

ОРИЕНТАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЦИКЛИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СВЕРХЭЛАСТИЧНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ СПЛАВА $\text{Ti}_{50.2}\text{Ni}_{49.8}$ ПРИ СЖАТИИ

© 2024 г. И. В. Киреева^{а,*}, Ю. И. Чумляков^а, А. В. Выродова^а, А. А. Сараева^а,
З. В. Победенная^а, Е. С. Марченко^а

^аНациональный исследовательский Томский государственный университет,
Сибирский физико-технический институт, пл. Новособорная, 1, Томск, 634050 Россия

*e-mail: kireeva@spti.tsu.ru

Поступила в редакцию 19.04.2024 г.

После доработки 20.05.2024 г.

Принята к публикации 28.05.2024 г.

На монокристаллах $[001]_{B2}$ и $[\bar{1}12]_{B2}$ сплава $\text{Ti}_{50.2}\text{Ni}_{49.8}$ (ат.%) исследовано влияние марформинга (низкотемпературная деформация сжатием $B19'$ -мартенсита при 203 К и последующий отжиг при 713 К в течение 0.5 ч) на сверхэластичность (СЭ), температурный интервал СЭ и циклическую стабильность сверхэластичного поведения при температуре 323 К при сжатии. Показано, что марформинг приводит к увеличению напряжений на пределе текучести $\sigma_{0.1}$ высокотемпературной $B2$ -фазы и к развитию СЭ, которую не наблюдали в закаленных кристаллах. Установлена ориентационная зависимость температурного интервала СЭ и циклической стабильности сверхэластичного поведения, которая определяется ориентационной зависимостью напряжений $\sigma_{0.1}$ $B2$ -фазы. Максимальный температурный интервал СЭ 87 К и циклическая стабильность сверхэластичного поведения при температуре 323 К обнаружена в ориентации $[001]_{B2}$ с высоким уровнем напряжений $\sigma_{0.1}$ $B2$ -фазы.

Ключевые слова: монокристаллы сплава $\text{Ti}_{50.2}\text{Ni}_{49.8}$, сверхэластичность, циклическая стабильность, сжатие

DOI: 10.31857/S0015323024080131 EDN: JVTAUY

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы TiNi обладают уникальными свойствами — эффектом памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичности (СЭ), благодаря которым широко используются в медицине, авиации и космонавтике [1–10]. В закаленном состоянии сплавы TiNi с концентрацией никеля 49.8–50.3 ат.% испытывают одностадийное мартенситное превращение (МП) из высокотемпературной $B2$ -фазы в низкотемпературный $B19'$ -мартенсит [2, 3]. Несмотря на то, что эти сплавы являются пластичными в высокотемпературной $B2$ -фазе и в $B19'$ -мартенсите, их практическое приложение ограничивается низким уровнем напряжений $B2$ -фазы на пределе текучести $\sigma_{0.1}$. Известно [1, 11], что развитие СЭ в широком температурном интервале и стабильность сверхэластичного поведения при циклических испытаниях в циклах «нагрузка–разгрузка» определяются уровнем напряжений на пределе текучести $\sigma_{0.1}$ высокотемпературной $B2$ -фазы.

Под циклической стабильностью сверхэластичного поведения понимают такое поведение в циклах «нагрузка–разгрузка», при котором напряжение $\sigma_{кр}$ для начала развития МП под нагрузкой, величина механического гистерезиса $\Delta\sigma$ остаются постоянными при повторяющихся циклах «нагрузка–разгрузка» и при разгрузке нет необратимой деформации $\epsilon_{необ}$. При низком уровне напряжений $\sigma_{0.1}$ $B2$ -фазы $B2$ – $B19'$ -МП под нагрузкой может развиваться одновременно с пластической деформацией самой $B2$ -фазы. Это затрудняет обратное $B19'$ – $B2$ -МП при снятии нагрузки, приводит к стабилизации $B19'$ -мартенсита и появлению необратимой деформации $\epsilon_{необ}$ при исследовании СЭ на кривых «напряжение–деформация». При циклических испытаниях в циклах «нагрузка–разгрузка» сверхэластичное поведение сопровождается уменьшением напряжений $\sigma_{кр}$ для начала МП под нагрузкой и увеличением механического гистерезиса $\Delta\sigma$ [2].

Высокий уровень напряжений $\sigma_{0.1}$ $B2$ -фазы в сплавах TiNi с концентрацией никеля 49.8–50.3 ат.% и создание условий для развития СЭ и циклической стабильности сверхэластичного поведения в этих сплавах достигаются за счет термомеханических обработок марформинга (низкотемпературная деформация в мартенситной фазе и последующий отжиг) и аусформинга (деформация в высокотемпературной фазе и последующий отжиг) [12, 13]. Марфоминг в достижении высокого уровня напряжений $\sigma_{0.1}$ $B2$ -фазы в сплавах TiNi является более эффективным, чем аусформинг. При марформинге вводятся не только дислокации, но и остаточный $B19'$ -мартенсит [13], которого нет при аусформинге. Кроме того, после низкотемпературной деформации в мартенситной фазе остаточный $B19'$ -мартенсит может содержать двойники двух типов: первый описывается феноменологической теорией МП, второй – механические двойники, которые не описываются феноменологической теорией МП, а появляются в процессе деформации мартенсита [2, 13]. Наличие механических двойников может играть важную роль в упрочнении $B2$ -фазы и стабильности сверхэластичного поведения при развитии МП под нагрузкой.

В настоящей работе поставлена задача исследовать влияние марформинга на развитие СЭ и циклическую стабильность сверхэластичного поведения при сжатии монокристаллов сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$, ориентированных вдоль $[001]_{B2}$ и $[\bar{1}12]_{B2}$ направлений в $B2$ -фазе. Выбор ориентаций обусловлен следующим. Во-первых, эти кристаллы будут характеризоваться различным уровнем напряжений высокотемпературной $B2$ -фазы за счет разного фактора Шмида для скольжения дислокаций с вектором Бюргерса $a\langle 100 \rangle \{110\}$ в $B2$ -фазе при сжатии ($m_{ck}=0$ в ориентации $[001]_{B2}$ и $m_{ck}=0.43$ в ориентации $[\bar{1}12]_{B2}$) [2, 13]. Во-вторых, эти кристаллы имеют разные значения теоретической величины деформации решетки при превращении ϵ_0 для $B2-B19'$ МП при сжатии. В ориентации с осью сжатия $[001]_{B2}$ деформация превращения ϵ_0 связана только с образованием сдвойникового мартенсита, $\epsilon_{CVP}=4.5\%$, так как деформация ϵ_{detw} , связанная с раздвойниванием $B19'$ -мартенсита, равна 0%, и $\epsilon_0=\epsilon_{CVP}$. В ориентации с осью сжатия $[\bar{1}12]_{B2}$ деформация превращения ϵ_0 определяется суммой деформаций $\epsilon_0=\epsilon_{CVP}+\epsilon_{detw}=6.3\%$, так как $\epsilon_{CVP}=5.25\%$, а $\epsilon_{detw}=1.05\%$ [2, 14]. В-третьих, низкотемпературная деформация в мартенсит-

