

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. II. ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМОВ
ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ
НАГРУЖЕНИИ**

© 2009 г. **Е. Ф. Дударев***, **Р. З. Валиев****, **Ю. Р. Колобов*****, **А. И. Лотков***, **В. Г. Пушин******,
Г. П. Бакач*, **Д. В. Гундеров****, **А. П. Дюпин******, **Н. Н. Куранова******

*Сибирский физико-технический институт, 634050 Томск, ул. Ново-Соборная, 1

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

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

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

Поступила в редакцию 11.01.2008 г.;
в окончательном варианте – 17.04.2008 г.

Детально исследованы механизмы пластической деформации в процессе изотермического нагружения при комнатной температуре в сплаве повышенной чистоты с эффектами памяти формы $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$. Данный сплав был изучен в двух исходных состояниях: обычном крупнозернистом (средний размер зерен 20–30 мкм) и субмикроструктурном (средний размер зерен 0.2–0.3 мкм). Показано, что в сплаве при механических испытаниях на растяжение происходит механически-индуцированное мартенситное превращение при напряжениях, соответствующих I, II и III стадиям деформации, а затем осуществляется упругая и пластическая деформации $B19'$ -мартенсита, соответственно на IV, V, VI стадиях. Методами *in situ* оптической металлографии и просвечивающей электронной микроскопии исследовали микроструктурные особенности и механизмы пластической деформации сплава вплоть до его разрушения.

PACS: 62.20.Fe, 81.40.Lm

Как уже отмечалось в первой части настоящей работы [1], в классе конструкционных и функциональных материалов с термоупругими мартенситными превращениями сплавы никелида титана выделяют комплекс чрезвычайно важных характеристик: уникальные по величине и воспроизводимости эффекты термомеханической памяти (памяти формы, одно- и многократно обратимой, сверхупругости), высокая надежность, термомеханическая, механоциклическая и термоциклическая долговечность, свариваемость, жаропрочность, коррозионная стойкость, биологическая совместимость и ряд других. При этом принципиально важными являются простота их химического состава и технологичность как металлургического процесса, так и последующих производственных переделов (в том числе обрабатываемость с целью получения проволоки, ленты, листа, сложных профилей и, что особенно важно, простота обработки на эффекты памяти формы). И, наконец, никелид титана от других подобных сплавов отличают высокие прочностные и пластические свойства. Эти обстоятельства делают незаменимыми сплавы никелида титана и обуславливают в настоящее время и в будущем их широкое, а в ряде случаев,

например в медицине, в электронике и электротехнике, в авиации и космонавтике, на транспорте и в бытовой технике исключительное практическое применение в качестве функционального материала нового поколения.

В течение последних двух-трех десятилетий в России и ведущих зарубежных странах использование сплавов с термомеханической памятью непрерывно нарастает. Одновременно в данных сплавах выясняются различные металлургические аспекты, создаются новые сплавы и технологии их обработки, выполняется систематическое изучение структурных и фазовых превращений, различных свойств, и в том числе уникальных по своим температурным, деформационным и силовым характеристикам эффектов термомеханической памяти [2–18]. Тем не менее, и данные сплавы в обычном поликристаллическом литом состоянии или после тех или иных традиционных термических и термомеханических обработок часто не обеспечивают требуемых на практике физико-механических и эксплуатационных характеристик, что существенно ограничивает возможности их ширококомасштабного применения.

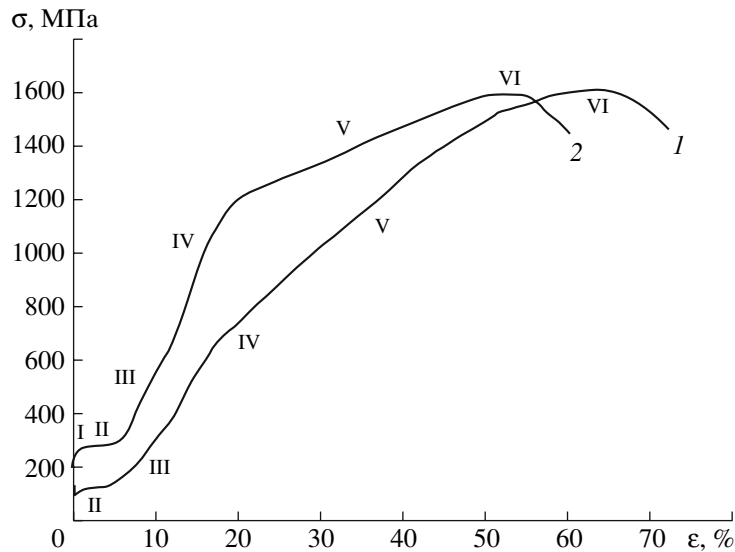


Рис. 1. Кривые “напряжение – относительная деформация” при растяжении КЗ- (1) и СМК- (2) сплава $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ при $20^{\circ}C$. На участках нагружения I–V представлены истинные напряжения, а в области шейки они не измерялись.

