

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.24'295:539.52:539.4.015

**О ПРИРОДЕ АНОМАЛЬНО ВЫСОКОЙ ПЛАСТИЧНОСТИ
ВЫСОКОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ НИКЕЛИДА ТИТАНА
С ЭФФЕКТАМИ ПАМЯТИ ФОРМЫ. ИСХОДНАЯ СТРУКТУРА
И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

© 2008 г. В. Г. Пушкин*, А. И. Лотков**, Ю. Р. Колобов***, Р. З. Валиев****,
Е. Ф. Дударев**, Н. Н. Куранова*, А. П. Дюпин*, Д. В. Гундеров****, Г. П. Бакач**

*Институт физики металлов УрО РАН, 620041 Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18

**Сибирский физико-технический институт ТГУ, 634050 Томск, пл. Новособорная, 1

***Центр наноструктурных материалов и нанотехнологий БГУ, 308015 Белгород, ул. Победы, 85

****Институт физики перспективных материалов УГАТУ, 450000 Уфа, ул. К. Маркса, 12

Поступила в редакцию 18.06.2007 г.;
в окончательном варианте – 21.12.2007 г.

В работе представлены результаты исследований исходной структуры, фазового состава и мартенситных превращений, механических свойств и характера разрушения в широком интервале температур в сплаве повышенной чистоты с эффектами памяти формы $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$, находящемся в обычном крупнозернистом состоянии (средний размер зерна 20–30 мкм) или в субмикроструктурном (средний размер зерна 0,2–0,3 мкм). Показано, что сплав обладает высокообратимыми термоупругими мартенситными превращениями при охлаждении и механических испытаниях при комнатной температуре. Установлено, что его отличают высокие значения прочностных и пластических свойств и коэффициентов деформационного упрочнения.

PACS 62.20.Fe, 81.40.Lm

ВВЕДЕНИЕ

Среди конструкционных и функциональных материалов, испытывающих мартенситные превращения, сплавы никелида титана имеют самые высокие прочностные и пластические свойства [1–14]. При этом они демонстрируют уникальные по величине и воспроизводимости эффекты термомеханической памяти, высокую надежность и долговечность их реализации (механотермическую, механоциклическую, термоциклическую). Обладая хорошей свариваемостью, высокой коррозионной стойкостью, биологической совместимостью и сравнительно простым химическим составом, они отличаются также технологичностью металлургического процесса и последующих производственных переделов. Как сплавы с памятью формы они не имеют аналогов и незаменимы в ответственных изделиях и устройствах нового поколения в технике и медицине [1–14].

Сегодня известны основные механизмы неупругой деформации металлических материалов: путем скольжения, двойникования, мартенситного превращения. Именно сопровождаемая и обусловленная мартенситным фазовым переходом неупругость, выступая, как третий, после обычных упругости и пластичности, основной вид механического поведения кристаллических материалов, обеспечивает их уникальные особенности,

известные как эффекты памяти формы и сверхупругости. Следует отметить, что в сплавах никелида титана с высокообратимыми термоупругими мартенситными превращениями наблюдаемые эффекты сильного и изотропного размягчения модулей упругости, однократной памяти формы, сверхупругости, многократно обратимой памяти формы, высокого внутреннего трения и демпфирования являются наиболее мощными и широко используются в практике. Важное практическое применение наряду с деформационными и температурными эффектами имеют силовые эффекты генерации и релаксации напряжений при термоупругих мартенситных превращениях, как прямых, так и обратных [1–14].

В данных сплавах в зависимости от технологии их синтеза могут быть реализованы различные структурные состояния: моно- или поликристаллическое (обычное крупнозернистое, КЗ, субмикро-, СМК, или нанокристаллическое, НК), одно- или многофазное. Одним из эффективных способов получения объемных субмикроструктурных и нанокристаллических высокопрочных сплавов никелида титана служит метод интенсивной пластической деформации (ИПД) в сочетании с термообработкой [14–24]. Однако в то время как у большинства материалов с субмикроструктурной и нанокристаллической структурой

турами, полученными ИПД, высоким значениям пределов текучести и прочности отвечает пониженная пластичность при комнатной температуре (10–20% относительного удлинения) [25, 26], метастабильные сплавы никелида титана проявляют необычно высокую способность к деформированию и, что особенно важно, высокое равномерное удлинение при растяжении [3, 5, 8, 10, 11]. Сравнительному изучению механического поведения, структурных и фазовых превращений при растяжении и анализу природы аномальной пластичности метастабильных сплавов никелида титана посвящено данное комплексное исследование. Работа состоит из двух частей. В первой части изучается исходная микроструктура и механические свойства сплавов. Вторая часть работы посвящена детальному исследованию механизмов пластической деформации и анализу природы его аномальных механических свойств, особенно пластичности.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материала для исследования был выбран сплав $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ (в ат. %), полученный из высокочистых компонентов (чистотой 99.99%) методом электродуговой плавки в гелиевой атмосфере. Элементный состав примесей, содержащихся в сплаве по данным химического анализа, составил: C = 0.0372; S = 0.0001; O_2 = 0.0167; N = 0.0003 вес. %. Слитки подвергали многократному переплаву, длительному гомогенизирующему отжигу в вакуумной печи и повторной деформационно-термической обработке, включающей ковку в прутки.

В исходном состоянии после завершающего отжига при $800^\circ C$, 1 ч с последующей закалкой в воде изучаемый сплав имеет обычную полиэдрическую крупнозернистую структуру (КЗ) со средним наиболее часто встречающимся размером зерен 20–30 мкм. Для получения наноструктурного (СМК + НК) состояния прутки сплава длиной 120 мм и диаметром 20 мм были подвергнуты многократной ИПД методом равноканального углового прессования (РКУП) при температуре $450^\circ C$ (угол пересечения каналов $\Phi = 110^\circ$, число проходов $n = 8$, маршрут B_c [15, 16]). Испытания механических свойств на растяжение в вакууме 10^{-4} мм. рт. ст. в широком интервале температур

(20– $600^\circ C$) при двух скоростях растяжения (1×10^{-3} и $1 \times 10^{-4} c^{-1}$) выполняли на плоских разрывных образцах с рабочей базой $5 \times 2 \times 0.5$ мм. Испытания при комнатной температуре на воздухе проводили также на малой разрывной машине со скоростью растяжения $3 \times 10^{-4} c^{-1}$ на плоских миниобразцах с базой $1 \times 1 \times 0.25$ мм и на обычной разрывной машине на стандартных цилиндрических образцах диаметром 3 мм с рабочей базой 15 мм (последние были использованы для анализа микроструктуры сплава в зависимости от степени деформации в поперечном и продольном сечениях относительно оси растяжения).