ной фазе может протекать с различным коэффициентом упрочнения [2]. Все это в совокупности может приводить к появлению ориентационной зависимости температурного интервала СЭ и циклической стабильности сверхэластичного поведения после марформинга в монокристаллах сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ (ат.%) при сжатии. Ранее влияние марформинга на ЭПФ, СЭ и температурный интервал СЭ при деформации сжатием было исследовано на монокристаллах $[001]_{B2}$ и $[011]_{B2}$ ориентаций сплава TiNi с содержанием Ni 50.1 и 50.3 ат.% [13, 15]. В настоящей работе впервые представлены исследования по влиянию марформинга на СЭ и циклическую стабильность сверхэластичного поведения в циклах «нагрузка–разгрузка» монокристаллов, ориентированных вдоль $[001]_{B2}$ и $[\bar{1}12]_{B2}$ направлений в $B2$ -фазе, сплава TiNi с концентрацией атомов Ti 50.2 ат.%.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Заготовки сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ для роста кристаллов выплавляли в среде инертного газа. Монокристаллы выращивали методом Бриджмена. Ориентацию кристалла определяли на рентгеновском дифрактометре DRON-3М. Образцы для сжатия в форме параллелепипеда размером $8 \times 4 \times 4$ мм³ вырезали на электроискровом станке. Поврежденный слой после резки удаляли химическим травлением в растворе $3H_2O+2HNO_3+1HF$. Гомогенизацию проводили при 1253 К в течение 2 ч в кварцевой трубке в инертном газе с последующей закалкой в воду. После закалки образцы подвергали механической шлифовке и электролитической полировке в электролите 490 мл CH_3COOH + 10 мл $HClO_4$ при температуре 263 К и напряжении 20 В. Температуры начала M_n и конца M_k прямого МП при охлаждении и начала A_n и конца A_k обратного МП при нагреве были получены с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (калориметр NETZSCH DSC 404F1 со скоростью нагрева/охлаждения 10 К/мин).

Термомеханическая обработка марформинг включала деформацию сжатием $\epsilon=1.5\epsilon_0$ в мартенситном состоянии при $T < M_k=203$ К и последующий отжиг при 713 К в течение 0.5 ч. Деформация превращения ϵ_0 зависит от ориентации кристалла. Поэтому при 203 К кристаллы с осью сжатия $[001]_{B2}$ деформировали до $\epsilon=1.5\epsilon_0=6.75\%$, а с осью сжатия $[\bar{1}12]_{B2}$ до $\epsilon=1.5\epsilon_0=9.45\%$ [2]. Выбор величины деформации в мартенсите

определяли следующим обстоятельством. Эта деформация $\varepsilon = 1.5\varepsilon_0$ превышала деформацию превращения $\varepsilon_0 = 4.5\%$ и 6.3% при сжатии для $B2-B19'$ МП, соответственно, для кристаллов $[001]_{B2}$ и $[\bar{1}12]_{B2}$ ориентаций [2, 14]. В результате отжиг при $T = 713$ К в течение 0.5 ч не приводил к полному восстановлению исходного размера образца, и в таких образцах после марформинга наблюдалась остаточная деформация. Если при $T < M_k$ величина $\varepsilon \leq \varepsilon_0$ для соответствующей ориентации, то после отжига при 713 К в течение 0.5 ч наблюдали полное восстановление исходного размера образца без остаточной деформации и, следовательно, реализовался ЭПФ.

Механические свойства кристаллов и температурный интервал СЭ исследовали на установке Instron 5969 при скорости деформации $4 \cdot 10^{-4}$ с $^{-1}$. Величину механического гистерезиса $\Delta\sigma$ определяли на середине кривой «напряжение–деформация» (σ – ε). Тонкие фольги были приготовлены методом двухструйной электрополировки (ТенуPol-5) в электролите, содержащем 20% серной кислоты в метиловом спирте, при комнатной температуре и напряжении на полирующей ячейке 12.5 В. Электронно-микроскопические исследования микроструктуры кристаллов проводили на электронном микроскопе Jeol 2010 при ускоряющем напряжении 200 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

После закалки монокристаллы сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ характеризуются одностадийным $B2-B19'$ -МП. На кривых ДСК при охлаждении и нагреве наблюдается один пик выделения и поглощения тепла, который связан с $B2-B19'$ и $B19'-B2$ -МП (рис. 1). На рис. 2 представлены кривые (σ – ε) при сжатии при температуре 203 К.

Согласно данным ДСК, при 203 К кристаллы находятся в мартенситном состоянии, так как температура деформации ниже температуры $M_k = 245$ К конца прямого $B2-B19'$ -МП при охлаждении (рис. 1). На кривых σ – ε можно выделить стадии с разным коэффициентом деформационного упрочнения $\Theta = d\sigma/d\varepsilon$, протяженность которых зависит от ориентации кристалла. Так, в ориентации $[001]_{B2}$ с начала пластического течения наблюдается стадия с небольшим $\Theta = d\sigma/d\varepsilon$ до деформации $\varepsilon = 2.5\%$. Затем при $\varepsilon > 2.5\%$ происходит переход к развитию деформации с высоким $\Theta = d\sigma/d\varepsilon = 12$ ГПа. В кристаллах $[\bar{1}12]_{B2}$ сначала пластическое течение до 5.5%

деформации развивается с малым $\Theta = d\sigma/d\varepsilon$ и при $\varepsilon > 5.5\%$ резкого увеличения $\Theta = d\sigma/d\varepsilon$, как в ориентации $[001]_{B2}$, не происходит. Как правило, протяженность первой стадии с малым значением $\Theta = d\sigma/d\varepsilon$, которая связана с переориентацией и движением межвариантных границ в $B19'$ -мартенсите, соответствует теоретической величине деформации превращения ε_0 [1, 2]. В кристаллах $[001]_{B2}$ протяженность первой стадии составила 1.5%, что в 3 раза меньше, чем $\varepsilon_0 = 4.5\%$ для этой ориентации при сжатии [2]. В ориентации $[\bar{1}12]_{B2}$ протяженность первой стадии 3.5% и по величине в 1.8 раза меньше $\varepsilon_0 = 6.3\%$ для этой ориентации при сжатии [2]. Следовательно, на первой стадии в обоих кристаллах не завершается про-