Было показано, что прочностные свойства сплавов на основе никелида титана могут быть значительно повышены за счет создания в них наноструктурного состояния [18–28]. К числу эффективных способов упрочнения, как известно, относятся методы интенсивной пластической деформации (ИПД), в том числе и равноканальное угловое прессование (РКУП) [29, 30]. Ранее нами было обнаружено, что в отличие от большинства материалов с субмикроструктурной (СМК) и нанокристаллической (НК) структурами, полученными методами ИПД, метастабильные сплавы на основе никелида титана наряду с высокой прочностью проявляют высокую способность к деформированию и, как следствие, характеризуются повышенными значениями относительного удлинения и сужения при одноосном растяжении. В статье [1] изучены исходная структура и механические свойства метастабильного сплава с эффектами памяти формы и сверхупругости $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ повышенной чистоты по примесям углерода и кислорода, содержащего менее 0.3 мас. % включений карбидной (TiC) и интерметаллидной ($Ti_4Ni_2O_x$) фаз. Сплав в исходном закаленном крупнозернистом (КЗ) состоянии, со средним размером зерна 20–30 мкм, испытывает высокообратимое превращение $B2 \rightarrow B19'$ как при охлаждении ниже $15^{\circ}C$, 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 ($\sigma_b = 1630$ МПа) и пластичности ($\psi = 62\%$, $\delta = 72\%$) (см. рис. 1, кривая 1). В том же сплаве, подвергнутом равноканальному угловому прессованию, произошло измельчение зеренной струк-

туры 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 $-20^{\circ}C$ и возрос предел дислокационной текучести σ_t от исходного 600 МПа до 1180 МПа при сохранении остальных высоких механических характеристик ($\sigma_b = 1600$ 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) (см. рис. 1, кривая 2).

В данной статье мы продолжаем исследование метастабильного сплава $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$, посвятив его детальному анализу механизмов пластической деформации и анализу природы его аномальных механических свойств, предела прочности и, особенно, пластичности, обнаруженных в работе [1]. Состав сплава, способы его получения и методики исследований описаны там же [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

1. Особенности локализации мартенситного превращения и неупругой деформации при изотермическом нагружении. Одним из немногих эффективных методов изучения особенностей пластической деформации и развития мартенситного превращения как деформационного процесса является прямое металлографическое наблюдение поверхностного рельефа в ходе механического нагружения. Такое исследование поверхностного рельефа *in situ* методом оптической металлографии в ходе изотермического растяжения нами проводилось на плоских полированных образцах сплава $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ в КЗ- и СМК-состояниях при

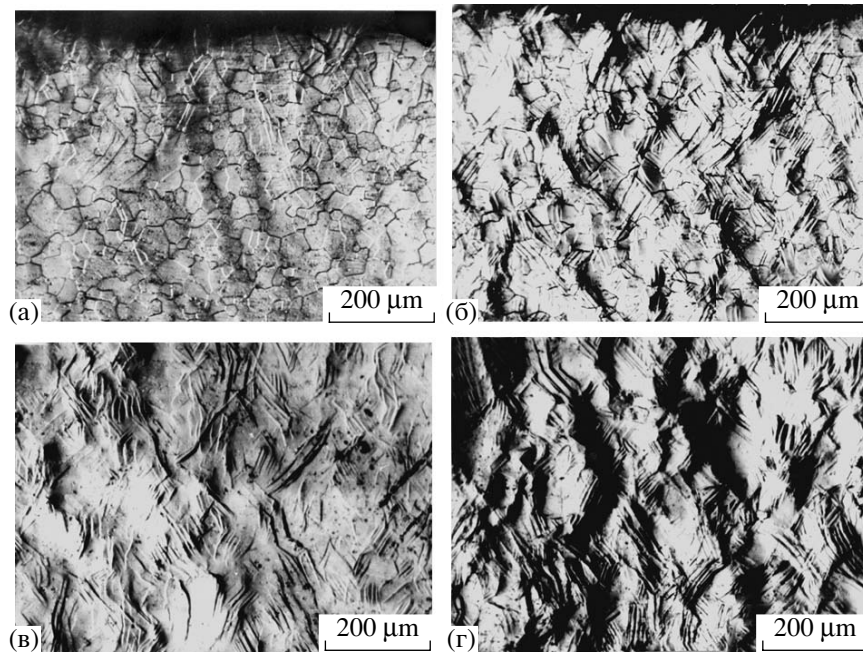


Рис. 2. Эволюция поверхностного рельефа в ходе мартенситного превращения на I (а, б) и II (в, г) стадиях деформации крупнозернистого сплава $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ ($\dot{\epsilon} = 1 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$). Степень деформации ϵ : ~0.1 (а), 1 (б), 4 (в), 6% (г).

