

УДК 621.391, 621.396

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИКРОПРОВОЛОК ИЗ СПЛАВА $Ni_{49,9}Ti_{50,1}$, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ИЗ ПРУТКОВ, ПРОШЕДШИХ ТЕПЛУЮ КОВКУ И КОМБИНАЦИЮ РКУП И ТЕПЛОЙ КОВКИ

В. С. Калашников¹, В. А. Андреев^{2,6}, В. В. Коледов^{1,4}, Д. В. Гундеров^{3,5}, В. Г. Шавров¹,
Д. В. Кучин¹, А. В. Петров¹, М. С. Быбик¹, А. В. Несоленов¹

¹ Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
125009, Москва, ул. Моховая, 11-7

² ООО "Промышленный центр МАТЭК-СПФ", 117499, Москва, ул. Карьер, 2А, стр. 1

³ Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, 450054, Уфа, пр. Октября, 71

⁴ ООО «ИСЦ «НАНО-ДЕНТ»», 123301. Москва, ул. Касаткина, д.3

⁵ Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

⁶ Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН,
119334, Москва, Ленинский пр-т, 49

Статья поступила в редакцию 13 декабря 2019 г.

Аннотация. Проведена оценка влияния исходного состояния прутка из сплава $Ni_{49,9}Ti_{50,1}$ на характеристики термоупругого мартенситного превращения в полученных холодным и теплым волочением микропроводах диаметром 100 мкм. Обратимая деформация для проволоки из прутка после теплой ковки и отжига при 350°C составила 12 % при нагрузке 805 МПа (удельная работа превращения составила 96 МДж/м³), а в проволоке из прутка, прошедшего операцию РКУП и теплой ковки, после отжига при 400°C составила 7,2 % при 846 МПа (удельная работа превращения составила 61 МДж/м³). Показано, что повышение температуры отжига до 450°C и времени выдержки до 45-60 минут незначительно повышает уровень функциональных свойств в 1,5-2 раза, а невысокие температуры отжига и короткое время выдержки значительно увеличивает функциональные свойства примерно в 3-9 раз относительно исходного не термообработанного состояния.

Ключевые слова: фазовые переходы, эффектом памяти формы, термоупругое мартенситное превращение, микропровода, нитинол, обратимая деформация, удельная работа превращения.

Abstract. The influence of the initial state of a bar of Ni_{49.9}Ti_{50.1} shape memory alloy on the characteristics of thermoelastic martensitic transformation in microwires obtained by cold and warm drawing with a diameter of 100 μm was studied. It was demonstrated that the recoverable deformation for a wire from a bar after warm forging and annealed at 350° C was 12% at the load of 805 MPa (energy capacity was 96 MJ / m³), and in a wire from a bar processed by ECAP operation and warm forging annealed at 400° C recoverable deformation was 7.2% at 846 MPa (energy capacity was 61 MJ / m³). It was noted that increasing the annealing temperature to 450°C and the exposure time to 45-60 minutes slightly increase the level of functional properties in 1.5-2 times and low annealing temperatures and short exposure times significantly increase the functional properties in 3-9 times in regard to initial state.

Key words: phase transitions, shape memory effect, thermoelastic martensitic transformation.

Введение

В последние годы в связи с широким применением сплавов с эффектом памяти формы (ЭПФ) в медицине, приборостроении, технологии микро- и наноэлектромеханических систем (МЭМС и НЭМС) растущее внимание уделяется повышению их надежности и функциональности за счет оптимизации условий их производства [1-4]. Получение и исследование микроразмерных длинномерных полуфабрикатов в виде микропроволок актуально не только для медицины и создания устройств для МЭМС и НЭМС, но и для разработки специальных композитных материалов. С учетом того, что материалы с ЭПФ не относятся к конструкционным материалам [5], необходима разработка специальных установок и методов для исследования их термомеханических свойств в условиях, когда сплав выполняет работу в процессе испытания, а не наоборот. Так в работе [6] представлена вновь разработанная установка, с помощью которой предлагается исследовать термомеханические свойства микропроволок в условиях совершения работы

образцом.

Существуют различные способы получения в сплавах с ЭПФ повышенного уровня термомеханических свойств за счет измельчения зерна, среди которых следует отметить такие методы, как кручение под высоким давлением, РКУП, прокатка, ковка и их комбинации, обеспечивающие получение ультрамелко- и нанозернистой структуры [7-9]. В большинстве работ, посвященных исследованию свойств микропроволок из сплавов с ЭПФ системы NiTi, используется в основном проволока, полученная по технологии горячего волочения [10-12] из обычных горячекованных прутков. Так, размер зерна в микропроволоке диаметром 150 мкм составляет от 0,1 до 1 мкм [12], при этом отжиг при повышенной температуре (от 600 до 800 °С) приводит к резкому росту зерна до 20-30 мкм. Такое поведение микроструктуры сплавов системы Ni-Ti при получении проволоки, по-видимому, типично для любых композиций, при этом влияние последеформационной термической обработки может привести к различным результатам: сплавы, склонные к старению и выделению вторичных фаз, могут серьезно упрочняться или охрупчиваться при относительно низких температурах отжига (от 300 до 500 С), как в [10], где использование длительных отжигов привело к снижению примерно в 2 раза предела текучести микропроволок диаметром 280 мкм.