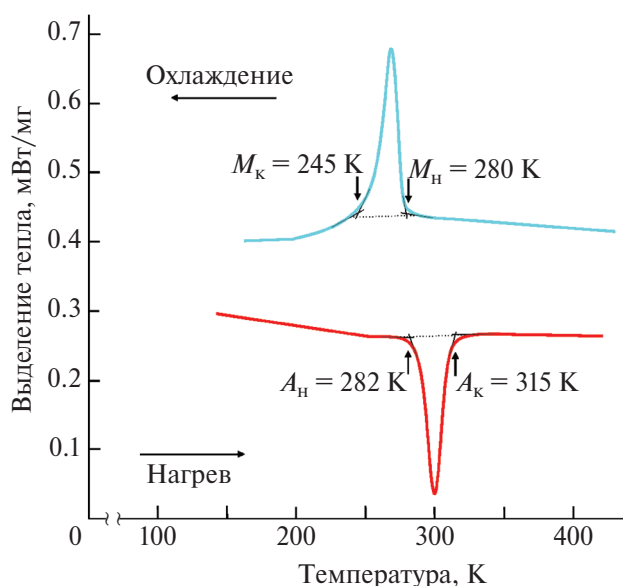


Рис. 1. ДСК-кривые монокристаллов сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ после закалки.

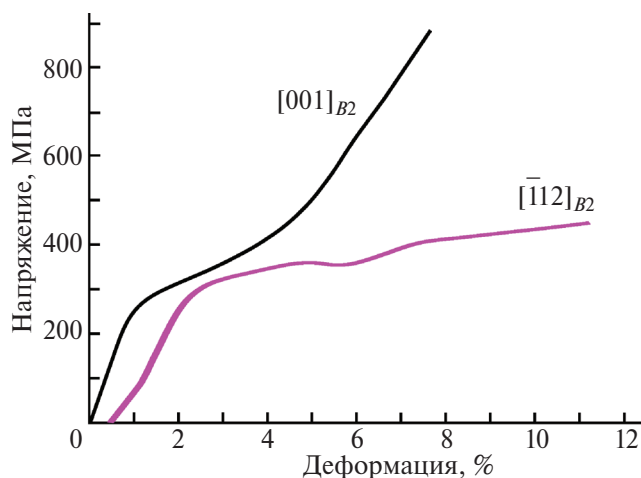


Рис. 2. Кривые «напряжение–деформация» закаленных монокристаллов сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ при сжатии при 203 К.

цесс образования ориентированного $B19'$ -мартенсита с максимальным фактором Шмида для соответствующей ориентации. Отжиг при $T=713$ К, 0.5 ч деформированных кристаллов $[001]_{B2}$ и $[\bar{1}12]_{B2}$, соответственно, до 6.75 и 9.45%, приводит к восстановлению деформации, равной по величине ϵ_0 для каждой соответствующей ориентации. Так после отжига при $T=713$ К, 0.5 ч в ориентации $[001]_{B2}$ необратимая деформация $\epsilon_{необ}$ составила 2–2.25% при заданной деформации 6.75%, в ориентации $[\bar{1}12]_{B2}$ $\epsilon_{необ}$ составила $\sim 3\%$ при заданной деформации 9.45%. Следовательно, в кристаллах $[001]_{B2}$ и $[\bar{1}12]_{B2}$ сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ при $B2-B19'$ МП имеет место ЭПФ после деформации сжатием величиной ~ 4.5 и 6.3% соответственно, равной теоретическому значению деформации превращения ϵ_0 для соответствующей ориентации [2].

На рис. 3 представлены кривые ДСК для монокристаллов $[001]_{B2}$ и $[\bar{1}12]_{B2}$ сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ после марформинга.

В отличие от закаленных кристаллов (рис. 1), после марформинга при охлаждении наблюдается два пика. Первый пик связан с появлением $B2-R$ -МП, которого нет в кристаллах после закалки, и который наблюдали ранее при аналогичной термомеханической обработке в моно- и поликристаллах никелида титана близкого состава [12, 13, 15–17]. В обеих ориентациях температура начала R_n для $B2-R$ -перехода при охлаждении составляет 295 К. Второй пик связан с $R-B19'$ -МП, который также характеризуется близкой температурой M_n , равной 272 и 265 К для монокристаллов $[001]_{B2}$ и $[\bar{1}12]_{B2}$. Следовательно, марформинг изменяет характер МП при охлаждении от одностадийного $B2-B19'$ -МП в закаленных кристаллах к двухстадийному $B2-R-B19'$ -МП после марформинга. Это является общим для сплавов $TiNi$ как с концентрацией Ni 50.1–50.3 ат.%, так и с концентрацией Ti 50.2 ат.% [12, 13, 15].

При нагреве в монокристаллах сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ наблюдается один пик поглощения тепла, который свидетельствует о том, что при обратном переходе оба МП идут одновременно и не разделяются. В случае сплавов $TiNi$ с концентрацией Ni 50.1–50.3 ат.% после марформинга при нагреве обратный переход сопровождался четким разделением пиков для $B19'-R$ и $R-B2$ -МП [13, 15]. Из рис. 3 видно, что в кристаллах $[\bar{1}12]_{B2}$ сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ обратный переход идет при более высоких температурах, чем в кристаллах $[001]_{B2}$, что обусловлено большей

объемной долей дефектов решетки из-за различия в величине необратимой деформации. Детальный анализ природы пиков, возникающих в монокристаллах никелида титана близкого состава после марформинга, представлен в [13].

Явление СЭ в закаленных монокристаллах $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ так же, как в монокристаллах эквивалентного сплава $TiNi$, при сжатии не наблюдали [2, 15]. Марформинг приводит к появлению СЭ. На рис. 4 представлены кривые СЭ для монокристаллов $[001]_{B2}$ и $[\bar{1}12]_{B2}$ сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ после марформинга. Видно, что в экспериментах по изучению СЭ при сжатии R -фаза под нагрузкой не проявляется на кривых $\sigma-\epsilon$. В ориентации $[001]_{B2}$ $B2-R$ -МП под нагрузкой не развивается из-за равного нулю фактора Шмида для этой ориентации при сжатии [2]. В кристаллах $[\bar{1}12]_{B2}$ фактор Шмида для $B2-R$ -МП под нагруз-