Электронно-микроскопические исследования микроструктуры образцов в исходном КЗ-состоянии, в СМК-состоянии после РКУП, а также после их механических испытаний на растяжение до разных степеней деформации выполняли на просвечивающих электронных микроскопах JEM-200СХ и СМ-30 в Центре электронной микроскопии ИФМ УрО РАН. Образцы в виде тонких фольг готовили на установке “Тенупол-5”. Изучали также поверхностный рельеф методом оптической металлографии *in situ* на плоских полированных разрывных образцах в процессе растяжения. Фазовый состав сплава, температуры начала и конца прямых и обратных мартенситных превращений контролировали *in situ* методами рентгеновской дифрактометрии $\theta/2\theta$, измерений температурных зависимостей электросопротивления ρ и магнитной восприимчивости χ . Рентгенографически визуализируемые методом просвечивающей электронной микроскопии включения карбидов TiC и интерметаллидных оксидов $Ti_4Ni_2O_x$ не были обнаружены, что позволяет оценить их количество, как не превышающее (0.2–0.3) мас. %.

Критические температуры начала и конца прямого (M_s, M_f) и обратного (A_s, A_f) превращений $B2 \rightarrow B19'$ изученного сплава $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ в исходном закаленном состоянии даны в табл. 1. Данные измерения выполнены методом двух касательных по температурным зависимостям магнитной восприимчивости $\chi(T)$. Полученные результаты отличаются от данных по измерению электросопротивления не более чем на $\pm 3^\circ$.

Таблица 1. Критические температуры мартенситных $B2 \rightarrow B19'$ и $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ превращений в сплаве $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$, закаленном и после РКУП при $450^\circ C$ ($n = 8$)

Состояние	$M'_s, ^\circ C$	$M'_f, ^\circ C$	$A'_s, ^\circ C$	$A'_f, ^\circ C$	$M_s, ^\circ C$	$M_f, ^\circ C$	$A_s, ^\circ C$	$A_f, ^\circ C$
Закалка от $800^\circ C$	–	–	–	–	15	–5	25	35
РКУП, $450^\circ C, n = 8$	20	10	20	30	–20	–30	20	30

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

1. Исходная микроструктура и фазовые превращения в сплаве при охлаждении

Сплавы на основе интерметаллического соединения TiNi в обычном поликристаллическом (КЗ) состоянии имеют зеренную структуру В2-аустенита, как правило, со средним размером зерен менее 100 мкм, варьируемым в зависимости от исходной термомеханической обработки [1–14]. В исследованном нами КЗ-сплаве, как уже отмечалось, средний размер зерна составляет 20–30 мкм. Известно, что в преддверии мартенситных превращений в сплавах никелида титана реализуются прогрессирующие по мере сильного изотропно-го размягчения упругих модулей особые предпереходные состояния [3, 5, 10, 27–29]. Их субструктура характеризуется наличием когерентных нанодоменов, положения периодически смещенных атомов в которых приближаются к решетке будущих мартенситных фаз [3, 5, 10, 11]. Данные наноструктурные состояния дифракционно проявляются на электронно-микроскопических изображениях в виде деформационного твидового контраста, а на картинах дифракции электронов,

нейтронов и рентгеновских лучей – в виде диффузных эффектов: нерадиальных тяжей и экстра-рефлексов в положениях, слабо несоизмеримых с рефлексами будущих мартенситных фаз R, В19, В19' типа $1/3\langle 110 \rangle^*$, $1/2\langle 110 \rangle^*$. На рис. 1 приведены типичные для метастабильного аустенитного КЗ-сплава $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ картины твидового контраста высокого разрешения и микроэлектроннограммы двух рациональных сечений $(100)_{B2}$ и $(111)_{B2}$ (соответственно осей зон отражающих плоскостей (о.з.) $[100]_{B2}$ и $[111]_{B2}$) с диффузными тяжами и сателлитами указанных выше типов.

Охлаждение закаленного сплава в КЗ-состоянии ниже критической температуры M_s приводит к мартенситному превращению $B2 \rightarrow B19'$. Параметры элементарной ячейки моноклинно искаженной В19'-фазы сплава $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ близки $a = 0.289$ нм, $b = 0.412$ нм, $c = 0.462$ нм, $\beta = 97^\circ$ [3–11]. Нами в рентгенодифрактометрических экспериментах *in situ* при охлаждении было установлено, что объемные изменения при данном превращении имеют отрицательную величину $\Delta V/V = -(0.03–0.04)\%$ в точке перехода, а линейные дисторсии анизотропны (например, отрицательны вдоль

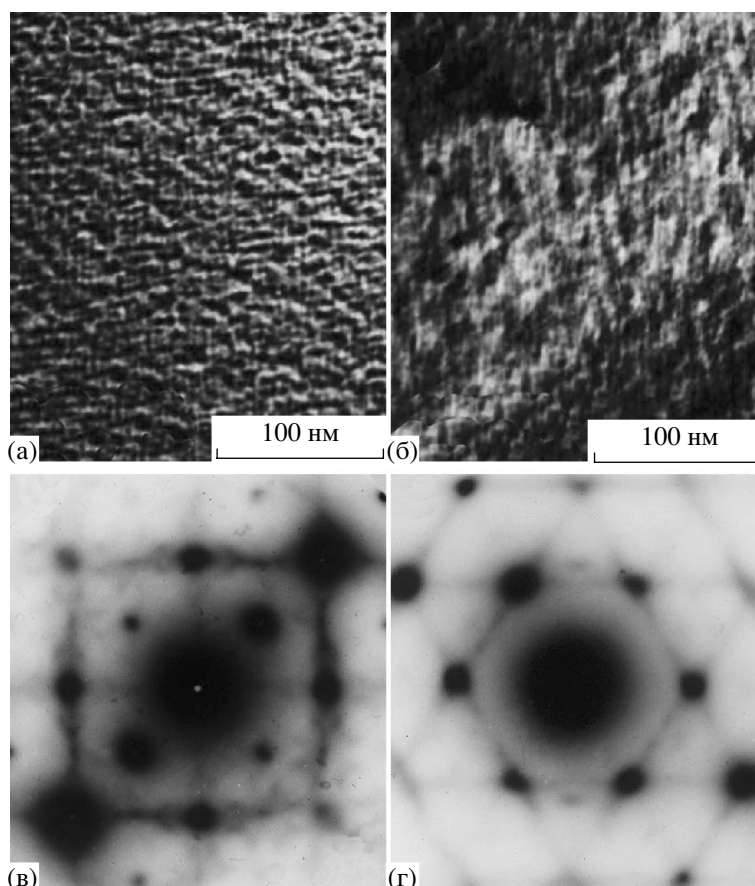


Рис. 1. Типичные электронно-микроскопические изображения твидового контраста (а, б) и соответствующие микродифракции (в, г) сплава $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ в предпереходном аустенитном состоянии (в – о.з. В2-фазы $[100]$, г – о.з. $[111]$).