Типовым методом изготовления микропроволоки различного диаметра из сплавов с ЭПФ системы NiTi является волочение горячекатаных и горячекованных прутков через набор волок при температурах от 400 до 600 °С (теплое волочение) и затем в холодную (при комнатной температуре). В настоящей работе предпринята попытка повысить термомеханические свойства микропроволоки из сплава системы NiTi путем использования вместо исходного горячекованого (при 800 - 900 °С) прутка, прутка с повышенными свойствами – предварительно прошедшего обработку или методом теплойковки, или комбинацией РКУП и теплойковки [13] и последующего последеформационного отжига при температурах от 350 до 450 °С в течение от 15 до 60 мин.

Таким образом, цель настоящей работы – на вновь разработанной установке определить возможность использования прутков, прошедших специальную предварительную термомеханическую обработку методами тепловой ковки или комбинацией РКУП и тепловой ковки, для изготовления на промышленном оборудовании по отработанной технологии, принятой на ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ», перспективных полуфабрикатов типа микропровода диаметром до 100 мкм, пригодной для создания элементной базы МЭМС и НЭМС устройств с повышенными термомеханическими характеристиками.

1. Материалы и методы

Описание режимов деформационной и термической обработки сплава $Ni_{49,9}Ti_{50,1}$ ат, % приведены в таблице 1. В качестве материала для исследований использовалась микропровода диаметром 100 мкм производства ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ» (г. Москва), полученная на промышленном оборудовании методом теплового и холодного волочения (450-300°C до 0,5 мм и при 20°C до 0,1 мм) из прутков диаметром 5 мм подвергнутых тепловой ковке (до 450°C), комбинацией РКУП и тепловой ковки, и горячей ковки как в [13]. Материалом для сравнения служит обычная проволока диаметром 100 мкм из сплава того же состава, изготовленного из горячекатаного и горячекованного прутка диаметром 20 мм по серийной технологии, принятой на ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ».

Термическая обработка проволок была проведена по режимам, типичным для сплавов данного класса при температурах 350 - 450°C с различным временем выдержки: 15, 30, 45 и 60 минут, в воздушной атмосфере камерной печи сопротивления с охлаждением на воздухе. Перечень образцов приведен в таблице 1. Термическая обработка обычной проволоки проводилась в соответствии с режимами, указанными в сертификате на материал (отжиг 450°C 45 минут, воздух) и дополнительно были опробованы режимы отжига при 450°C с выдержкой 15 или 30 минут с охлаждением на воздухе.

Таблица 1. Перечень образцов микропроволоок для испытаний

Маркировка	Состояние исходного полуфабриката	Термическая обработка (охлаждение – на воздухе) температура °С/время, мин
ГК	Горячая ковка с 20 до 5 мм при температуре 800-900 °С	Без ТО
		450 С 15 мин
		450 С 30 мин
		450 С 45 мин
ТК	Теплая ковка с 20 до 5 мм при 450 °С	Без ТО
		350/15
		350/30
		350/60
		400/15
		400/30
		400/60
		450/15
		450/30
450/45		
РКУП+ТК	РКУП и теплая ковка с 20 до 5 мм при 450 °С	Без ТО
		350/15
		350/30
		350/60
		400/15
		400/30
		400/60
		450/15
450/30		
450/45		

Для определения термомеханических свойств использовалась установка, описанная в [6]. Принцип работы установки, используемой в настоящей работе, основывается на растяжении образца микропроволоки длиной 20 мм из сплава с ЭПФ под постоянной нагрузкой при переменной температуре. Так, указанная установка позволяет проводить измерение деформации в диапазоне 0 – 90 % в температурном интервале $-130 - 300^{\circ}\text{C} \pm 1,5\%$ и прикладываемом механическом напряжении 0 – 2000 МПа $\pm 4-5\%$ при диаметре проволоки до 100 мкм.

Общий вид зависимостей деформации от температуры и постоянной нагрузки представлены в работах [13, 14]. В настоящей работе были измерены

отдельные параметры термоупругого фазового превращения такие как: значение критического напряжения $\sigma_{кр}$, при котором происходит снижение обратимой деформации и накопление пластической необратимой, максимальная обратимая деформация при критическом напряжении $\varepsilon_r^{\sigma_{кр}}$ [7], температуры конца прямого $M_f^{\sigma_{кр}}$ и обратного превращения $A_f^{\sigma_{кр}}$ под нагрузкой $\sigma_{кр}$.

В работе [13] авторами ранее отмечалось, что для сравнения материала из сплава с ЭПФ возможно использование такой характеристики, как «энергетическая насыщенность» или удельная работа термоупругого мартенситного превращения. Расчет удельной работы применительно к образцу сплава в виде проволоки для случая растяжения представлен ниже.