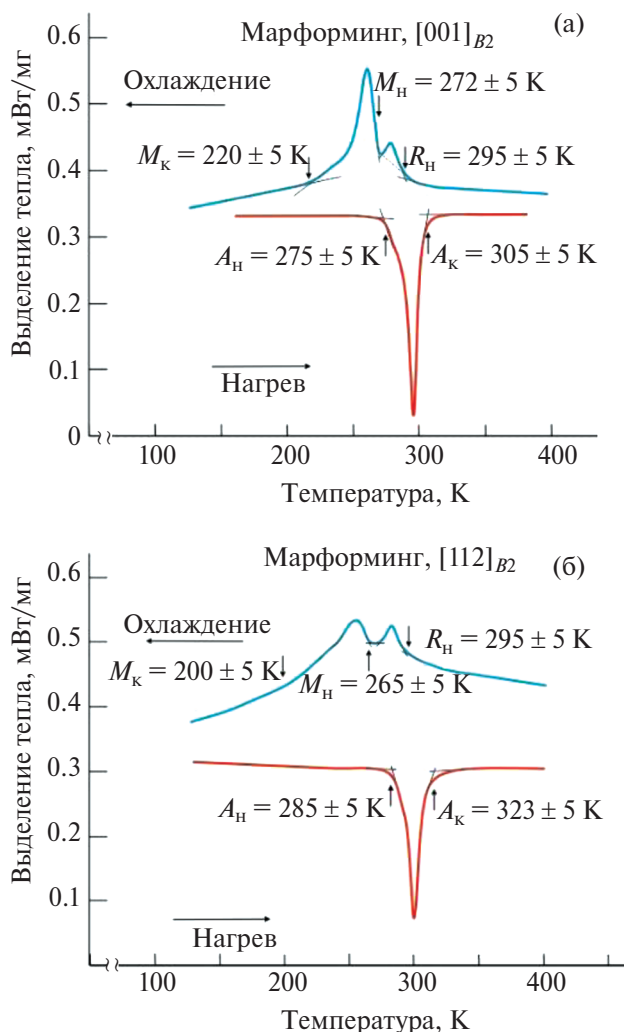


Рис. 3. ДСК-кривые монокристаллов сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ после марформинга: (а) – ориентация $[001]_{B2}$, деформация 6.75% при 203 К; (б) – $[\bar{1}12]_{B2}$, деформация 9.45% при 203 К.

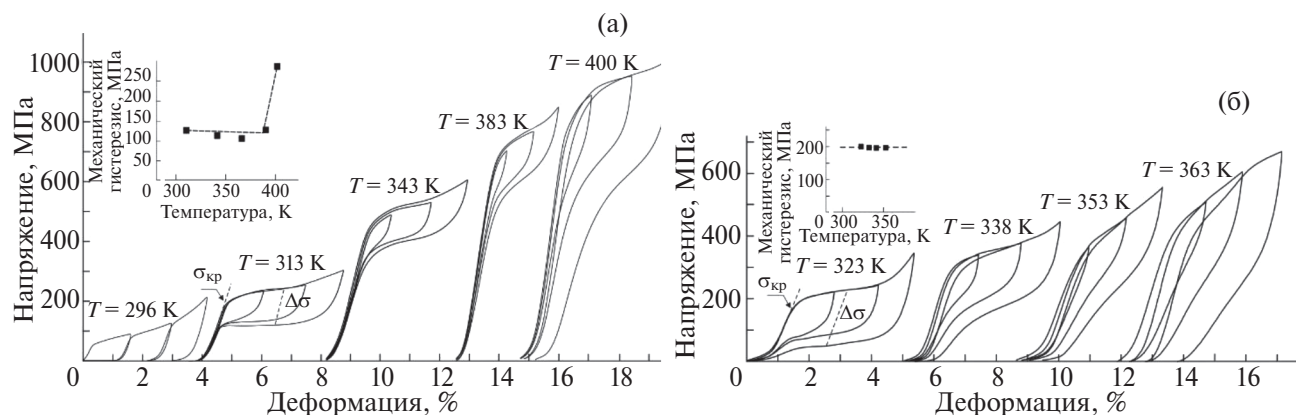


Рис. 4. Температурный интервал сверхэластичности монокристаллов сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ после марформинга при сжатии: (а) – ориентация $[001]_{B2}$; (б) – $[112]_{B2}$. Вставка показывает изменение механического гистерезиса в зависимости от температуры испытания при максимальной обратимой деформации в третьем цикле.

кой не равен нулю, и, следовательно, $B2-R$ переход должен проявляться на кривых $\sigma-\epsilon$ в области малых напряжений при $\sigma_{0.1} < \sigma_{0.1}(B2-B19')$. При $T \geq A_k = 323$ К, когда в кристаллах $[112]_{B2}$ наблюдается первая замкнутая петля СЭ, переход происходит сразу из $B2$ -фазы в $B19'$ -мартенсит без $B2-R$ -перехода, так как под нагрузкой выполняется условие $\sigma_{0.1}(B2-R) < \sigma_{0.1}(B2-B19')$. Если МП развивается при «охлаждении-нагреве» при постоянной нагрузке $\sigma < \sigma_{0.1}(B2-B19') = 180$ МПа, то на кривых «деформация-температура» наблюдается $B2-R-B19'$ -МП при охлаждении, а при нагреве имеет место переход $B19' \rightarrow B2$. Ранее это было показано на монокристаллах $[011]_{B2}$ сплава $TiNi$ с концентрацией Ni 50.1 ат.% [15].

В монокристаллах $[001]_{B2}$ первая совершенная петля СЭ без необратимой деформации появляется при температуре 313 К. Температура 400 К является максимальной температурой, при которой наблюдается полная обратимость при заданной деформации 1.5%. В результате температурный интервал СЭ при сжатии в ориентации $[001]_{B2}$ составляет не менее 87 К. С ростом температуры испытания напряжения для начала $B2-B19'$ -МП под нагрузкой $\sigma_{кр}$ линейно возрастают и описываются соотношением Клапейрона–Клаузиуса [1, 2]:

$$\frac{d\sigma_{кр}(T)}{dT} = -\frac{\Delta S}{\epsilon_0} = -\frac{\Delta H}{T_0 \epsilon_0}. \quad (1)$$

Здесь T_0 – температура равновесия фаз, ϵ_0 – деформация превращения при МП, ΔS и ΔH – изменение энтропии и энтальпии на единицу объема при МП. В монокристаллах $[001]_{B2}$ величина $\alpha = d\sigma_{кр}/dT = 8.2$ МПа/К. При $T < 400$ К величина СЭ, определенная при последовательном увели-

чении деформации в цикле «нагрузка–разгрузка» составила в среднем 3.5–4% в температурном интервале от 313 до 383 К. Эта величина является близкой к теоретическому значению деформации превращения $\epsilon_0 = 4.5\%$ для $B2-B19'$ -МП при сжатии для данной ориентации [2, 14]. Анализ петель СЭ показывает, что после марформинга в монокристаллах $[001]_{B2}$ $B2-B19'$ -МП под нагрузкой с самого начала развивается с трансформационным упрочнением и $\Theta = d\sigma/d\epsilon$ на этой стадии изменяется от 2 ГПа при 313 К до 8.0 ГПа при 383 К. Механический гистерезис $\Delta\sigma$ при максимальной обратимой деформации в третьем цикле слабо меняется в температурном интервале от 313 до 383 К (вставка к рис. 4а).