скоростях растяжения 1×10^{-3} и $1 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. На рис. 2 представлена типичная картина эволюции поверхностного рельефа образца КЗ-сплава при различных степенях деформации.

Как было установлено, отклонение от упругого характера нагружения (переход от стадии I к стадии II) начинается при напряжении, которое примерно в 2 раза меньше величины предела фазовой псевдотекучести σ_m . При этом в отдельных местах на поверхности образца появляется рельеф от первых пластинчатых кристаллов мартенсита $B19'$ (рис. 2а). В ходе растяжения усиливается оптический контраст, усложняется поверхностный рельеф и, соответственно, расширяются зоны мартенситного превращения. Из анализа поверхностного рельефа следует, что они состоят из пакетов мартенситных пластин с различной ориентацией относительно друг друга и относительно оси растяжения образца (см. рис. 2б). К концу I стадии некоторые из зон локализованного мартенситного превращения проходят уже почти через всю поверхность образца, достигая в ряде участков его противоположного края. При этом во всех зонах локализации мартенситного превращения присутствует часть зерен, которые вообще не вовлечены в мартенситное превращение (рис. 2б, степень относительной деформации $\epsilon = 1\%$).

На протяжении II стадии (на площадке псевдотекучести кривых растяжения) зоны мартенситного превращения расширяются, постепенно заполняя поверхность образца. При этом неоднородный характер развития мартенситного превращения в

объеме образца сохраняется на протяжении всей II стадии деформации (рис. 2в, г). На этой стадии формируются области локализации мартенситного превращения шириной 20–50 мкм, что сравнимо с размерами зерна в КЗ-сплаве. Данные области чередуются с областями без рельефа. Видно, что поверхность образца разбивается на практически равноосные фрагменты в виде многогранников размером ~100–200 мкм, ограниченных зернами со следами мартенситного сдвига, расположенными в основном под углами от 45° до 60° к оси растяжения. Можно заключить, что в приграничных областях этих фрагментов произошло мартенситное превращение с образованием пачек параллельных пластинчатых кристаллов мартенсита, а центральные области по-прежнему содержат аустенитные зерна, свободные от мартенсита (см. рис. 2в, $\epsilon = 4\%$). Дальнейшее накопление мартенситной деформации вплоть до завершения II стадии связано с развитием мартенситного превращения в зернах, находящихся в данных приграничных областях. В конце II стадии деформации эти области объединяются в несовершенные зигзагообразные мезополосы рельефа, проходящие через все сечение образца под теми же углами $45\text{--}60^\circ$ к оси растяжения. Они равномерно распределены по всей длине образца на расстоянии ~100 мкм друг от друга. Вплоть до окончания II стадии мартенситной деформации в образце присутствуют области, практически свободные от мартенсита (рис. 2г, $\epsilon = 6\%$).

Таким образом, на II “легкой” стадии мартенситной деформации в КЗ-сплаве формируется фрагментированная мезоструктура, в приграничных областях которой зерна, очевидно, наиболее благоприятно ориентированные по отношению к действующим напряжениям, нормальным и сдвиговым, испытывают механически индуцированное мартенситное превращение, и локализованная мартенситная деформация в которых, судя по рельефу, ориентирована вдоль максимальных касательных напряжений. Остальные “трудные” по кристаллографической ориентации относительно оси растяжения зерна еще не испытывают при данных напряжениях, близких к σ_m , мартенситное превращение [14].

Мартенситная деформация на III стадии вплоть до точки перегиба при более высоких напряжениях и с высоким коэффициентом деформационного упрочнения K_{III} (см. рис. 1) сопровождается завершением мартенситного превращения в “трудных” зернах центральных областей образовавшейся ранее фрагментированной мезоструктуры. При этом фрагментированный дискретный характер поверхностного рельефа “размывается”. Контраст от отдельных пластинчатых кристаллов B19'-мартенсита исчезает, указывая на их ориентационную монодоменизацию (восстановление монокристалльности) в пределах исходных зерен превращенного B2-аустенита.