Максимальные растягивающие (сжимающие) напряжения в образце σ длиной L , а также величина деформации образца ε в зависимости от удлинения Δl рассчитываются, исходя из общей теории упругости Эйлера [15]:

$$\sigma = \frac{F}{S} = \frac{4 \cdot F}{\pi \cdot d^2}; \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{L}. \quad (2)$$

При расчете такой работы приняты постоянными следующие величины: F , L , d и σ . Из выражения (1) получали уравнение для F , подставляли его и формулу (2) в уравнение для работы. В результате для сплава с ЭПФ работа при изгибе может определяться по уравнению:

$$A = \int_0^{\Delta l} F dl = \int_0^{\Delta l} \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot \sigma dl = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot \sigma \cdot \Delta l = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot \sigma \cdot \varepsilon \cdot L = \left| V = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot L \right| = \sigma \cdot \varepsilon \cdot V, \quad (3)$$

где $\varepsilon = \varepsilon_r$. Таким образом, удельная работа a [Дж/м³] в расчете на единицу объема материала определяется из выражения:

$$a = \frac{A}{V} = \sigma \cdot \varepsilon_r, \quad (4)$$

где V – объем материала, подвергнутого растяжению, на длине L .

Величина a в данном случае является удельной механической работой самого материала с ЭПФ при растяжении.

2. Результаты эксперимента

Результаты исследования влияния состояния исходного прутка и режимов последеформационной термической обработки представлены на рисунке 1.

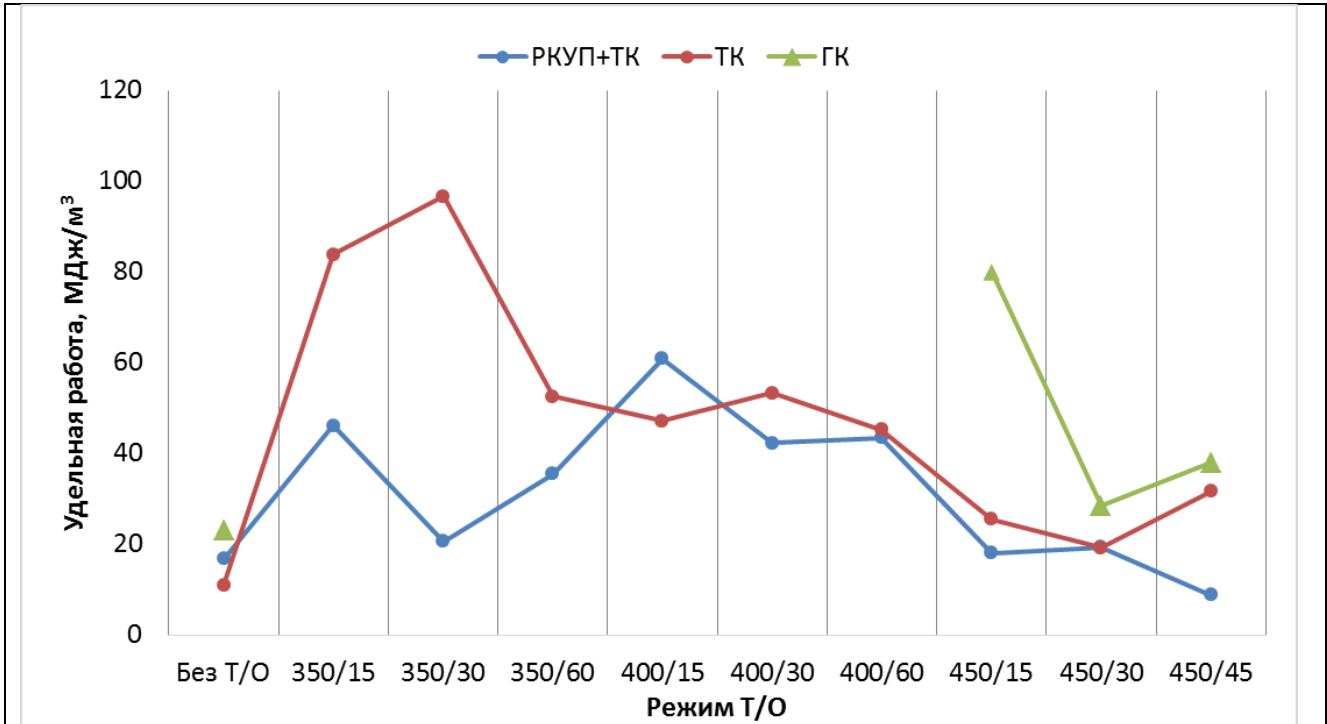


Рис. 1. Влияние состояния исходного прутка на удельную работу термоупругого превращения при растяжении.

Так, достаточно небольшой температуры отжига (не более 400 °С) и небольшого времени выдержки (до 30 минут), чтобы реализовать высокий уровень свойств за счет как распада метастабильной составляющей структуры (кристаллизации аморфной), так и образованием вторичных фаз типа Ti_3Ni_4 и Ti_2Ni . На рисунке 2,а-в показано влияние состояния исходного прутка и режимов последеформационной термической обработки на величину обратимой деформации $\epsilon_T^{скр}$ и критических напряжений $\sigma_{кр}$.

Но в целом не обнаружено однозначной зависимости характеристик эффектов памяти от исходного состояния прутка, поскольку разница в структуре нивелируется на этапе волочения при очень большой степени деформации (с \varnothing 5 мм до \varnothing 0.1 мм).