В ориентации $[112]_{B2}$ после марформинга первая совершенная петля СЭ без необратимой деформации появляется при температуре 323 К. Максимальная температура, при которой наблюдается обратимая деформация 1.2% в цикле «нагрузка–разгрузка», является 353 К. Эта температура значительно ниже, чем в ориентации $[001]_{B2}$. В результате в кристаллах $[112]_{B2}$ после марформинга температурный интервал СЭ составляет не менее 30 К и почти в 3 раза меньше, чем в ориентации $[001]_{B2}$ (рис. 4). Из рис. 4б видно, что в ориентации $[112]_{B2}$ напряжения $\sigma_{кр}$ для начала $B2-B19'$ -МП под нагрузкой увеличиваются с ростом температуры и также описываются соотношением (1). Величина $\alpha = d\sigma_{кр}/dT$ для этой ориентации равна 6.25 МПа/К, и это значение меньше, чем в ориентации $[001]_{B2}$. Согласно соотношению (1) $\alpha = d\sigma_{кр}/dT$ пропорциональна $1/\epsilon_0$. Действительно, экспериментальное отношение $\alpha = d\sigma_{кр}/dT([001]_{B2}) / \alpha = d\sigma_{кр}/dT([112]_{B2}) = 1.3$ ока-

зывается близким к отношению теоретических величин $\varepsilon_0([\bar{1}12]_{B2})/\varepsilon_0([001]_{B2})=1.4$. Анализ петель СЭ показывает, что в монокристаллах $[\bar{1}12]_{B2}$ после марформинга $B2-B19'$ -МП под нагрузкой при 323 К с самого начала развивается с трансформационным упрочнением $\Theta=d\sigma/d\varepsilon=2.9$ ГПа, а затем при 353 К $\Theta=d\sigma/d\varepsilon=10$ ГПа. Механический гистерезис $\Delta\sigma$ при максимальной обратной деформации в третьем цикле с увеличением температуры испытания не изменяется (вставка к рис. 4б). По величине $\Delta\sigma$ в монокристаллах $[\bar{1}12]_{B2}$ в 1.5 раза больше, чем в монокристаллах $[001]_{B2}$. Максимальную СЭ 4.5% наблюдали после третьего цикла при 323 К, которая по величине была меньше, чем теоретическое значение $\varepsilon_0=6.3\%$ для $B2-B19'$ -МП при сжатии для данной ориентации [2]. Затем СЭ уменьшается до 3–2% с увеличением температуры испытания (рис. 4б). Недостижение СЭ величины ε_0 после марформинга связано с уменьшением объема образца, испытывающего $B2-B19'$ -МП, из-за наличия дефектов после низкотемпературной деформации.

На рис. 5 представлены результаты исследования циклической стабильности сверхэластичного поведения монокристаллов $[001]_{B2}$ и $[\bar{1}12]_{B2}$ сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ при сжатии при 323 К после марформинга. В экспериментах по циклированию в циклах «нагрузка–разгрузка» анализировали изменение напряжения для начала $B2-B19'$ -МП под нагрузкой $\sigma_{кр}$, величины $\Delta\sigma$ и появление необратимой деформации $\varepsilon_{необ}$. Циклические эксперименты проводили следующим образом. Вначале задавали 10 циклов с постоянной деформацией в цикле “нагрузка–разгрузка”. По завершении 10 циклов образец вынимали из установки и выдерживали в течение 24 ч при 296 К. После выдержки вновь задавали 10 циклов с постоянной деформацией и последующей выдержкой при 296 К. В монокристаллах $[001]_{B2}$ этот эксперимент повторяли до $n=100$, а в монокристаллах $[\bar{1}12]_{B2}$ до $n=40$.

Анализ представленных данных показывает, что монокристаллы $[001]_{B2}$ после марформинга характеризуются высокой стабильностью сверхэластичного поведения при 323 К. Как видно