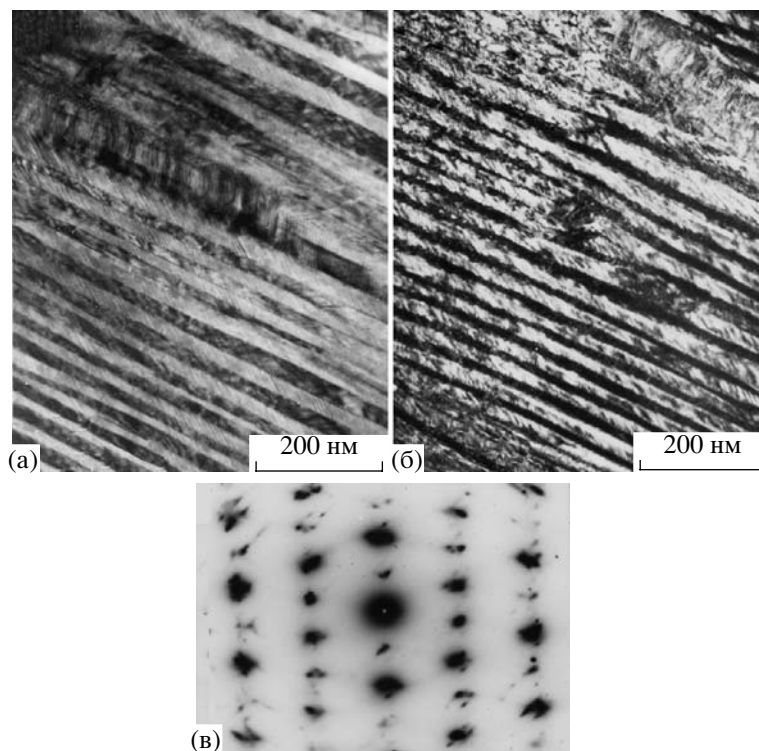


Рис. 2. Светло- (а) и темнопольное (б) электронно-микроскопические изображения и микродифракция (в – о.з. V_{19}' -фазы $[1\bar{1}0]$) тонкодвойникового пакетного V_{19}' -мартенсита сплава $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$.

осей ориентационных соотношений (о.с.) $[100]_{B_2} \parallel [100]_{V_{19}'}$ и $[01\bar{1}]_{B_2} \parallel [010]_{V_{19}'}$, а вдоль осей $[011]_{B_2} \parallel [001]_{V_{19}'}$ положительны) и по абсолютной величине прогрессивно увеличиваются при охлаждении. При известном разнообразии структурно-морфологических вариантов V_{19}' -мартенсита [10, 11] основной ниже температуры конца прямого превращения M_f является мультипакетная морфология пластинчатых микрокристаллов, попарно двойниковых по соответствующим кристаллографическим системам о.с. (рис. 2). Линейные размеры когерентных пакетов, как правило, близки к 2–3 мкм. В зернах размерами 20–30 мкм образуется до тысячи таких пакетов. Как показывает темнопольная электронная микроскопия и следовой анализ, сами микрокристаллы содержат вторичные плоские нанодвойники по $(11\bar{1})$ и $(001)_{V_{19}'}$. Это на определенных микроэлектронограммах (например, близких о.з. бывшей B_2 -фазы $[111]$) (см. рис. 2) идентифицируется острыми тяжами по $[11\bar{1}]^*$ и $[001]^*$. Превращение $B_2 \rightarrow V_{19}'$ осуществляется полностью и сплав ниже M_f практически не содержит остаточного аустенита.

Если данный закаленный сплав подвергнуть низкотемпературному отпуску или термоциклированию через интервал мартенситного превращения $B_2 \leftrightarrow V_{19}'$, или от 800°C вместо закалки

в воде охладить с печью, то в нем образованию V_{19}' -мартенсита сопутствует $B_2 \rightarrow R$ переход в исходном или остаточном аустените. Вначале при охлаждении ниже температуры начала $B_2 \rightarrow R$ перехода (M_s'), появляются тонкие кристаллы R -мартенсита пластинчатой формы с габитусом $\{110\}_{B_2}$, образующиеся гомогенно в теле зерен и гетерогенно на дефектах структуры (дислокациях, границах и субграницах, включениях вторых фаз) [3, 5, 10, 11]. Параметры решетки R -фазы в ромбоэдрической системе близки $a_R = 0.90$ нм, $\alpha_R = 89.5\text{--}89.0^\circ$, а в гексагональной – $a_H = 0.734$ нм, $c_H = 0.528$ нм [3, 5, 8, 10, 11]. Важно, что изменение удельного объема $\Delta V/V$ в точке перехода $B_2 \rightarrow R$ мало, отрицательно и составляет $-(0.01\text{--}0.02)\%$, но изменения параметров решетки R -фазы и соответственно линейные дисторсии вдоль и поперек оси ромбоэдрического расширения $\langle 111 \rangle_{B_2}$ происходят анизотропно и становятся при охлаждении по абсолютной величине на два порядка больше ($\Delta c/c \approx 1.0\%$, $\Delta a/a \approx -1.0\%$) [10, 11]. Поэтому в сплаве по завершению перехода $B_2 \rightarrow R$ присутствуют когерентные пакеты R -кристаллов, попарно двойниковые по различным плоскостям габитуса и двойникового $\{110\}_{B_2}$ и $\{100\}_{B_2}$ (рис. 3). Их линейные размеры, как правило, не превышают нескольких микрометров. Варианты $\{100\}_{B_2}$ -двойникового, как правило, встречаются

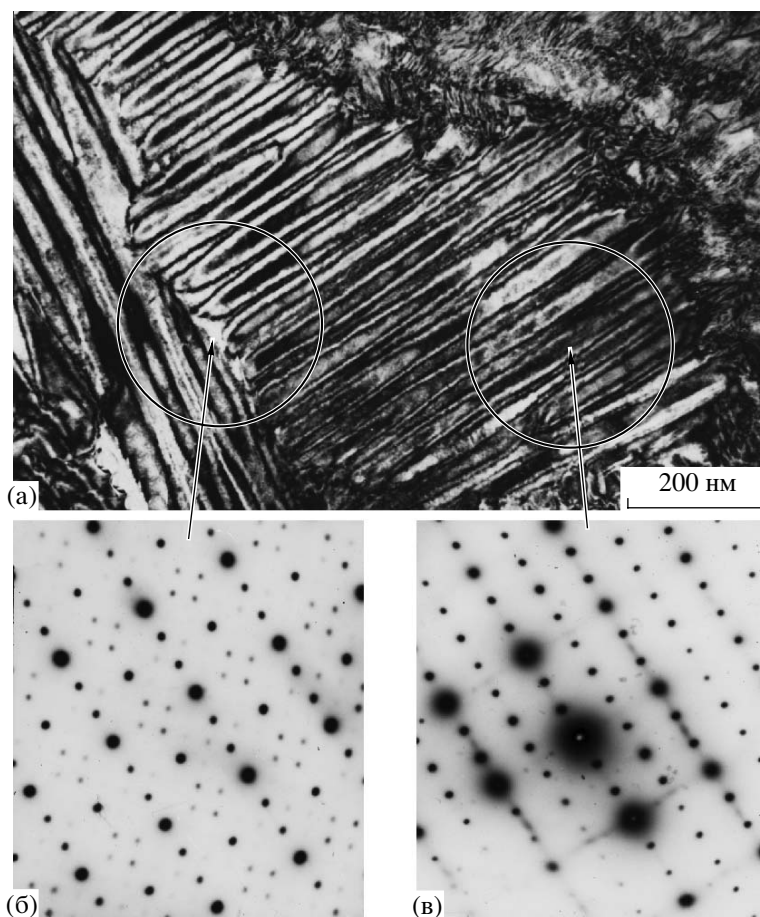


Рис. 3. Светлопольное электронно-микроскопическое изображение (а) и микродифракции (б, в – о.з. бывшей В2-фазы [100] слева и справа) пакетов R-мартенсита сплава $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ в двухфазном (R + В19') состоянии.