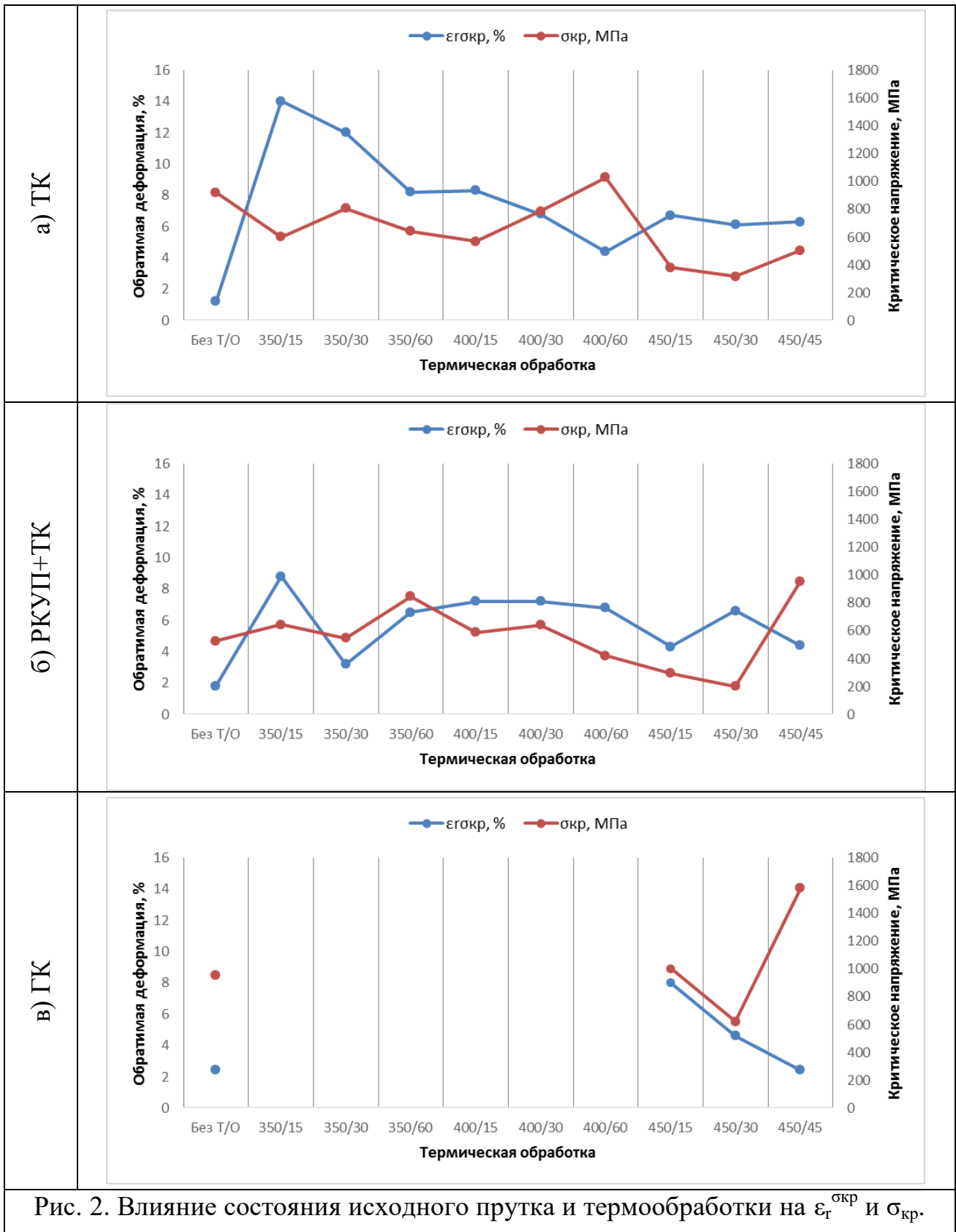
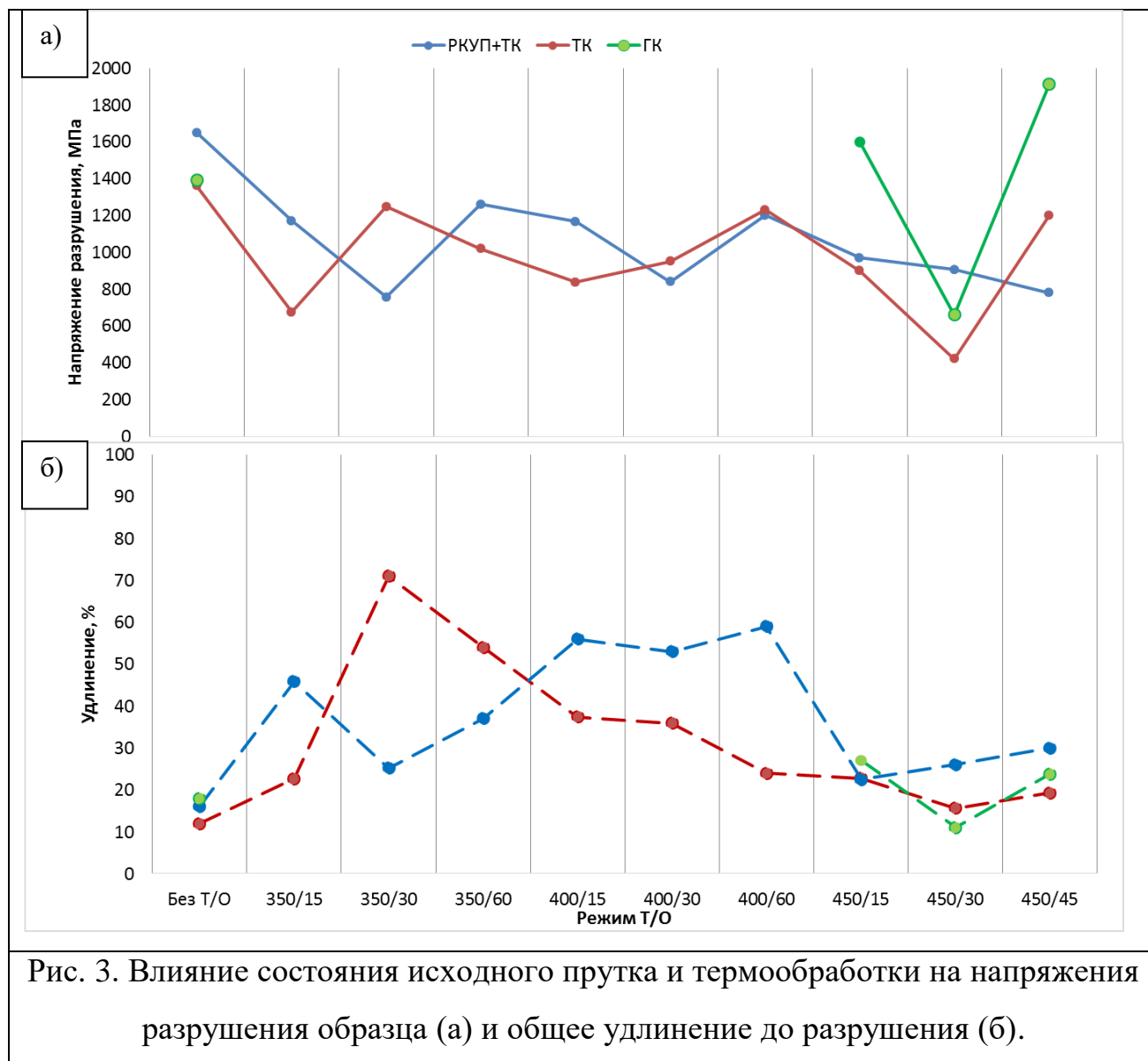