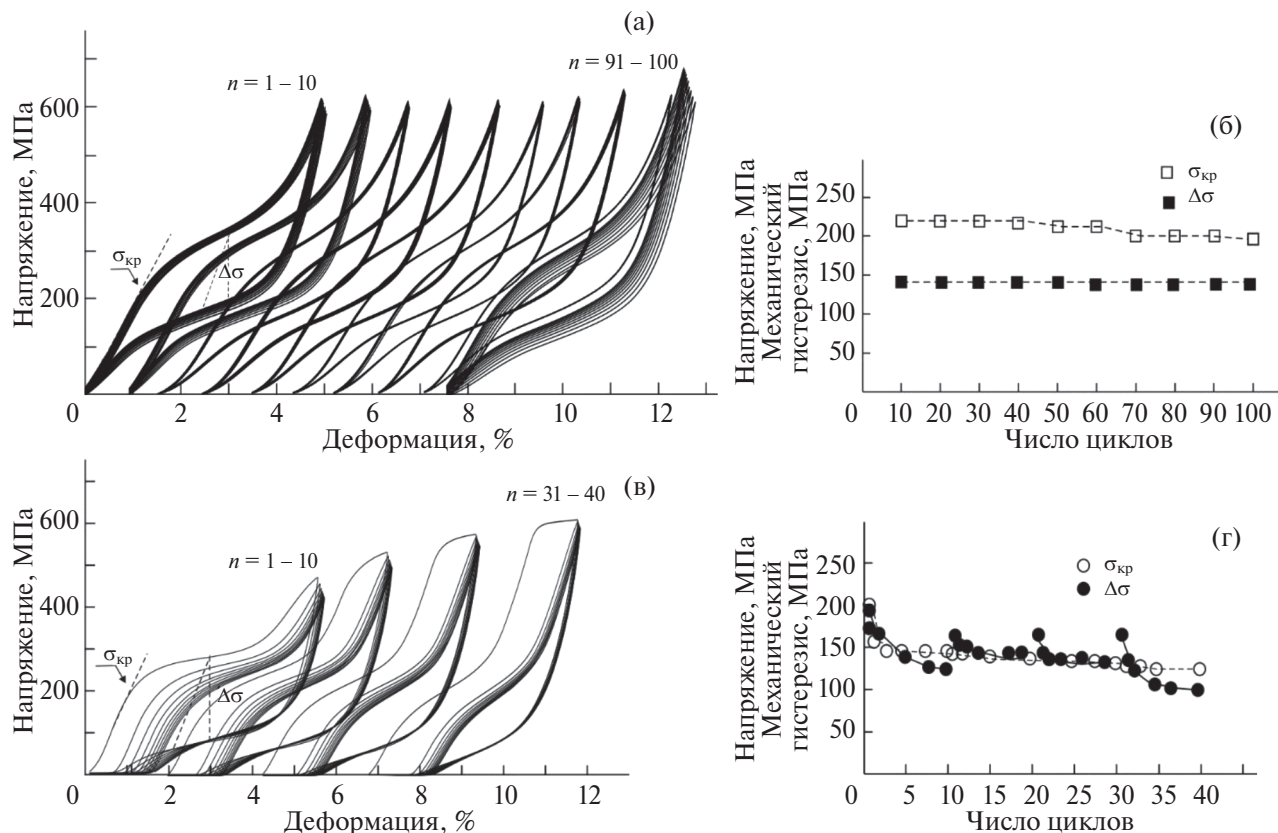


Рис. 5. Зависимость сверхэластичного поведения от числа циклов для монокристаллов сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ после марформинга при сжатии при 323 К: (а), (б) — ориентация $[001]_{B2}$; (в), (г) — $[\bar{1}12]_{B2}$; (а), (в) — кривые «напряжение–деформация»; (б), (г) — критические напряжения $\sigma_{кр}$ и механический гистерезис $\Delta\sigma$. Каждые последующие 10 циклов смещены относительно предыдущих по деформации.

из рис. 5б, при первых 10 циклах с последующей выдержкой до $n=60$ с постоянно заданной деформацией 4% в цикле «нагрузка–разгрузка» значения $\sigma_{кр}$, $\Delta\sigma$ остаются постоянными и $\epsilon_{необ}$ при этом не появляется. При $n>60$ имеет место незначительное уменьшение $\sigma_{кр}$, но $\Delta\sigma$ остается неизменным, и не появляется $\epsilon_{необ}$. В монокристаллах $[\bar{1}12]_{B2}$ в первых 10 циклах происходит следующее. В первом цикле «нагрузка–разгрузка» заданная деформация составляла 4.5%. По завершении первого цикла после снятия нагрузки появилась $\epsilon_{необ}=0.5\%$. После двух циклов $\sigma_{кр}$ уменьшилось на 50 МПа относительно первого цикла. Уменьшение $\sigma_{кр}$ при повторяющихся циклах «нагрузка–разгрузка» происходило до $n=5$, а затем при $n>5$ значения $\sigma_{кр}$ становились неизменными (рис. 5г). До пятого цикла наблюдали увеличение необратимой деформации, которая при $n=5$ оказалась равной 1%. При $n>5$ деформация в цикле «нагрузка–разгрузка» стала равной 3.5% и до $n=10$ была полностью обратимой. Механический гистерезис $\Delta\sigma$ после первого цикла «нагрузка–разгрузка» имел величину 200 МПа, которая монотонно уменьшалась при циклировании до 125 МПа в 10 цикле (рис. 5г). После 10 цикла образец выдерживали в течение 24 ч при температуре 296 К. После выдержки при заданной деформации 4.5% в цикле «нагрузка–разгрузка» $\sigma_{кр}$ для начала $B2-B19'$ -МП под нагрузкой были меньше, чем до выдержки после первых 10 циклов.

При последующих циклах с выдержкой при 296 К значения $\sigma_{кр}$ монотонно уменьшались до 125 МПа при $n=40$ (рис. 5г). При заданной деформации 4.5% в цикле «нагрузка–разгрузка» при нагрузке в 11 цикле был достигнут уровень напряжений 500 МПа, при котором наблюдали переход к пластической деформации $B19'$ -мартенсита, равной 0.5%. При разгрузке эта деформация оказалась необратимой. Изменение $\epsilon_{необ}$ и величины $\Delta\sigma$ происходило аналогично первым пяти циклам. В этом случае при $n>15$, как и при $n>5$, деформация в цикле «нагрузка–разгрузка» стала равной 3.5% и до $n=20$ была полностью обратимой. Механический гистерезис $\Delta\sigma$ при $n=11$ имел величину 175 МПа и затем монотонно уменьшился при $n=20$ до 150 МПа (рис. 5г). Аналогичную картину изменения $\epsilon_{необ}$ и $\Delta\sigma$ наблюдали при $n=21-30$ и $n=31-40$.

Хорошо известно, что циклическая стабильность сверхэластичного поведения определя-

ется уровнем напряжений на пределе текучести $\sigma_{0.1}$ исходной высокотемпературной $B2$ -фазы [1, 2, 11]. Согласно ДСК-кривым, температурному интервалу СЭ и ранее выполненным исследованиям на монокристаллах TiNi близкого состава [2, 13], $\sigma_{0.1}$ для $B2$ -фазы монокристаллов сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ можно получить при температуре испытания выше 420 К.

На рис. 6 представлена температурная зависимость осевых напряжений $\sigma_{0.1}$ $B2$ -фазы монокристаллов $[001]_{B2}$ и $[\bar{1}12]_{B2}$ сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ при сжатии после закалки и марфформинга. Анализ представленных данных показывает, что $\sigma_{0.1}$ $B2$ -фазы зависят от ориентации кристалла и после марфформинга эта зависимость усиливается. Видно, что в ориентации $[\bar{1}12]_{B2}$ значения $\sigma_{0.1}$ $B2$ -фазы в обоих состояниях (после закалки и марфформинга) существенно ниже, чем в ориентации $[001]_{B2}$. В состоянии после закалки в температурном интервале от 400 до 573 К значения $\sigma_{0.1}$ $B2$ -фазы изменяются от 350 до 400 МПа в ориентации $[\bar{1}12]_{B2}$ и от 600 до 680 МПа в ориентации $[001]_{B2}$. Марфформинг приводит к уве-

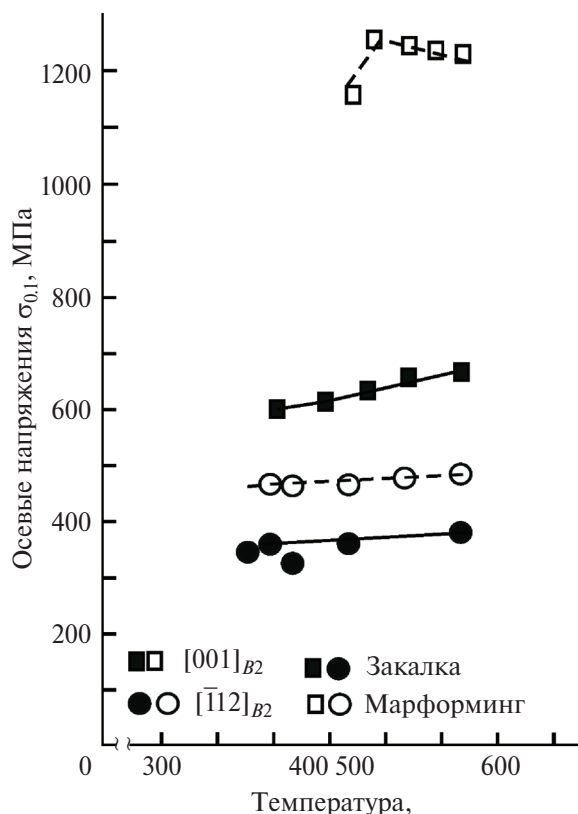


Рис. 6. Температурная зависимость осевых напряжений $\sigma_{0.1}$ $B2$ -фазы для монокристаллов сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ после закалки и марфформинга при сжатии.