ся на межпакетных стыках, которые могут иметь и извилистую или ступенчатую форму (см. рис. 3) [10, 11]. Охлаждение приводит к следующему превращению $R \rightarrow B19'$ (на рис. 3 справа виден В19'-мартенсит). Затем, при дальнейшем охлаждении, сплав становится полностью однофазным и приобретает структуру В19', практически аналогичную иллюстрируемой на рис. 2 для закаленного сплава.

Очевидно, что структурно-морфологическая иерархия, формирующаяся при мартенситных переходах $B2 \rightarrow B19'$, $B2 \rightarrow R$, $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ в сплавах никелида титана, является результатом пространственной самоорганизации мартенситных кристаллов за счет упругой (когерентной) самоаккомодации анизотропных напряжений, вызванных термоупругими мартенситными превращениями, и имеет пространственные уровни: нано- (нанодвойники), микро- (микрочастицы), мезо- (пакетно-пирамидальные морфологии в пределах зерна), макро- (весь мультипакетный поликристаллический макрообъект). Изменение внеш-

них и внутренних условий (температуры, давления, напряжений и деформаций, размера зерен и т.п.), как известно, или инициирует адаптивные процессы в данной иерархической многоуровневой системе упругонапряженных кристаллов, или вообще ее ликвидирует.

Техника РКУП позволяет подвергать металлы и сплавы интенсивной пластической деформации без изменения поперечного сечения заготовок, что обеспечивает возможность их многократного деформирования и получения в них наноструктурного состояния [25, 26]. В случае труднодеформируемых интерметаллических соединений, к каким в целом относится и никелид титана, РКУП было выполнено при повышенных температурах (350–500°C) [14–24]. В данных работах впервые были получены объемные наноструктурные сплавы на основе никелида титана, обладающие рекордными значениями прочности и других механических свойств, изучены их структура, фазовые превращения, физико-механические свойства, параметры процесса РКУП. В настоящем

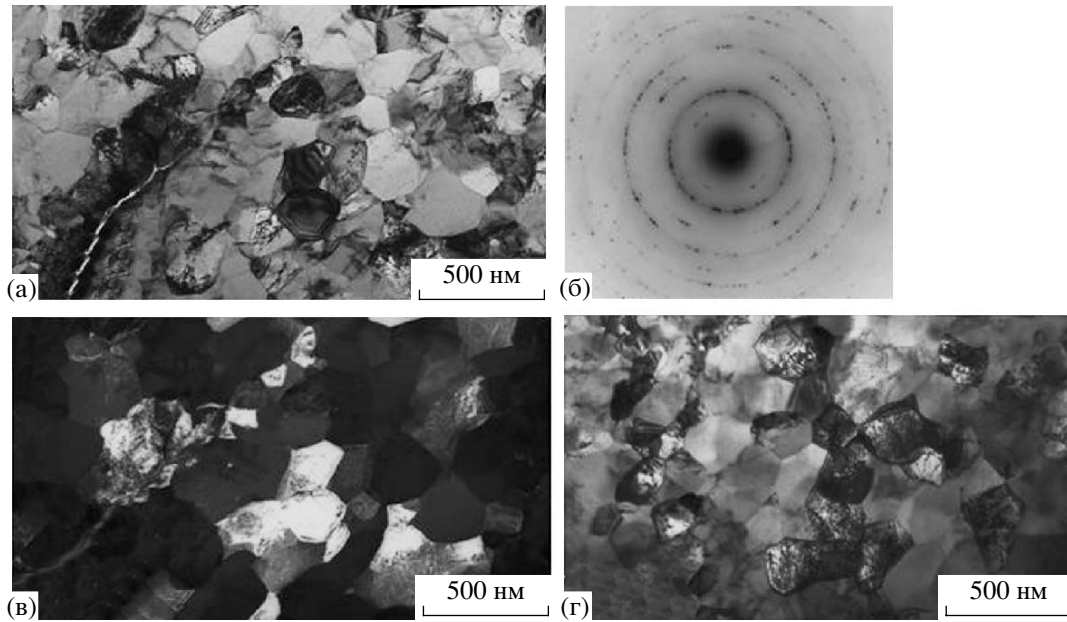


Рис. 4. Типичные светло- (а, г) и темнопольное (б) электронно-микроскопические изображения и микродифракция (в) сплава $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ после РКУП $n = 8$, $T = 450^\circ C$. Поперечное сечение (а, б, в), продольное сечение (г).

исследовании в сплаве $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ наноструктурное состояние было достигнуто с использованием РКУП при $450^\circ C$ за 8 проходов.

Типичные электронномикроскопические изображения и микродифракции сплава $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ после РКУП в поперечном и продольном сечениях приве-

дены на рис. 4. При комнатной температуре он также находится в аустенитном В2-состоянии и имеет смешанную зеренно-субзеренную СМК-структуру с преобладанием доли большеугловых границ, что приводит к кольцевому расположению рефлексов на электронограммах (см. рис. 4в). Средний размер зерен/субзерен близок $0.30 \mu m$ (при разбросе значимых размеров в пределах от 0.1 до $0.55 \mu m$). В поперечном сечении СМК-структура имеет равноосный характер, а в продольном (вдоль оси РКУП) отмечается некоторая вытянутость отдельных СМК-зерен (с небольшим фактором анизотропии $1.5-2$). Имеет место также кристаллографическая текстура, это отчетливо видно на микроэлектронограмме, приведенной на рис. 4в: в частности значительно реже наблюдаются и являются существенно менее интенсивными рефлексы типа $(200)_{B2}$. Для внутризеренной субструктуры СМК-сплава после РКУП характерно наличие повышенной плотности дислокаций, сравнительно однородно распределенных по всем зернам и субзернам. То обстоятельство, что на типичных снимках, представленных на рис. 4, изображения многих зерен полностью свободны от дислокационного контраста или имеют их очень низкую плотность, является кажущимся результатом. Систематические исследования с использованием наклона образцов в гониометре микроскопа позволили получить в каждом из имеющихся СМК- и НК-зерен и субзерен изображения дислокационной субструктуры той же плотности, что и в соседних зернах с исходно видимыми дислокациями, или, напротив, “погасить” контраст от данных дислокаций.