В сплаве с СМК-структурой развитие мартенситного превращения и мартенситной деформации происходит несколько иначе. Наблюдение поверхностного рельефа в ходе изотермического нагружения показало, что начало мартенситной деформации на I стадии также связано с формированием в разрывном образце, как правило, у одного из краев плоского образца, коротких мезополос одной или двух ориентаций, в данном случае представляющих собой цепочки СМК-зерен, в которых начинается мартенситное превращение (рис. 3а, б). И в этом случае первые мезополосы мартенситного превращения наблюдаются при напряжении, примерно в 2 раза меньшем предела фазовой псевдотекучести σ_m (напряжения на II стадии мартенситной деформации). В случае двух ориентаций мезополос они ориентированы под углом примерно 60° друг к другу и к оси растяжения образца. С ростом действующего напряжения увеличивается количество мезополос мартенситного превращения и их длина. Ширина мезополос увеличивается слабо или совсем не меняется (рис. 3в). На начальном этапе роста мезополос при снятии приложенного напряжения они укорачиваются вплоть до полного исчезновения. Это свидетельствует о наличии больших упругих напряжений перед растущей мезополосой мартенситного превращения. Рост мезополос в длину при повышении приложенного напряжения может происходить только путем передачи

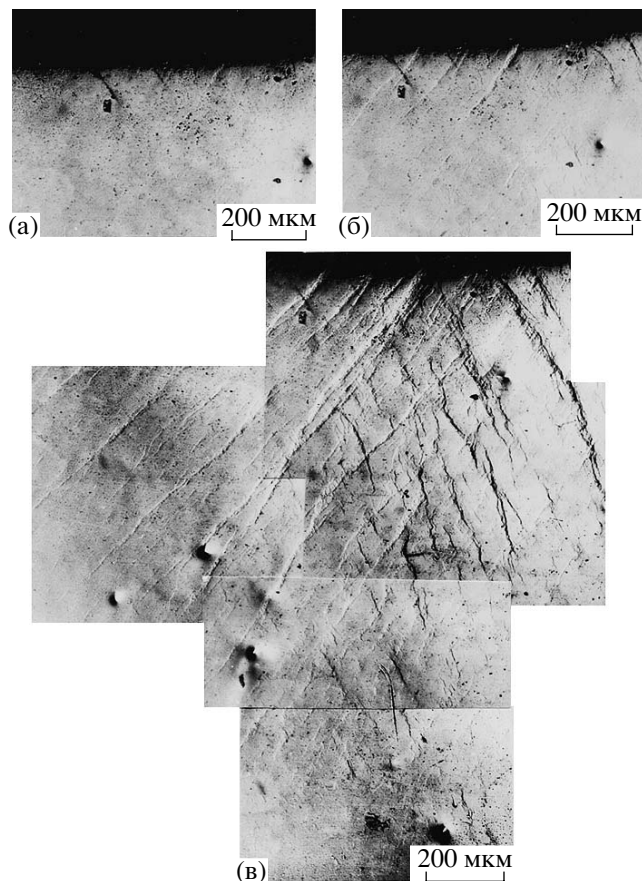


Рис. 3. Локализация мартенситного превращения на мезомасштабном уровне в виде мезополос при растяжении СМК-сплава $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$: а, б – начало I стадии ($\epsilon \approx 0.1\%$); в – продолжение I стадии деформации ($\epsilon \approx 1\%$). ($\dot{\epsilon} = 1 \times 10^{-4} c^{-1}$).

мартенситного сдвига от зерна к зерну (“step by step”), т.е. по эстафетному механизму, реализации которого в исследуемом материале способствуют внутренние напряжения, возникшие в ходе формирования СМК-структуры. Данный СМК-сплав был получен равноканальным угловым прессованием при угле между каналами 110° . При продавливании заготовки через каналы материал испытывает максимальные пластические сдвиги в направлении, делящем этот угол пополам, т.е. под углом примерно 55° к оси заготовки. Именно в этом направлении, под углом близким к 60° , растут и мезополосы мартенситного превращения. Известно также, что металлы и сплавы с СМК-структурой, сформированной при интенсивной пластической деформации, характеризуются высокими упругими напряжениями вблизи границ зерен из-за большого количества внесенных деформацией нескомпенсированных зернограничных дефектов [29, 30]. Все это ведет к существенному усложнению напряженно-деформированного состояния материала, при котором решающую

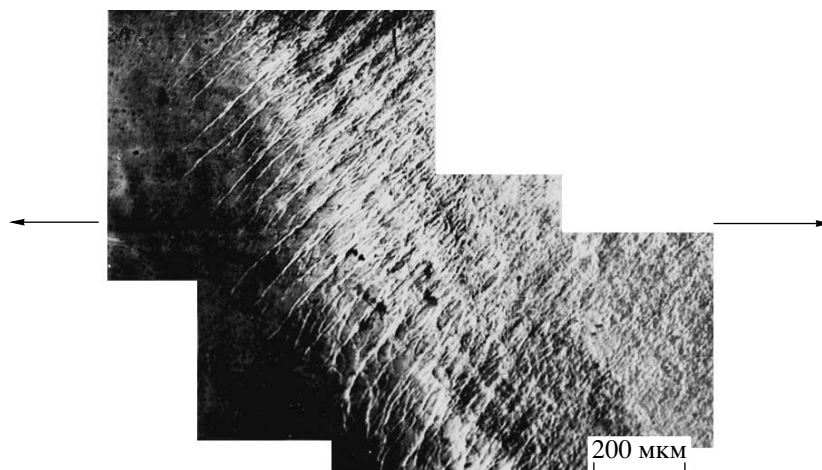


Рис. 4. Продвижение фронта мартенситного превращения по образцу на II стадии деформации СМК-сплава $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$. ($\dot{\epsilon} = 1 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$).