личению $\sigma_{0.1}$ $B2$ -фазы в этом температурном интервале: в ориентации $[\bar{1}12]_{B2}$ на 100 МПа, а в ориентации $[001]_{B2}$ на 550 МПа в среднем. Такое существенное различие в приросте напряжений $\sigma_{0.1}$ $B2$ -фазы после марформинга может быть связано с различием в микроструктуре.

После низкотемпературной деформации сжатием до $\varepsilon=1.5\varepsilon_0$ и последующего отжига при 713 К в течение 0.5 ч электронно-микроскопические исследования микроструктуры обнаружили в обоих кристаллах R -фазу при 296 К, которая формируется вблизи дислокаций (рис. 7а). Обнаружение R -фазы при 296 К в тонких фольгах после марформинга хорошо

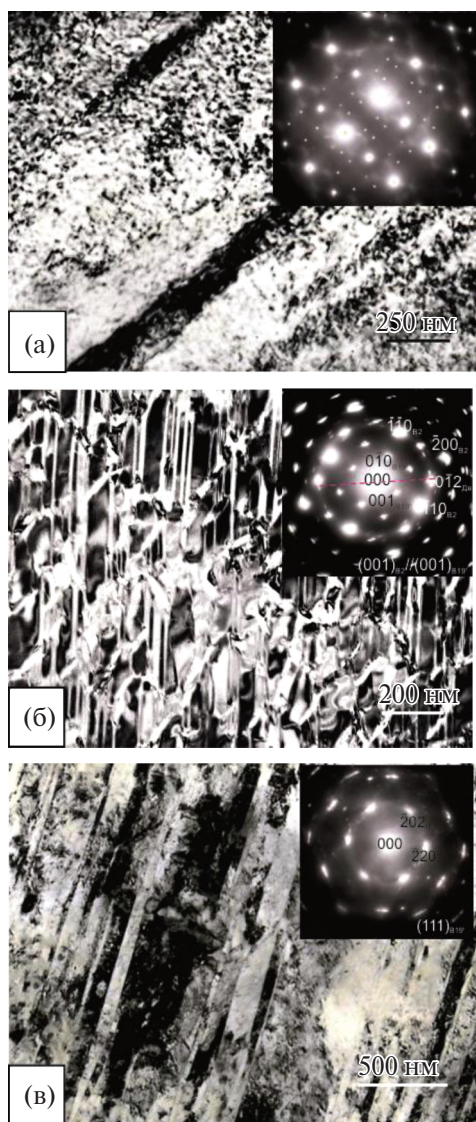


Рис. 7. Микроструктура монокристаллов сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ после марформинга: (а) — R -фаза; (б) — ориентация $[001]_{B2}$, $(012)_{дв}$ двойники в $B19'$ -мартенсите; (в) — ориентация $[\bar{1}12]_{B2}$, $B19'$ -мартенсит не содержит $(012)_{дв}$ двойники.

согласуется с данными ДСК (рис. 3). Кроме R -фазы наблюдается остаточный $B19'$ -мартенсит (рис. 7б, в). Микроdifракционный анализ показал, что в кристаллах $[001]_{B2}$ $B19'$ -мартенсит после марформинга содержит $(012)_{дв}$ двойники толщиной 10–15 нм (рис. 7б). Эти двойники не являются решением феноменологической теории, описывающей $B2$ – $B19'$ -МП, и являются механическими двойниками, возникающими в процессе пластической низкотемпературной деформации $B19'$ -мартенсита в кристаллах $[001]_{B2}$ при сжатии при 203 К. Ранее такие двойники наблюдали в работе [13]. Эти двойники не были обнаружены в кристаллах $[\bar{1}12]_{B2}$. Основываясь на совместном анализе данных $\sigma_{0.1}$ $B2$ -фазы и микроструктуры после марформинга, можно сделать вывод, что значительный рост $\sigma_{0.1}$ $B2$ -фазы в кристаллах $[001]_{B2}$ определяется наличием тонких $(012)_{дв}$ двойников в остаточном $B19'$ -мартенсите. Микроструктура с $(012)_{дв}$ двойниками является стабильной и не релаксирует при выдержке в течение 24 ч при 296 К. Это обеспечивает развитие СЭ в более широком температурном интервале и циклическую стабильность сверхэластичного поведения в повторяющихся циклах “нагрузка–разгрузка” в кристаллах $[001]_{B2}$ в отличие от кристаллов $[\bar{1}12]_{B2}$, где $(012)_{дв}$ двойников в остаточном $B19'$ -мартенсите нет.

ВЫВОДЫ

В монокристаллах сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ низкотемпературная деформация сжатием $\varepsilon=1.5\varepsilon_0$ $B19'$ -мартенсита при 203 К и последующий отжиг при 713 К в течение 0.5 ч (марформинг) изменяет тип мартенситного превращения от одностадийного $B2$ – $B19'$ -МП в закаленных кристаллах к двухстадийному $B2$ – R – $B19'$ -МП после марформинга.

При деформации сжатием в монокристаллах сплава $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ установлена ориентационная зависимость напряжений на пределе текучести $\sigma_{0.1}$ $B2$ -фазы в температурном интервале от 400 до 573 К: $\sigma_{0.1}([001]_{B2}) > \sigma_{0.1}([\bar{1}12]_{B2})$. Марформинг приводит к увеличению $\sigma_{0.1}$ $B2$ -фазы относительно закаленных кристаллов и усиливает ориентационную зависимость $\sigma_{0.1}$ $B2$ -фазы. После марформинга значения $\sigma_{0.1}$ увеличились на 100 МПа в ориентации $[\bar{1}12]_{B2}$ и на 550 МПа в $[001]_{B2}$ относительно закаленных кристаллов. В закаленных кристаллах $\sigma_{0.1}=350$ –400 МПа в ориентации

$[\bar{1}12]_{B2}$ и $\sigma_{0.1} = 600\text{--}680$ МПа в $[001]_{B2}$. Физическая причина ориентационной зависимости $\sigma_{0.1}$ B2-фазы в монокристаллах сплава $\text{Ti}_{50.2}\text{Ni}_{49.8}$ после марфформинга обусловлена различием в структуре остаточного B19'-мартенсита: наличием $(0\bar{1}2)_{\text{дв}}$ двойников в B19'-мартенсите в кристаллах $[001]_{B2}$ и их отсутствием в кристаллах $[\bar{1}12]_{B2}$.