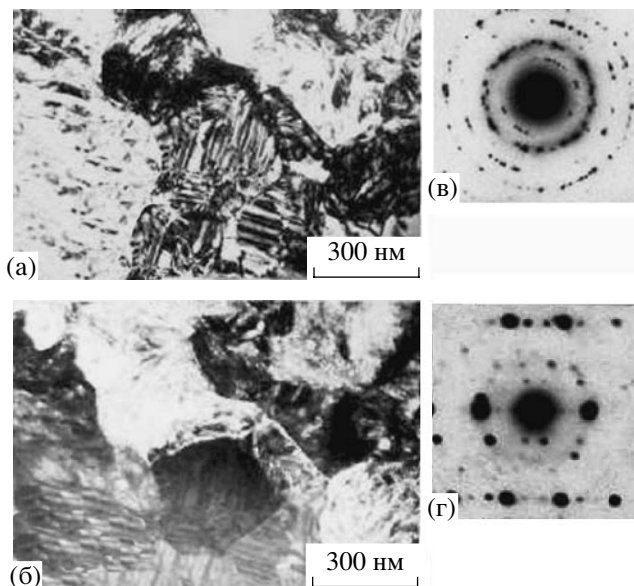


Рис. 5. Светло- (а) и темнопольное (б) электронно-микроскопические изображения R-мартенсита и микродифракции (в, г) РКУП-сплава $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$, полученные *in situ* при $0^\circ C$ в большой диафрагме (в, диаметром $1.0 \mu m$) и малой (г, диаметром $0.3 \mu m$).

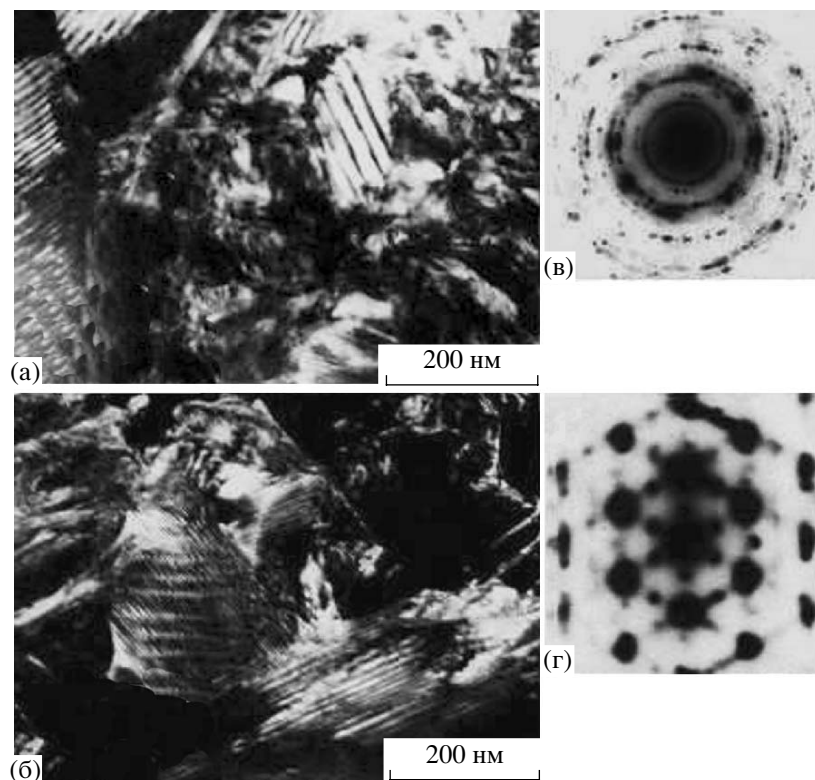


Рис. 6. Светло- (а) и темнопольное (б) электронно-микроскопические изображения В19'-мартенсита и микродифракции (в, г) РКУП-сплава $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$, полученные *in situ* при $-100^{\circ}C$ в большой диафрагме (в, диаметром 1.0 мкм) и малой (г, диаметром 0.3 мкм).

Установлено, что СМК-сплав $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$, полученный РКУП, при охлаждении испытывает последовательное $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ мартенситное превращение. При этом на $30-40^{\circ}$ понижаются температуры прямого $B2(R) \rightarrow B19'$ перехода, демонстрируя стабилизирующее влияние уменьшения размера зерна на это мартенситное превращение. Критические температуры перехода $B2 \leftrightarrow R$ (со штрихом), напротив, несколько возрастают и данное превращение начинает опережать образование В19'-мартенсита (см. табл. 1). Как показали электронномикроскопические эксперименты *in situ* (при охлаждении в колонне микроскопа), доминирующая морфология R- и 19'-мартенситов в СМК-зернах – однопакетная, попарнодвойниковая (рис. 5, 6). Следовой анализ позволил установить, что габитус пластинчатых мартенситных кристаллов в соседних СМК-зернах ориентирован под большими углами ($30-90^{\circ}$), указывая на адаптивную аккомодационную природу данной микроморфологии в соседних СМК-зернах. Обнаружено, что в этом случае вторичные внутренние нанодвойники в В19'-мартенсите в основном представляют собой составные аккомодационные нанодвойники типа $(001)_{B19'}$. Типичные для КЗ-состояния двойники типа $(11\bar{1})_{B19'}$ встречаются очень редко. Здесь важно, отметить,

что тонкие особенности микроструктуры R- и В19'-мартенситов нам удалось выявить, используя диафрагмы объективной линзы различных размеров с диаметром изображения 1 и 0.3 мкм. Это обеспечило появление как кольцевых “дебаевских” картин составных электронограмм (см. рис. 5в, 6в), так и точечных монокристалльных (рис. 5г, 6г).

2. Механическое поведение сплава при комнатной температуре

Как уже отмечалось, деформационное поведение сплава $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ в КЗ- и СМК-состояниях исследовали при растяжении со скоростями 1×10^{-4} и $1 \times 10^{-3} c^{-1}$. При комнатной температуре испытания были проведены на разных испытательных машинах с использованием плоских и цилиндрических образцов. При этом истинное напряжение σ было вычислено в предположении, что образцы в процессе растяжения испытывают равномерную деформацию: $\sigma = P_{\epsilon}/S_{\epsilon}$, $S_{\epsilon} = S_0/(1 + \epsilon)$ и относительная деформация $\epsilon = (l - l_0)/l_0$; где P_{ϵ} – усилие разрывной машины при степени деформации ϵ ; l_0 и l – начальная и текущая длина образца; S_0 – начальное сечение. Типичные кривые “истинное напряжение σ – относительная деформация ϵ ” при растяжении в предмартенситном состоянии (при ком-

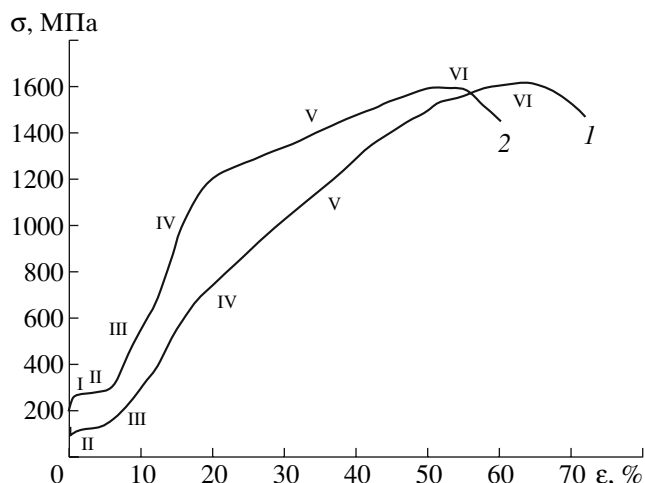


Рис. 7. Кривые “истинное напряжение – относительная деформация” при растяжении МК- (1) и СМК- (2) сплава $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ при $20^{\circ}C$.