Рис. 2. Влияние состояния исходного прутка и термообработки на $\epsilon_{гр}^{скр}$ и $\sigma_{кр}$.

Так, при увеличении температуры и продолжительности отжига наблюдается общая тенденция к снижению обратимой деформации и критических напряжений. Однако, при достижении критических напряжений

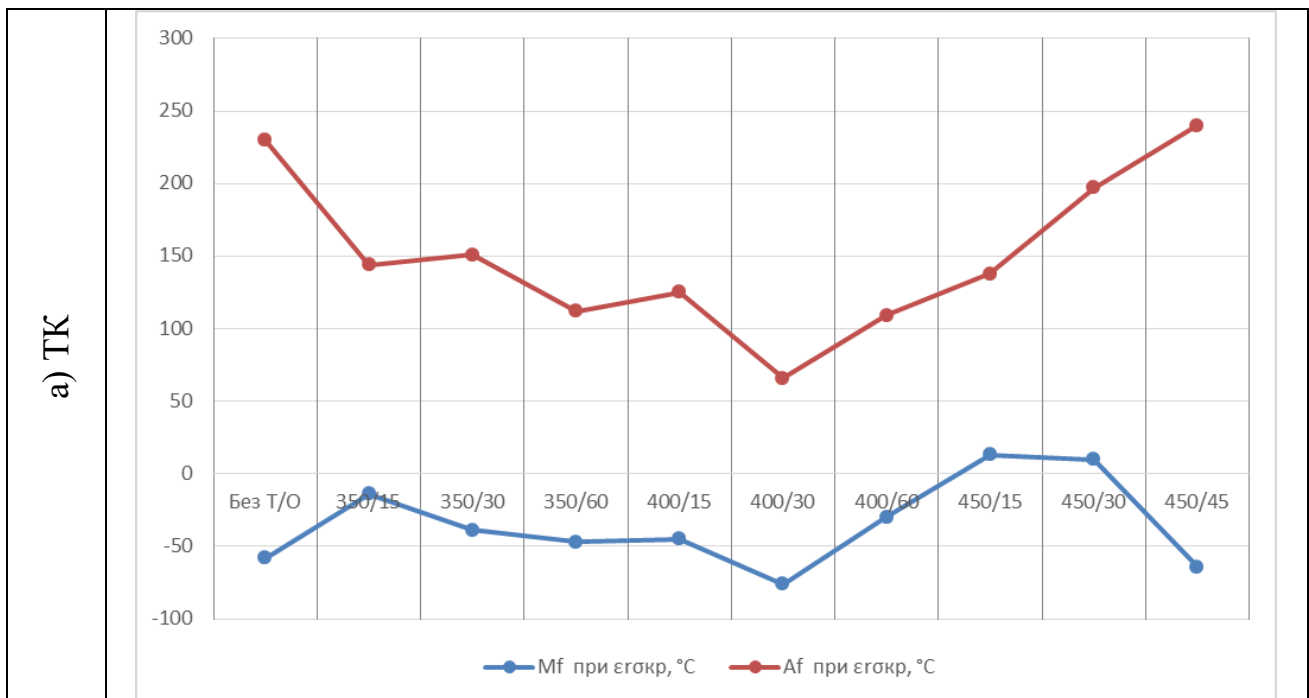
образцы не разрушались, а лишь демонстрировали более низкие значения обратимой деформации. Напряжение разрушения образцов регистрировалось как в случае увеличения нагрузки, так и после окончания увеличения нагрузки и при прохождении очередного термоцикла под заданной нагрузкой. Зависимость напряжения разрушения от вида исходного прутка и режима отжига представлено на рисунке 3.