Марфформинг приводит к развитию СЭ при деформации сжатием в монокристаллах $[001]_{B2}$ и $[\bar{1}12]_{B2}$ сплава $\text{Ti}_{50.2}\text{Ni}_{49.8}$, которую не наблюдали в закаленных кристаллах. Температурный интервал СЭ и циклическая стабильность сверхэластичного поведения после марфформинга зависят от ориентации кристалла, и их ориентационная зависимость определяется ориентационной зависимостью напряжений $\sigma_{0.1}$ B2-фазы.

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

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Otsuka K., Wayman C.M. Shape Memory Materials. Cambridge: Cambridge University Press, 1998. 284 p.
2. Otsuka K., Ren X. Physical metallurgy of Ti–Ni–based shape memory alloys // Prog. In Mater. Sci. 2005. V. 50. № 5. P. 135–678.
3. Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н. Предпечерные явления и мартенитные превращения. Екатеринбург, УрО РАН, 1998. 368 с.
4. Moghaddam N.S., Saedi S., Amerinatanzi A., Hinojos A., Ramazani H., Kundin J., Mills M.J., Karaca H., Elahinia M. Achieving superelasticity in additively manufactured NiTi in compression without post-process heat treatment // Sci. Reports. 2019. V. 9. P. 41.
5. Choi W.S., Pang E.L., Ko W.S., Jun H., Bong H.J., Kirchlechner C., Raabe D., Choi P.P. Orientation-dependent plastic deformation mechanisms and competition with stress-induced phase transformation in microscale NiTi // Acta Mater. 2021. V. 208. P. 116731.
6. Elahina M., Moghaddam N.S., Andani M.T., Amerinatanzi A., Bimber B., Hamilton R.F. Fabrication of TiNi through additive manufacturing: A review // Prog. In Mater. Sci. 2016. V. 83. P. 630–663.
7. Yang Y., Sun J., Ding X. Superelasticity induced a strain gradient // Shap. Mem. Superelasticity. 2023. V. 9. P. 231–239.
8. Гурсова С.Л., Полетика Т.М., Бумтер С.М., Лотков А.И., Кудряшов А.Н. Мультистадийность мартенситных превращений в нанокристаллическом сплаве Ti–50.9 ат.% Ni // Изв. Вузов. Физика. 2021. Т. 64. № 10. С. 124–130.
9. Деркач М.А., Шереметьев В.А., Коротницкий А.В., Прокошкин С.Д. Исследование низкотемпературного термомеханического поведения сверхупругого сплава Ti–18Zr–15Nb в различных температурно-скоростных условиях // ФММ. 2023. Т. 124. № 9. С. 873–883.
10. Куранова Н.Н., Макаров В.В., Пушин В.Г., Попов Н.А. Структура и механические свойства стареющего сплава $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$ с эффектами памяти формы после механо-термической обработки // ФММ. 2023. Т. 124. № 2. С. 239–247.
11. Chumlyakov Y.I., Kireeva I.V., Pobedennaya Z.V., Yakovleva L.P., Vyrodova A.V., Kuksgauzen I.V. Orientation dependence of shape memory effect and superelasticity in $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ high-entropy alloy single crystals // Shap. Mem. Superelasticity. 2023. V. 9. P. 300–312.
12. Hornbogen E., Mertinger V., Wurzel D. Microstructure and tensile properties of tow binary NiTi-alloys, Scripta Mater // Scripta Mater. 2001. V. 44. № 1. P. 171–178.
13. Chumlyakov Y.I., Kireeva I.V., Vyrodova A.V., Saraeva A.A., Pobedennaya Z.V. Effect of marforming on superelasticity and shape memory effect of $[001]$ -oriented $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{49.7}$ alloy single crystals under compression // J. Alloys and Compd. 2021. V. 896. P. 162841.
14. Sehitoglu H., Hamilton R., Canadinc D., Zhang X.Y., Gall K., Karaman I., Chumlyakov Y., Maier H.J. Detwinning in NiTi alloys // Metall. And Mat. Trans. A. 2003. V. 34. № 5. P. 6–13.
15. Chumlyakov Yu.I., Kireeva I.V., Saraeva A.A., Pobedennaya Z.V., Vyrodova A.V. Effect of the surface oxide layer on shape memory effect and superelasticity of $[011]$ -oriented Ti–50.1Ni single crystals // Metals. 2022. V. 12. Paper 1932.
16. Hornbogen E. The effect of variables on martensitic transformation temperatures // Acta Metall. 1985. V. 33. № 4. P. 595–601.
17. Carroll M.C., Somsen Ch., Eggeler G. Multiple-step martensite transformations in Ni-rich Ni–Ti shape memory alloys // Scripta Mater. 2004. V. 50. P. 187–192.

ORIENTATION DEPENDENCE OF CYCLIC STABILITY OF SUPERELASTICITY OF $\text{Ti}_{50.2}\text{Ni}_{49.8}$ ALLOY SINGLE CRYSTALS UNDER COMPRESSION

I. V. Kireeva^{1,*}, Yu. I. Chumlyakov¹, A. V. Vyrodova¹,
A. A. Saraeva¹, Z. V. Pobedennaya¹, and E. C. Marchenko¹

¹*Siberian Physical-Technical Institute, National Research Tomsk State University, Tomsk, 634050 Russia*

**e-mail: kireeva@spti.tsu.ru*

The effect of marforming (low-temperature compression deformation of $B19'$ -martensite at 203 K and subsequent annealing at 713 K for 0.5 h) on superelasticity (SE), temperature range of SE, and cyclic stability of superelastic behavior 323 K are studied on $[001]_{B2}$ and $[\bar{1}12]_{B2}$ single crystals of the $\text{Ti}_{50.2}\text{Ni}_{49.8}$ (at %) alloy under compression. It is shown that marforming leads to an increase in the offset yield strength $\sigma_{0.1}$ of the high-temperature $B2$ -phase and to the development of SE, which was not observed in quenched crystals. The orientation dependence of the SE temperature range and the cyclic stability of superelastic behavior, which is determined by the orientation dependence of the $\sigma_{0.1}$ stresses of the $B2$ -phase, is established. The maximum SE temperature range is 87 K, and the cyclic stability of superelastic behavior at a temperature of 323 K is sound in the $[001]_{B2}$ orientation with a high $\sigma_{0.1}$ stress level of the $B2$ -phase.

Keywords: single crystals of $\text{Ti}_{50.2}\text{Ni}_{49.8}$ alloy, superelasticity, cyclic stability, compression