натной температуре) представлены на рис. 7: кривая 1 отвечает сплаву с КЗ-структурой (после закалки), кривая 2 – с СМК-структурой (после РКУП). Полученные характеристики прочности и пластичности приведены в табл. 2.

Выполненные исследования показали, что независимо от скорости деформации и размера образца в сплаве наблюдаются практически одинаковые качественные изменения механических свойств и вида кривых растяжения $\sigma(\epsilon)$ при переходе от крупнозернистой к субмикроструктурной структуре. Сплав с субмикроструктурной структурой демонстрирует закономерности деформационного упрочнения до начала пластической деформации, пока деформация является следствием мартенситного превращения, такие же, как и в исходном состоянии с крупнозернистой структурой. До наступления дислокационного предела текучести σ_T сплав в обоих структурных состояниях на кривых $\sigma(\epsilon)$ имеет 4 стадии (I, II, III и IV стадии на рис. 7), которые отличаются величиной коэффициента упрочнения $K = \frac{d\sigma}{d\epsilon}$ и

характером его изменения с ростом степени деформации. Для стадии I упругой деформации В2-аустенита типичен высокий коэффициент упрочнения K_I , который с ростом степени деформации резко уменьшается при переходе к стадии II с так называемой площадкой фазовой псевдотеку-

чести (в результате механически индуцированного мартенситного перехода) при относительном удлинении до $\sim 5\%$. Напряжение ее начала по аналогии с пластической деформацией принято определять как предел фазовой псевдотекучности σ_M . На последующих двух стадиях, III и IV (вплоть до предела дислокационной текучести σ_T), наблюдается сильное деформационное упрочнение.

Естественно, что измельчение зерна при РКУП более чем в 100 раз не могло не повлиять на уровни механических свойств изучаемого сплава. Напряжения начала всех стадий, включая стадию V пластической деформации, и коэффициенты упрочнения K_{III} и K_{IV} в случае СМК-структуры значительно больше, чем для сплава с КЗ-структурой. Так, пределы фазовой (σ_M) и дислокационной (σ_T) текучести, как и коэффициенты упрочнения K_{III} и K_{IV} , сплава после РКУП в 2 раза больше, чем в исходном крупнозернистом состоянии.

Физическая природа многостадийного развития неупругой мартенситной деформации будет рассмотрена в работе [30]. Но здесь следует отметить еще некоторые необычные особенности деформационного поведения сплава с СМК-структурой при пластической деформации в процессе испытаний (см. рис. 7, кривая 2). Во-первых, имеет место наличие на кривой $\sigma(\epsilon)$ после достижения предела текучести σ_T линейной стадии деформационного упрочнения такой же по протяженности, как и в крупнозернистом сплаве. Во-вторых, в то время как для СМК-сплава предел текучести σ_T в 2 раза больше, его коэффициент упрочнения K_V , напротив, в 2 раза меньше. В-третьих, если для крупнозернистого сплава еще на стадии равномерной деформации линейная зависимость $\sigma(\epsilon)$ сменяется параболической зависимостью, то для СМК-сплава линейная зависимость $\sigma(\epsilon)$ сохраняется практически вплоть до предела прочности σ_B . В-четвертых, при использованном режиме РКУП при той же величине предела прочности удается одновременно существенно повысить предел текучести и сохранить такие же и необычно высокие значения относительного удлинения и сужения сплава (см. табл. 2).

На завершающем этапе механических испытаний, при достижении предела прочности сплавом в обоих структурных состояниях начинается макролокализация пластической деформации (стадия VI на рис. 7), наблюдаемая в виде шейки. В этом случае отмечается “спад” величины

Таблица 2. Характеристики прочности и пластичности сплава $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ в КЗ- и СМК-состояниях при комнатной температуре растяжения

Состояние	σ_M , МПа	σ_T , МПа	σ_B , МПа	ψ , %	δ , %	δ_p , %	K_{III} , МПа	K_{IV} , МПа	K_V , МПа
КЗ	130	600	1630	62	72	63	3200	6600	3000
СМК	260	1180	1600	68	60	53	6000	11500	1500

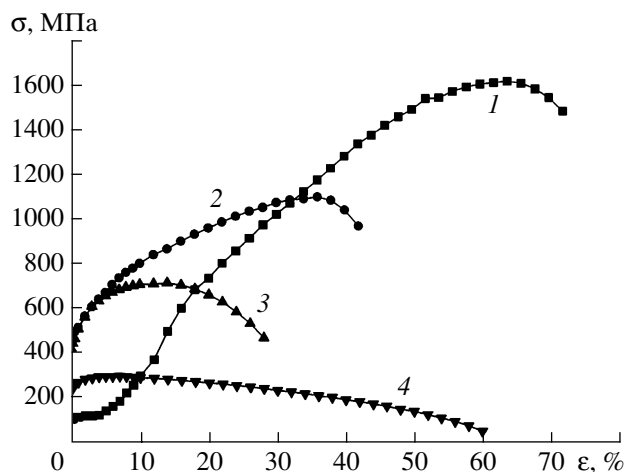


Рис. 8. Кривые “истинное напряжение – относительная деформация” при растяжении сплава $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ в КЗ-состоянии; температуры испытаний 20 (1), 200 (2), 400 (3), 500°C (4).

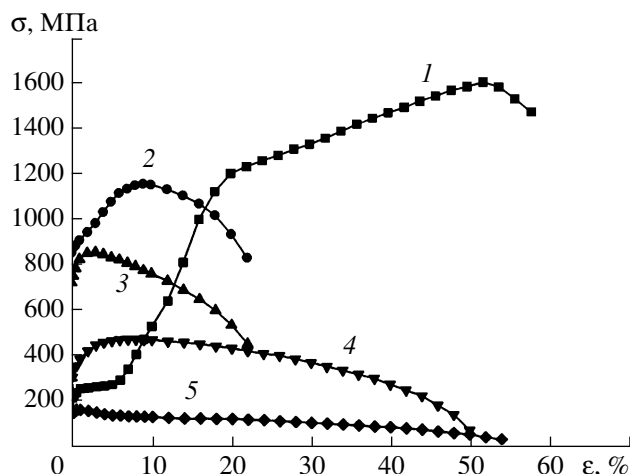


Рис. 9. Кривые “истинное напряжение – относительная деформация” при растяжении сплава $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ в СМК-состоянии; температуры испытаний 20 (1), 200 (2), 400 (3), 500 (4), 600°C (5).