Как видно из представленного графика, чем дольше выдержка и выше температура отжига, тем выше значение напряжения разрушения, однако его не стоит считать кратковременной прочностью, так как в некоторых случаях

образцы или сразу разрушались при достижении заданного напряжения или не только его выдерживали, но и совершали прямое термоупругое мартенситное превращение и могли разрушиться при или после охлаждения ниже M_f или нагрева выше A_f с практически нулевой обратимой деформацией. Тем не менее, этот показатель косвенно указывает на уровень кратковременной прочности, и выше он у микропроволоки из обычного ГК прутка.

Другой немаловажной характеристикой являются значения температур начала и конца термоупругого мартенситного превращения. В настоящей работе рассмотрено влияние состояния исходного прутка и режима термической обработки только температуры конца прямого $M_f^{\sigma_{кр}}$ и обратного превращения $A_f^{\sigma_{кр}}$ под нагрузкой $\sigma_{кр}$, соответствующей максимальной обратимой деформации.



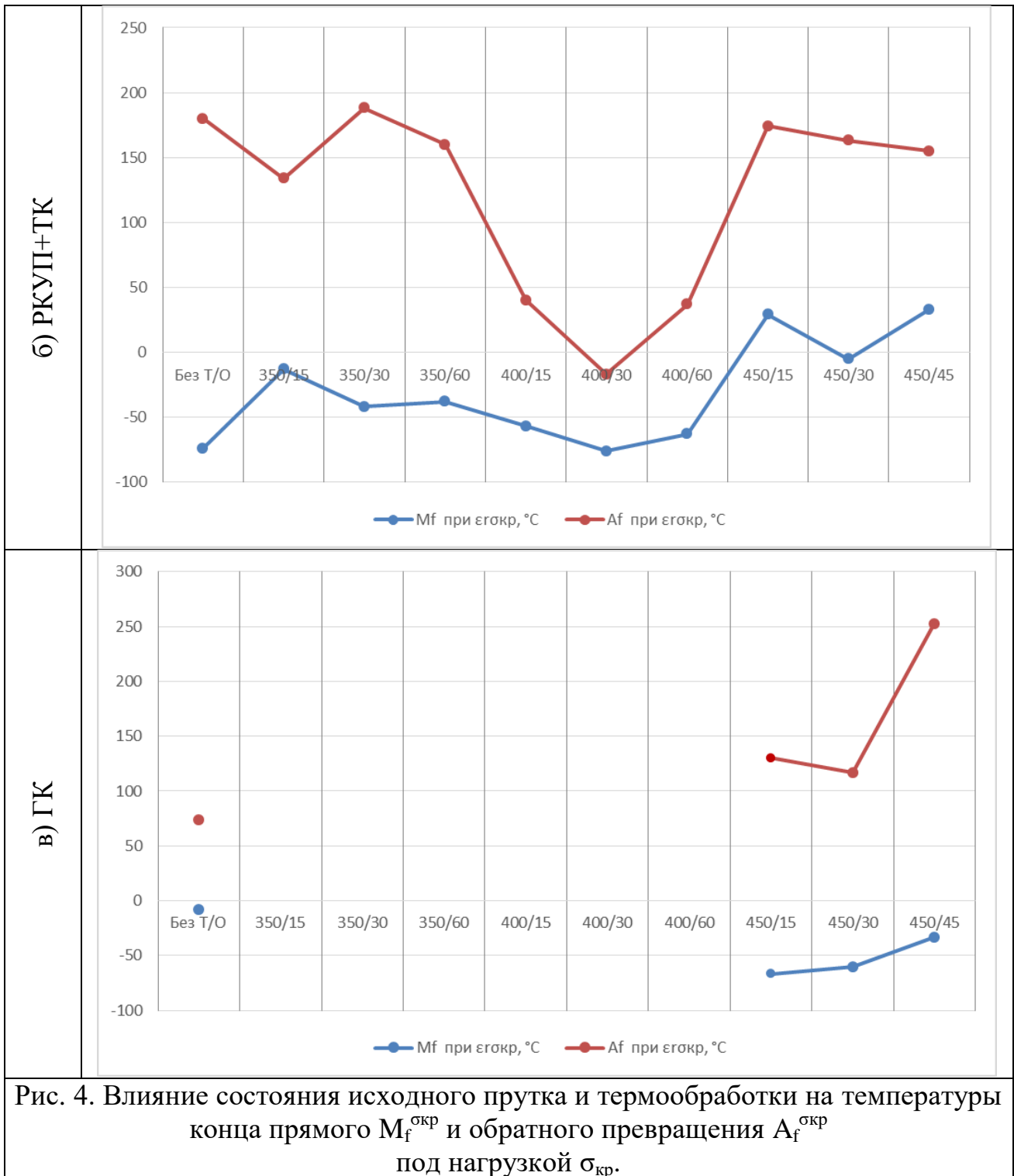


Рис. 4. Влияние состояния исходного прутка и термообработки на температуры конца прямого $M_f^{\sigma_{кр}}$ и обратного превращения $A_f^{\sigma_{кр}}$ под нагрузкой $\sigma_{кр}$.

При повышении температуры отжига и времени выдержки наблюдается общая тенденция к сужению температурного интервала превращения. Однако ширина температурного интервала превращения - немаловажная характеристика, отвечающая за быстродействия устройства из сплава с ЭПФ в случае нагрева за счет теплопередачи. Так, наименьшим интервалом

превращения обладают микропроволоки из исходных прутков после ТК и после комбинации РКУП и ТК и отжига при 400 °С 30 мин. Также следует отметить, что $M_f^{скр}$ и $A_f^{скр}$ при определенных режимах отжига несколько повышаются, что не стыкуется с известными литературными данными, полученными на более объемных полуфабрикатах. Так, отжиг и старение повышение $M_f^{скр}$ и $A_f^{скр}$, но на это могут оказывать влияние различные факторы, такие как размер зерна, объем образовавшихся центров кристаллизации при отжиге, а также объем выделений вторичных фаз, что требует дополнительного анализа и исследований микроразмерных полуфабрикатов.

Таким образом, по результатам проведенных экспериментов можно сделать следующие выводы:

1. Увеличение температуры и длительности отжига в большей степени оказывает влияние на обратимую деформацию, нежели на критические напряжения, снижая ее примерно на 20 – 50 %.
