ

1. Исходная структура никелида титана решающим образом определяет микроструктуру, формирующуюся в процессе старения: размер, форму и характер распределения частиц фазы  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$ . Это влияние обусловлено различием в плотности дефектов кристаллической решетки в исходной структуре и характере их распределения, размером рекристаллизованного зерна, а также градиентом концентрации никеля в объеме рекристаллизованного зерна.

2. Исходная структура B2-аустенита и микроструктура старения выражено влияют на последовательность и стадийность мартенситных превращений.

3. Эффективность старения с точки зрения воздействия на функционально-механические характеристики определяется особенностями исходной структуры:

– наиболее высокий уровень прочностных характеристик, а также наибольшая разница между дислокационным и фазовым пределами текучести до 1200 МПа реализуется в результате старения при 430°C (10 ч) сплава с исходной развитой дислокационной структурой и частичной аморфизацией;

– функционально-механические характеристики сплава с мелкозернистой структурой изменяются незначительно;

– в материале с исходно крупнозернистой структурой комплекс функционально-механических характеристик существенно повышается.

4. Старение позволяет обеспечить эквивалентный уровень функционально-механических характеристик никелида титана в широком температурном интервале вне зависимости от размера исходного зерна.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания (код проекта 0718-2020-0030).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prokoshkin S., Brailovski V., Inaekyan K., Korotitskiy A., Kreitsberg A. Thermomechanical Treatment of TiNi Intermetallic-Based Shape Memory Alloys // *Mat. Sci. Found.* 2015. V. 81–82. P. 260–341.
2. Zhapova D., Grishkov V., Lotkov A., Timkin V., Gusarenko A., Rodionov I. Behavior of inelastic and plastic strains in coarse-grained Ti–49.3Ni–50.7 (at %) alloy deformed in B2 states // *Metals.* 2021. V. 11. № 5. P. 741.
3. Kreitsberg 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 // *Mat. Sci. Eng. A.* 2015. V. 622. P. 21–29.
4. Auricchio F., Boatti E., Conti M., Marconi S. SMA biomedical applications. *Shape Memory Alloy Engineering: For Aerospace, Structural, and Biomedical Applications.* Butterworth-Heinemann. 2021. P. 627–658.
5. Mohd Jani J., Leary M., Subic A., Gibson M.A. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities // *Mater. Des.* 2014. V. 56. P. 1078–1113.
6. Khmelevskaya I.Yu., Ryklina E.P., Prokoshkin S.D., Markossian G.A., Tarutta E.P., Iomdina E.N. A shape memory device for the treatment of high myopia // *Mat. Sci. Eng. A.* 2008. V. 481–482. P. 651–653.
7. Khalil-Allafi J., Eggeler G., Dlouhy A., Schmahl W., Somsen C. On the influence of heterogeneous precipitation on martensitic transformations in a Ni-rich NiTi shape memory alloy // *Mater. Sci. Eng. A.* 2004. V. 378. № 1–2. P. 148–151.
8. Khalil-Allafi J., Dlouhy A., Eggeler G. Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>-precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations // *Acta Mater.* 2002. V. 50. № 17. P. 4255–4274.
9. Ryklina E.P., Polyakova K.A., Tabachkova N.Y., Resnina N.N., Prokoshkin S.D. Effect of B2 austenite grain