условного напряжения течения вплоть до разрушения образцов на инженерных кривых растяжения, который сохраняется и на пересчитанных кривых. Нами истинные напряжения вычислены лишь до величины σ_v в рамках выбранного метода расчета, поскольку переход к локализованной (сосредоточенной в шейке) деформации не может быть строго учтен через относительное удлинение. Протяженность VI стадии на кривых растяжения характеризует сосредоточенное (локализованное) удлинение $\delta_c = \delta - \delta_p \approx 7-9\%$.

3. Механическое поведение сплава при повышенных температурах

На рис. 8, 9 и в табл. 3 приведены кривые растяжения и, соответственно, механические характеристики сплава $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$, измеренные при повышенных температурах испытания. В отличие от комнатной температуры, деформация сплава в процессе испытаний при температурах 200°C (кривые 2) и выше (400°C – кривые 3, 500°C – кри-

вые 4, 600°C – кривая 5) в состоянии стабильного аустенита уже не способна инициировать мартенситное превращение, и вид кривых растяжения радикально изменяется. Естественно, что для сплава в обоих структурных состояниях, КЗ и СМК, при этих температурах на кривых $\sigma(\epsilon)$ отсутствуют (II–IV) стадии, связанные с развитием механически индуцированной неупругой мартенситной деформации. Вначале прилагаемые напряжения σ линейно возрастают (стадия I). При напряжениях выше σ_T стадия линейной зависимости σ от ϵ отсутствует и наблюдается только стадия параболической зависимости σ от ϵ с непрерывно уменьшающимся коэффициентом упрочнения $d\sigma/d\epsilon$ по мере роста степени деформации (стадия V). Стадия VI, как обычно, связана с началом макролокализации пластической деформации в виде шейки. Разрушение образцов всегда происходит в области шейки.

С повышением температуры испытаний (выше 200°C) наряду со снижением прочностных характеристик и резким спадом величины равномер-

Таблица 3. Характеристики прочности и пластичности сплава $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ в КЗ- и СМК- состояниях при разных температурах испытания

Состояние	Температура испытаний, °C	σ_m , МПа	σ_T , МПа	σ_v , МПа	ψ , %	δ , %	δ_p , %
КЗ	20	130	600	1630	62	72	63
	200	–	500	1100	56	42	30
	400	–	440	700	67	30	9
	500	–	240	300	94	60	5
СМК	20	260	1160	1600	68	58	51
	200	–	860	1180	73	22	10
	400	–	720	880	84	22	4
	500	–	320	500	93	51	8
	600	–	140	180	95	54	2

ной пластической деформации σ_p , растет относительное сужение в шейке (Ψ). Относительное удлинение до разрушения δ изменяется не совсем монотонно: сначала снижается, а затем возрастает.

Достигнутое за счет формирования SMK-состояния упрочнение эффективно сохраняется при повышенных температурах испытаний: предел текучести SMK-сплава по сравнению с КЗ-сплавом в 1.5–2 раза выше при температурах вплоть до 500°C (см. табл. 3).

Для сплава в обоих структурных состояниях (крупнозернистом и субмикроструктурном) наблюдается нормальная скоростная зависимость предела текучести, которая усиливается с повышением температуры. При всех температурах в интервале (20–600)°C предел текучести несколько повышается с ростом скорости деформации.

4. Характер разрушения сплава при растяжении

Сплав в крупнозернистом и субмикроструктурном состояниях при растяжении со скоростью $1 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $1 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при температуре 20°C разрушается после довольно большой пластической деформации, т.е. по деформационному признаку разрушение в нем является вязким. В то же время по структурному признаку в обоих состояниях оно является хрупким трансформационным. Не выявлено никакой разницы в характере разрушения образцов в крупнозернистом и субмикроструктурном состояниях. Вторичные трещины на поверхности разрушения отсутствуют. Во многих местах наблюдаются ямки разного размера, которые возникают вследствие отрыва от присутствующих в сплаве частиц оксида $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$. Часть элементов разрушения имеет форму, близкую к равноосной, а часть – неравноосную форму, причем размер этих элементов примерно одинаков в обоих структурных состояниях сплава. Средний размер равноосных элементов разрушения составляет примерно 3–4 мкм, коэффициент анизотропии для вытянутых элементов разрушения 2–8.

При повышении температуры деформации до 200°C характер разрушения по деформационному признаку не изменяется (остается вязким), но существенно меняется по структурному признаку: в обоих структурных состояниях становится вязко-хрупким. Вторичные трещины, как и при 20°C, не обнаруживаются. На поверхности разрушения наблюдаются как равноосные, так и неравноосные ямки; их размер варьирует от 0.25 до 2.5 мкм. При 400°C характер разрушения такой же, как при 200°C: размер ямок на поверхности разрушения практически не изменился; вторичные трещины на поверхности разрушения отсутствуют. Увеличилась лишь доля вязкого разрушения.

Существенные изменения в характере разрушения произошли при температурах деформации

500–600°C, когда еще больше увеличилась степень пластической деформации в шейке. По структурному признаку оно стало вязким с типичным ямочным рельефом. Площадь, занимаемая ямками на поверхности разрушения, превысила 50%. Размер ямок резко увеличился, и они приобрели равноосную форму. Размер самых крупных ямок достигает 8 мкм.

Таким образом, оказалось, что влияние температуры деформации на характер разрушения по деформационному и структурному признакам практически не зависит от структурного состояния: оно является фактически одинаковым в крупнозернистом и субмикроструктурном состояниях. Более того, не выявляется существенного различия в размерах характерных фрагментов разрушения у SMK- и крупнозернистого сплава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе изучены исходная структура и механические свойства метастабильного сплава с эффектами памяти формы и сверхупругости $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$ повышенной чистоты по примесям углерода и кислорода, содержащего менее 0.3 мас. % включений карбидной (TiC) и интерметаллидной ($\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$) фаз. Сплав в исходном закаленном крупнозернистом состоянии, со средним размером зерна 20–30 мкм, испытывает высокообратимое превращение B2 \rightarrow B19' как при охлаждении ниже 15°C, так и при деформации в условиях механических испытаний путем одноосного растяжения при комнатной температуре. При механических испытаниях было установлено, что данный сплав демонстрирует высокие значения предела прочности ($\sigma_B = 1630 \text{ МПа}$) и пластичности ($\Psi = 62\%$, $\delta = 72\%$).

В сплаве, подвергнутом равноканальному угловому прессованию, произошло измельчение зеренной структуры в 100 раз (до 0.2–0.3 мкм), изменилась последовательность мартенситного превращения при охлаждении на B2 \rightarrow R \rightarrow B19' при снижении температуры второго перехода R \rightarrow B19' до –20°C и возрос предел дислокационной текучести σ_T от исходного 600 МПа до 1180 МПа при сохранении остальных высоких механических характеристик ($\sigma_B = 1600 \text{ МПа}$, $\Psi = 68\%$, $\delta = 60\%$). Оба состояния сплава, крупнозернистое и субмикроструктурное, характеризуют также чрезвычайно высокие значения равномерного удлинения и сужения ($\delta_p = 63$ и 53% соответственно).