2. Наибольшие значения удельной работы при термоупругом мартенситном превращении были достигнуты при небольших температурах и продолжительности отжига. Так, обратимая деформация для проволоки из прутка после теплойковки и отжига при 350°С 30 минут составила 12 % при нагрузке 805 МПа (удельная работа превращения составила 96 МДж/м³), в проволоке из прутка, прошедшего операцию РКУП и теплойковки, после отжига при 400°С 15 мин составила 7,2 % при 846 МПа (удельная работа превращения составила 61 МДж/м³), а в проволоке из обычного горячекованого прутка после отжига при 450°С 15 мин составила 8 % при 1000 МПа (удельная работа превращения составила 80 МДж/м³).
3. Не обнаружено однозначной зависимости характеристик эффектов памяти от исходного состояния прутка, поскольку разница в структуре нивелируется на этапе волочения при очень большой степени деформации (с \varnothing 5 мм до \varnothing 0.1 мм). Однако использование в качестве исходных полуфабрикатов для изготовления микропроволоки прутков, прошедших только теплуюковку в комбинации с кратковременными отжигами при

температуре 350°C и временем выдержки не более 30 минут позволило повысить в одном случае обратимую деформацию до 12 процентов при удовлетворительном уровне критических напряжений (примерно 800 МПа) или, с повышением температуры отжига до 400°C и времени выдержки до 30 мин повысить уровень критических напряжений до 1030 МПа при обратимой деформации 4,5 %.

4. При повышении температуры и длительности отжига наблюдается как снижение температур превращений, так и сужение интервала термоупругого мартенситного превращения в исследованных образцах микропроволок. При условии наибольшей удельной работы образцы микропроволок, изготовленные из исходного прутка, прошедшего только теплую ковку, претерпевают полный цикл превращения в интервале от $M_f^{\text{скр}} = -40^\circ\text{C}$ и до $A_f^{\text{скр}} = 150^\circ\text{C}$ ($\Delta T = 190^\circ\text{C}$), из исходного прутка после комбинации теплойковки и РКУП интервал превращения составил от $M_f^{\text{скр}} = -60^\circ\text{C}$ и до $A_f^{\text{скр}} = 40^\circ\text{C}$ ($\Delta T = 100^\circ\text{C}$), в то время как интервал превращения у микропроволоки из исходного горячекованного прутка составил от $M_f^{\text{скр}} = -70^\circ\text{C}$ и до $A_f^{\text{скр}} = 130^\circ\text{C}$ ($\Delta T = 200^\circ\text{C}$). Так, использование в качестве исходного материала прутка, прошедшего РКУП и теплую ковку, обеспечивает минимальный интервал превращения.