- size and aging time on microstructure and transformation behavior of thermomechanically treated titanium nickelide // JALCOM. 2018. V. 764. P. 626–638.
10. *Poletika T.M., Girsova S.L., Lotkov A.I.* Ti3Ni4 precipitation features in heat-treated grain/subgrain nanostructure in Ni-rich TiNi alloy // Intermet. 2020. V. 127. Статья № 106966.
  11. *Wang X., Kustov S., Li K., Schryvers D., Verlinden B., Humbeeck V.* Effect of nanoprecipitates on the transformation behavior and functional properties of a Ti–50.8 at % Ni alloy with micron-sized grains // Acta Mater. 2015. V. 82. P. 224–233.
  12. *Kolobova A.Y., Ryklina E.P., Prokoshkin S.D., Inaekyan K.E., Brailovskii V.* Study of the Evolution of the Structure and Kinetics of Martensitic Transformations in a Titanium Nickelide upon Isothermal Annealing after Hot Helical Rolling // Phys. Met. Metall. 2018. V. 119. № 2. P. 134–145.
  13. *Ostropiko E., Yu Konstantinov A.* Functional behaviour of TiNi shape memory alloy after high strain rate deformation // Mat. Sci. Techn. 2021. V. 37. № 8. P. 794–804.
  14. *Polyakova, K.A., Ryklina, E.P., Prokoshkin, S.D.* Effect of Grain Size and Ageing-Induced Microstructure on Functional Characteristics of a Ti–50.7 at % Ni Alloy // Shape Mem. Super. 2020. V. 6. № 1. P. 139–147.
  15. *Polyakova K., Ryklina E., Prokoshkin S.* Thermomechanical response of Titanium Nickelide on austenite grain/subgrain size // Mat. Tod.: Proc. 2017. V. 4. № 3. P. 4836–4840.
  16. *Otsuka K., Ren X.* Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys // Progr. Mat. Sci. 2005. V. 50. № 5. P. 511–678.
  17. *Ryklina E., Prokoshkin S., Vachiyani K.* Nanostructured titanium nickelide: Realization of abnormally high recovery strain // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2014, V. 63. № 1. P. 012110.
  18. *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 // Mat. Sci. For. 2018. V. 918 MSF. P. 71–76.
  19. *Ryklina E.P., Ashimbaev D.A., Murygin S.R.* Thermokinetics of shape recovery of nanostructured titanium nickelide // Lett. Mat. 2022. V.12. № 2. P. 89–93.
  20. *Ryklina E.P., Prokoshkin S.D., Chernavina A.A., Perevoshchikova N.N.* Investigation on the influence of thermomechanical conditions of induction and structure on the shape memory effects in Ti–Ni alloy // Inorg. Mat. 2010. V. 1. № 3. P. 188–194.
  21. *Зельдович В.И., Собянина Г.А., Пушкин В.Г., Хачин В.Н.* Фазовые превращения в сплавах никелида титана. II. Процесс старения при непрерывном охлаждении // ФММ. 1994. Т. 77. № 1. С. 114–120.
  22. *Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткина Л.М.* Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: МИСиС, 2005. 432 с.
  23. *Karbaksh Ravari B., Farjami S., Nishida M.* Effects of Ni concentration and aging conditions on multistage martensitic transformation in aged Ni-rich Ti–Ni alloys // Acta Mater. 2014. V. 69. P. 17–29.
  24. *Wang X., Li C., Verlinden B., Humbeeck J.V.* Effect of grain size on aging microstructure as reflected in the transformation behavior of a low-temperature aged Ti–50.8 at % Ni alloy // Scr. Mater. 2013. V. 69. № 7. P. 545–548.
  25. *Зельдович В.И., Хомская И.В., Фролова Н.Ю., Сбитнева Г.А.* О зарождении R-мартенсита в никелиде титана // ФММ. 2001. Т. 92. № 5. С. 71–76.
  26. *Prokoshkin S.D.* Chapter 4 Shape memory effects / in: Brailovski V., Prokoshkin S., Terriault P., Trochu F.: Shape Memory Alloys: Fundamentals, Modeling, Applications. ÉTS Publ, Montreal 2003. 851 p.
  27. Сплавы никелида титана с памятью формы. Часть I. Структура и фазовые превращения. / Под научной редакцией В.Г. Пушина. Екатеринбург: Изд. РАН, 2006. 440 с.
  28. *Pushin V.G.* Alloys with a thermomechanical memory: structure, properties, and application // Phys. Met. Metal. 2000. V. 90. № 1. P. 68–95.