Механизмы пластической деформации и природа аномально высокой пластичности будут изучены во второй части работы [30].

Работа выполнена при частичной поддержке проектами РФФИ № 05-02-16728, № 5-08-33381, МНТЦ № 3208, комплексным интерграционным проектом СО РАН – УрО РАН, по программе

фундаментальных исследований СО РАН № 3.6.2. (проект № 3.6.2.2), государственными контрактами № 02.513.11.3053 и 02.513.11.3197.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корнилов И.И., Белоусов О.К., Качур Е.В. Никелид титана и другие сплавы с эффектом памяти. М.: Наука, 1977. 179 с.
2. Лихачев В.А., Кузьмин С.П., Каменцева З.П. Эффект памяти формы. Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1987. 216 с.
3. Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана, структура и свойства. М.: Наука, 1992. 161 с.
4. Материалы с эффектом памяти формы / Под ред. В.А. Лихачева. В 4 т. СПб: НИИХ СПбГУ, 1997, 1998.
5. Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н. Предпереходные явления и мартенситные превращения. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1998. 368 с.
6. Гюнтер В.Э., Дамбаев Г.Ц., Сысолятин П.Г. и др. Медицинские материалы и имплантанты с памятью формы. Томск: Изд-во Томского университета, 1998. 487 с.
7. Shape Memory Materials / Eds Otsuka K. a. Wayman C.V. Cambridge: Cambridge University Press. 1998. 248 p.
8. Журавлев В.Н., Пушин В.Г. Сплавы с термомеханической памятью и их применение в медицине. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2000. 148 с.
9. Shape Memory Alloys: Fundamentals, Modeling and Application / Eds Brailovski V., Prokoshkin S., Terriault P. a. Trochu F. Montreal: Ecole de technologie superieure (ETS), Universite du Quebec, CANADA, 2003. 851 p.
10. Пушин В.Г., Прокошкин С.Д., Валиев Р.З. и др. Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч. I. Структура, фазовые превращения и свойства // Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2006. 440 с.
11. Pushin V.G. Alloys with a thermomechanical memory: structure, properties, and application. // Phys. Met. Metallography. 2000. V. 90. Suppl. 1. P. S68–S95.
12. Prokoshkin S.D., Pushin V.G., Ryklina E.P., Khmelevskaya I.Yu. Application of titanium nickelide-based alloys in medicine // Phys. Met. Metallography. 2004. V. 97. Suppl 1. P. S56–S96.
13. Otsuka K., Ren X. Physical metallurgy of Ti–Ni – based shape memory alloys // Progress in Materials Science. 2005. V. 50. P. 511–678.
14. Brailovski V., Khemelevskaya I.Yu., Prokoshkin S.D. et al. Foundation of heat and thermomechanical treatments and their effect on the structure and properties of titanium nickelide-based alloys // Phys. Met. Metallography. 2004. V. 97. Suppl. 1. P. S3–S55.
15. Pushin V.G., Stolyarov V.V., Valiev R.Z. et al. Features of structure and phase transformations in shape memory Ti–Ni-based alloys after severe plastic deformation // Annales de Chimie-Science des Materiaux. 2002. V. 27. № 3. P. 77–88.
16. Pushin V.G., Stolyarov V.V., Valiev R.Z. et al. Development of methods of severe plastic deformation for the production of high-strength alloys based on titanium nickelide with a shape memory effect // Phys. Met. Metallography. 2002. V. 94. Suppl 1. P. S54–S68.
17. Pushin V.G., Valiev R.Z., Yurchenko L.I. Processing of nanostructured TiNi-shape memory alloys: methods, structures, properties, application // J. Phys. IV France. 2003. V. 112. P. 659–662.
18. Pushin V.G., Valiev R.Z. The nanostructured TiNi shape memory alloys: new properties and applications // Sol. St. Phenomena. 2003. V. 94. P. 12–21.
19. Pushin V.G. Structures, properties, and application of nanostructured shape memory TiNi-based alloys // Nanomaterials by severe plastic deformation / Eds. by Zehetbauer M., Valiev R. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co, KgaA, 2004. P. 822–828.
20. Гришков В.Н., Лотков А.И., Дударев Е.Ф. и др. Мартенситные превращения в наноструктурных сплавах на основе никелида титана, полученных интенсивной деформацией прокаткой // Физическая мезомеханика. 2004. Т. 7. Спец. выпуск. Ч. 2. С. 26–29.
21. Дударев Е.Ф., Бакач Г.П., Колобов Ю.Р. и др. Локализация мартенситной деформации на мезо- и макромасштабном уровнях в крупнозернистом и субмикроструктурном сплавах с памятью формы // Физическая мезомеханика. 2004. Т. 7. Спец. выпуск. Ч. 1. С. 127–130.
22. Столяров В.В., Прокофьев Е.А., Прокошкин С.Д. и др. Структурные особенности, механические свойства и эффект памяти формы в сплавах TiNi, подвергнутых равноканальному угловому прессованию // ФММ. 2005. Т. 100. № 6. С. 91–102.
23. Pushin V.G., Valiev R.Z., Zhu Y.T. et al. Effect of equal channel angular pressing and repeated rolling on structure, phase transformations and properties of TiNi shape memory alloys // Mater. Sci. Forum. 2006. V. 503–504. P. 539–544.
24. Pushin V.G., Valiev R.Z., Zhu Y.T. et al. Effect of severe plastic deformation on the behavior of Ti–Ni shape memory alloys // Mater. Trans. 2006. V. 47. № 03. P. 694–697.
25. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000. 272 с.
26. Колобов Ю.Р., Валиев Р.З., Грабовецкая Г.П. и др. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. Новосибирск: Наука, 2004. 232 с.
27. Лотков А.И., Кузнецов А.В. Упругие свойства монокристаллов Ti–Ni перед мартенситными превращениями $B2 \rightarrow B19'$ и $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ // ФММ. 1988. Т. 66. № 5. С. 903–909.
28. Гришков В.Н., Лотков А.И., Дубинин С.Ф. и др. Модуляция коротковольных атомных смещений в сплаве на основе TiNi, предшествующая мартенситному превращению $B2 \rightarrow B19'$ // ФТТ. 2004. Т. 46. С. 1348–1354.
29. Гришков В.Н., Дубинин С.Ф., Лотков А.И. и др. Сверхструктура смещения в сплаве на основе никелида титана, предшествующая мартенситному превращению $B2 \rightarrow B19'$ // ФММ. 2005. Т. 99. № 4. С. 101–112.
30. Дударев Е.Ф., Валиев Р.З., Колобов Ю.Р. и др. О природе аномально высокой пластичности высокопрочных сплавов никелида титана с эффектами памяти формы. Особенности механизмов пластической деформации при изотермическом нагружении // ФММ. (в печати).