роль играет “интенсивность” напряжений. Величина последних пропорциональна касательному напряжению в октаэдрической площадке, т.е. максимальна под углом, близким к 60° с осью растяжения. Эти особенности напряженного состояния исследуемого субмикроструктурного сплава $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ могут способствовать реализации эстафетного механизма передачи механически индуцируемого мартенситного сдвига в строго определенных направлениях – направлениях роста мезополос локализации мартенситного превращения.

Оптические наблюдения *in situ* показали, что в конце первой стадии некоторые мезополосы достигают противоположной грани образца. С выходом мезополос на свободную поверхность происходит мгновенное зарождение большого числа новых мезополос мартенситного превращения от этой поверхности. Одновременно с развитием мартенситного превращения, локализованного в новых мезополосах, происходит допревращение в объемах материала между ранее сформированными мезополосами, о чем свидетельствует изменение рельефа. В результате возникает макрополоса локализованной мартенситной деформации типа полосы Людерса, пересекающая все поперечное сечение, как правило, у одного края образца. Край макрополосы, представляющий область с высоким градиентом деформации, составляет угол примерно 60° с осью растяжения образца и является фронтом мартенситного превращения.

На диаграмме растяжения в момент завершения образования макрополосы происходит небольшое понижение напряжения течения. При использовании “жесткой” испытательной машины, наличие “зуба” микротекучести на диаграмме растяжения свидетельствует о том, что в этот момент скорость деформации образца при массовом

образовании новых мезополос мартенсита превысила скорость перемещения захватов испытательной машины.

Стадия II на кривой растяжения связана с вовлечением в мартенситное превращение основной части образца путем перемещения фронта макрополосы мартенситного превращения вдоль оси образца с сохранением постоянного значения угла между ее фронтом и осью растяжения. Продвижению фронта макрополосы по образцу предшествуют непрерывно растущие мезополосы (рис. 4), достигающие 250 мкм в длину. Среднее расстояние между мезополосами перед фронтом составляет примерно 40–50 мкм. Завершение продвижения фронта мартенситного превращения через всю рабочую часть образца практически совпадает с окончанием II стадии накопления мартенситной деформации, т.е. с окончанием площадки псевдотекучести. Позади фронта мартенситного превращения на поверхности образца наблюдается контраст в виде “ряби” (рис. 4), связанный с наличием СМК-зерен, не претерпевших мартенситное превращение. Непосредственно за фронтом еще сохраняется и периодически чередующийся характер мезополос, которые предшествовали продвижению макрополосы.

Рентгеноструктурные исследования показали, что исходно аустенитный сплав по завершении площадки псевдотекучести находится в двухфазном состоянии: на рентгенограмме наряду с рефлексами $B19'$ -мартенсита наблюдаются примерно такой же интенсивности рефлексы $B2$ -фазы (ср. рис. 5, кривые 1 и 2).

На III стадии накопления мартенситной деформации поверхностный рельеф постепенно выравнивается и исчезает, что свидетельствует об уменьшении числа непретерпевших мартенситное превращение зерен и завершении механически-индуцированного мар-

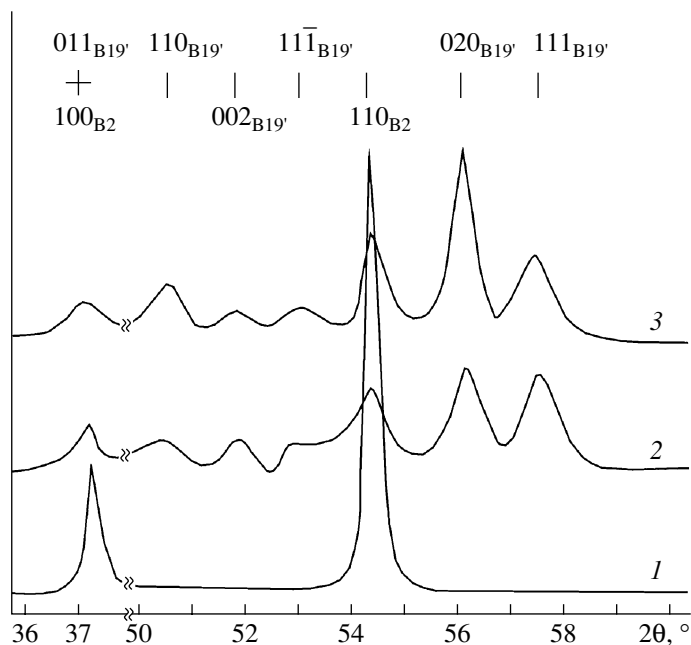


Рис. 5. Рентгенограммы СМК-сплава $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$, снятые в исходном состоянии (1), на середине II стадии деформации (2) и на середине III стадии деформации (3). Штрих-диаграмма расшифровывает индексы отражений.