Заключение

Использование исходных прутков с подготовленной структурой методами теплойковки и короткими (до 30 мин) отжигами при температуре, не превышающей 400°C, показало свою эффективность - достигнуто рекордное значение обратимой деформации $\approx 14\%$ при нагрузке 600 МПа и $\approx 12\%$ при нагрузке 805 МПа, при этом температурный интервал полного термоупругого мартенситного превращения составил от 160 до 190°C. Однако использование исходных прутков, изготовленных методом комбинации РКУП и теплойковки с аналогичными режимами отжига, позволило снизить температурный интервал полного термоупругого мартенситного превращения до 60°C, при этом обратимая деформация составила 7,2 % под нагрузкой 590 МПа. Дальнейшие

исследования в данной области позволят точно определить, влияние каких факторов (объем вторичных фаз типа Ti_3Ni_4 , Ti_2Ni и т.д., исходный размер зерна, объем аморфной фазы или конфигурация дислокационной структуры) вызвало изменение термомеханических свойств полуфабрикатов типа микропроволок, и позволят определить их границы применимости в части конструирования МЭМС и НЭМС.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ им. А.А.Байкова РАН №075-00746-19-00 при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 17-07-01524.

Литература

1. Xu Lei, Wang Rui , Liu Yong. The optimization of annealing and cold-drawing in the manufacture of the Ni–Ti shape memory alloy ultra-thin wire. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. August 2011. Vol.55. No.9. P.905-910.
2. Heller L., Kujawa A., Sittner P., Landa M., Sedlak P., Pilch J. Quasistatic and dynamic functional properties of thin superelastic NiTi wires. *The European Physical Journal Special Topics*. May 2008. Vol.158. No.1. P.7-14.
3. Petrini L., Migliavacca F. Biomedical Applications of Shape Memory Alloys. *Journal of Metallurgy*. 2011. Article ID 501483. 15 p.
4. Dayananda G.N., Subba Rao M. Effect of strain rate on properties of superelastic NiTi thin wires. *Materials Science and Engineering: A*. 2008. Vol.486. No.1-2. P.96–103.
5. Jani J. M., Leary M.N., Subic A., Gibson M. A. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. *Materials & Design*. April 2014. Vol.56. P.1078-1113.
6. Калашников В.С., Коледов В.В., Кучин Д.С., Петров А.В., Шавров В.Г., Быбик М.С., Несоленов А.В. Установка для определения термомеханических свойств сплавов с эффектом памяти формы методом трехточечного изгиба.

Приборы и техника эксперимента. 2020. Работа направлена в журнал.

7. Waitz T., Karnthaler H.P. Martensitic transformation of NiTi nanocrystals embedded in an amorphous matrix. *Acta Materialia*. 2004. Vol.52. No.19. P.5461-5469.
8. Kocich R., Kurša M., Greger M., Szurman I. Deformation behaviour of Ni-Ti shape memory alloys at ECAP process. *Acta Metallurgica Slovaca*. 2007. Vol.13. No.4. P.570-576.
9. Demers V., Brailovski V., Prokoshkin S.D., Inaekyan K.E. Optimization of the cold rolling processing for continuous manufacturing of nanostructured Ti–Ni shape memory alloys. *Journal of Materials Processing Technology*. 2009. Vol.209. No.6. P.3096-3105.
10. Kaplan M. A., Nasakina E. O. et. al. Influence of annealing on mechanical properties of TiNi (55.8mass % of Ni) wire made for medical purposes. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2018. No.347. 012022. DOI: [10.1088/1757-899X/347/1/012022](https://doi.org/10.1088/1757-899X/347/1/012022).
11. Khaleghi F., Khalil-Allafi J. et. al. Effect of short-time annealing treatment on the superelastic behavior of cold drawn Ni-rich NiTi shape memory wires. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. No.554. P.32–38.
12. Pourbabak S., Orekhov A., Samaee V. et al. In-Situ TEM Stress Induced Martensitic Transformation in Ni_{50.8}Ti_{49.2} Microwires. *Shap. Mem. Superelasticity*. 2019. No.5. P.154–162.
13. Kalashnikov V.S., Andreev V.A., Koledov V.V. et al. Functional Characteristics and Phase Transformations in Bar Semiproducts from Shape Memory NiTi Alloys. *Metal Science and Heat Treatment*, 2019. Vol.61. P.504–510.
14. Kalashnikov, V.S., Koledov, V.V., Kuchin, D.S. et al. A Three-Point Bending Test Machine for Studying the Thermomechanical Properties of Shape Memory. *Alloys Instrum Exp Tech*. 2018. Vol.61. P.306.
15. Биргер И.А., Мавлютов Р.Р. *Сопротивление материалов*. М.: Наука, 1986. 560 с.
16. Prokoshkin S.D. et al. Alloy composition, deformation temperature, pressure and

post-deformation annealing effects in severely deformed Ti–Ni based shape memory alloys. *Acta Materialia*. 2005. Vol.53. P.2703–2714.

Для цитирования:

Калашников В.С., Андреев В.А., Коледов В.В., Гундеров Д.В., Шавров В.Г., Кучин Д.В., Петров А.В., Быбик М.С., Несоленов А.В. Термомеханические свойства микропроволок из сплава $Ni_{49,9}Ti_{50,1}$, изготовленных из прутков, прошедших теплую ковку и комбинацию РКУП и теплойковки. Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]. 2019. № 12. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/dec19/16/text.pdf>
DOI 10.30898/1684-1719.2019.12.16