тенситного превращения. При этом на рентгенограммах изменяются интенсивности рефлексов $B2$ -фазы и $B19'$ -мартенсита и их соотношение как следствие прогрессирующей текстуры мартенсита (рис. 5, кривая 3). Рефлексы $B2$ -фазы исчезают при завершении III стадии деформации на кривых растяжения практически в точке их излома.

Увеличение скорости деформации с $1 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ до $1 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ в общих чертах не повлияло на картину развития мартенситного превращения. Как и при скорости растяжения $1 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, на I стадии мартенситное превращение локализуется в мезополосах одного или двух направлений. По достижении этими мезополосами противоположной грани образца формируется макрополоса локализованного мартенситного превращения, перемещению которой предшествует локализация мартенситного превращения в виде мезополос.

На II стадии, как и при скорости растяжения $1 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, фронт этой макрополосы перемещается вдоль образца, пока в мартенситное превращение не будет вовлечена вся его рабочая часть. Однако в результате увеличения скорости деформации на порядок ($1 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ до $1 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$) изменился характер перемещения ее фронта с непрерывного на прерывистый. Каждая остановка фронта продолжается до тех пор, пока длина формирующихся перед ней мезополос мартенситного превращения не превысит $\sim 400 \text{ мкм}$, а среднее расстояние между ними не сократится с 60 мкм до 20 мкм . После этого фронт мартенситного превращения скачком продвигается на 400 мкм и вновь останавливается, пока длина мезополос не достигнет 400 мкм , а их количество, соответственно, не возрастет втрое (рис. 6а, б). Изменение характера перемещения фронта макрополосы, по-видимому, обусловлено выделением тепла в процессе мартенситного превращения. Скорость деформации $1 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ является достаточно низкой и тепло, выделяемое в зоне мартенситного превращения, успевает отводиться в окружающий объем материала, что

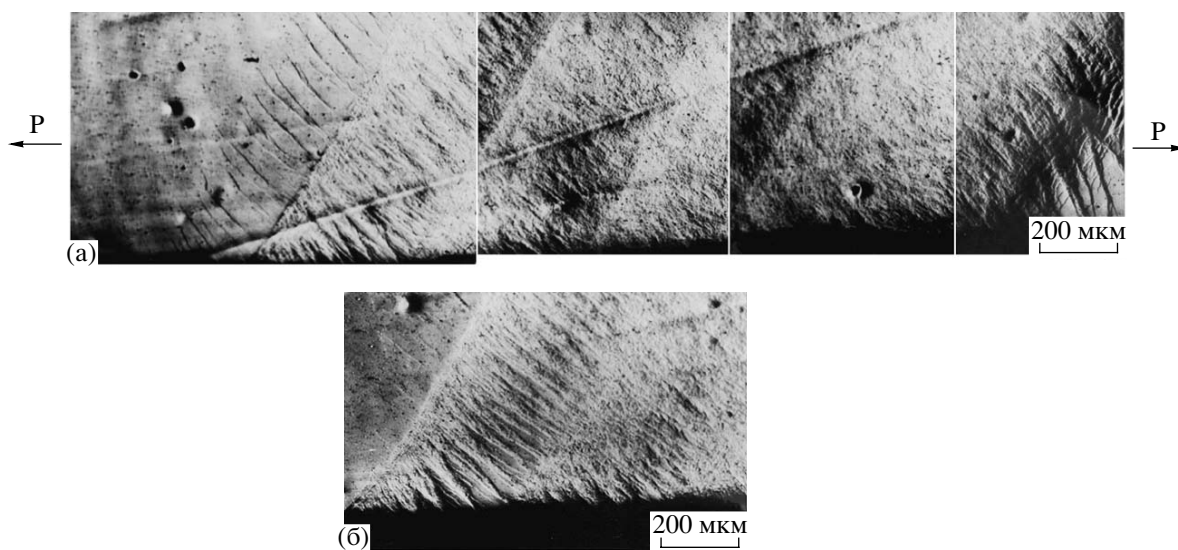


Рис. 6. Скачкообразное перемещение фронта мартенситного превращения по образцу на II стадии деформации СМК-сплава $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$:

а – фронт в момент ожидания очередного скачка; б – фронт сразу после скачка; $\dot{\epsilon} = 1 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$.

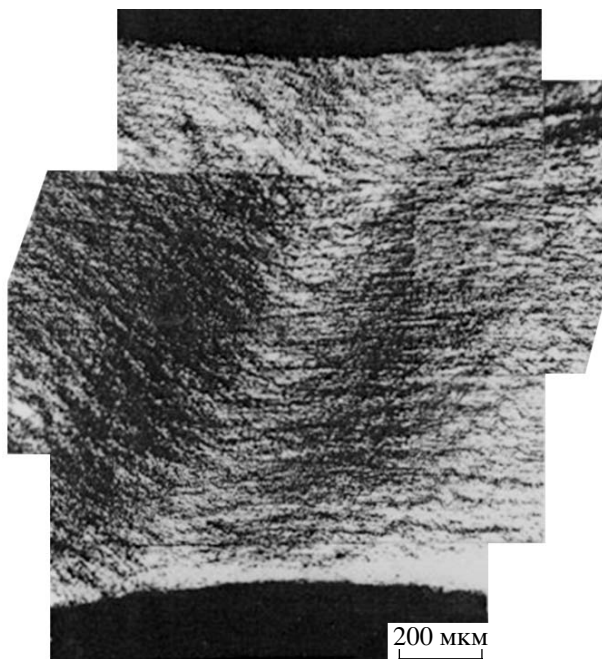


Рис. 7. Макрополоса локализованной пластической деформации в СМК-сплаве $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ в шейке перед разрушением.

позволяет избежать локального перегрева и остановки превращения в области фронта [31, 32].

После отжига КЗ-сплава $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ при $450^\circ C$, 1 ч характер локализации мартенситного превращения и накопления неупругой мартенситной деформации в процессе изотермического нагружения при $20^\circ C$ по данным оптической металлографии не изменился. Однако произошло небольшое понижение напряжений начала и завершения мартенситного превращения (напряжений начала II стадии и окончания III стадии неупругой мартенситной деформации). В то же время аналогичный отжиг СМК-сплава за счет некоторого огрубления зеренной структуры и возврата накопленных при РКУП микронапряжений привел к существенному изменению указанных выше характеристик при сохранении трехстадийного накопления неупругой мартенситной деформации и самой ее величины. Заметно уменьшился предел фазовой текучести σ_m начала механически индуцируемого мартенситного превращения, и он стал примерно таким же, как в исходном сплаве с КЗ-структурой. Хотя на II стадии неупругой деформации мартенситное превращение развивается путем непрерывного распространения фронта мартенситного превращения от одного захвата разрывного образца к другому, перед фронтом макрополосы локализация мартенситного превращения в виде мезополос не наблюдалась.

Металлографическое исследование поверхностного рельефа в образцах в ходе растяжения

при напряжениях выше предела дислокационной текучести σ_T показало, что в сплаве с СМК-структурой на всем протяжении V (линейной) стадии по всей рабочей части образца наблюдаются слабо контрастные плохо разрешаемые, параллельные и равномерно распределенные мезополосы локализованной пластической деформации. Они образуют, как правило, с осью растяжения угол, близкий к 60° . При этом сужение образца по всей его длине происходит одинаково в любой момент деформации в пределах V стадии. Переход к VI стадии сопровождается появлением на образце в области шейки мощной макрополосы локализованной пластической деформации (рис. 7). Макрополоса составляет с осью деформации угол, близкий к 60° . Разрушение образца происходит по данной макрополосе путем «соскальзывания» одной части образца относительно другой.

Металлографический анализ поверхности образцов после деформации при различных температурах показал, что в КЗ-состоянии хорошо выявляется зеренная структура. При этом после деформации при комнатной температуре среди всех зерен значительную часть составляют зерна, сильно вытянутые вдоль оси растяжения образца. Это типично для поликристаллических металлов и сплавов, если при растяжении пластическая деформация обеспечивается кристаллографическим внутриверным скольжением и двойникованием. С ростом температуры деформации зеренная структура приобретает более однородный характер. На поверхности образцов, деформированных при температурах $200\text{--}400^\circ C$, после охлаждения до $20^\circ C$ почти во всех зернах наблюдается также рельеф от отдельных пластин мартенсита одной или двух ориентаций. Такой рельеф полностью отсутствует на поверхности образцов, деформированных при температуре 500 и $600^\circ C$. На той части поверхности образца, которая не подвергалась пластической деформации, рельеф от пластины мартенсита не наблюдается. Эти данные свидетельствуют о том, что при температурах ($200\text{--}400^\circ C$) в процессе деформации возникают значительные далекодействующие напряжения, которые способны индуцировать частично мартенситное превращение при охлаждении деформированного образца до комнатной температуры. При температурах $500^\circ C$ и выше пластическая деформация происходит без накопления заметных далекодействующих напряжений. Так как $M_s = 15^\circ C$, то в этом случае при охлаждении образцов до комнатной температуры мартенситное превращение не происходит. Металлографические исследования поверхности образцов в КЗ-состоянии после деформации при разных температурах ($20\text{--}600^\circ C$) показали, что нанесенные перед деформацией риски не прерываются ни на одной из пересеченных ими границ зерен, то есть зернограницное проскальзывание в ходе деформации даже при

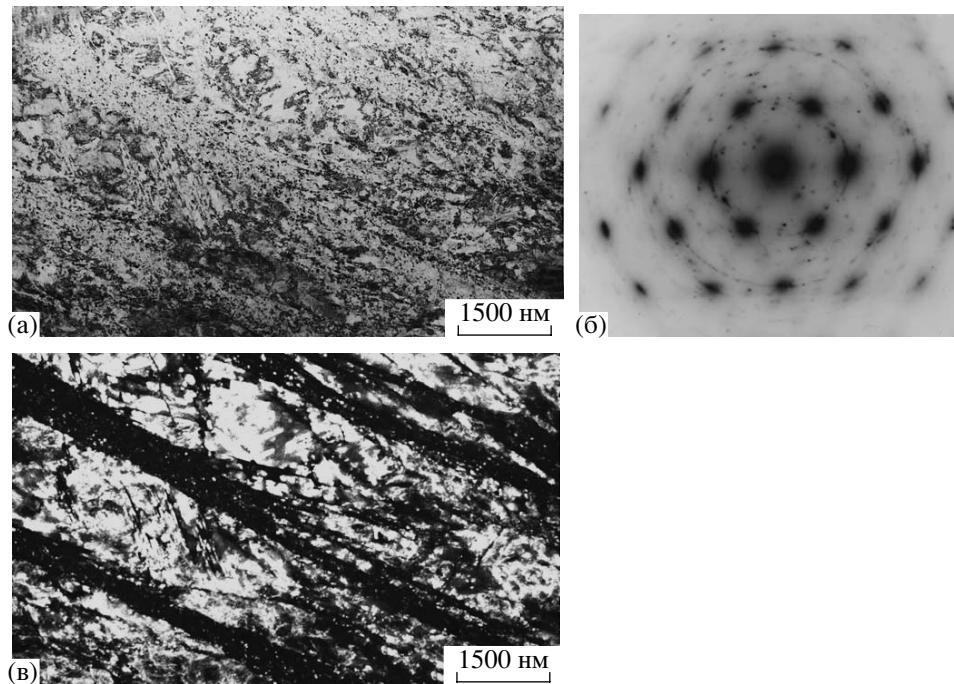


Рис. 8. Светло- (а) и темнопольное (в) электронно-микроскопические изображения и микродифракция (б) крупнозернистого сплава $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ после растяжения ($\epsilon = 20\%$).

температурах $0.5 T_{пл}$ отсутствует ($T_{пл}$ – температура плавления).

У образцов в СМК-состоянии после деформации при всех исследованных температурах (вплоть до $600^\circ C$) зеренная структура металлографически не визуализируется, а предварительно нанесенные риски остаются после деформации без изменения.

2. Эволюция микроструктуры в разрывных образцах сплава в процессе растяжения. Для выявления тонких структурных изменений и механизма пластической деформации при растяжении сплава $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ были проведены испытания стандартных цилиндрических образцов с рабочей базой $\varnothing 3 \times 15$ мм. Геометрические размеры данных образцов позволили исследовать их микроструктуру методом просвечивающей электронной микроскопии при разных степенях деформации в продольном и поперечном сечениях относительно оси растяжения. Отметим, что вид кривых “ σ – ϵ ” и значения прочностных и пластических характеристик стандартных и нестандартных образцов, исследованных в работе [1], в целом совпадают.

На рис. 8 представлена микроструктура образцов крупнозернистого сплава после завершения растяжения в области умеренной равномерной пластической деформации ($\epsilon \approx 20\%$). Как в продольном, так и в поперечном сечении разрывных образцов наблюдалась в основном полосовая деформационная субструктура В19'-мартенсита, преимущественно ориентированная вдоль одной или

нескольких систем скольжения (рис. 8а, б). Анализ светло- и темнопольных изображений выявил в полосах наличие тонких нанодвойников, как правило, ориентированных под близким углом к направлению следа деформационных полос (рис. 8в). Плотность однородно распределенных дислокаций в полосах деформации велика и отдельные дислокации не разрешаются. При этом на микроэлектронограммах рефлексы в основном образуют текстурные группы в определенных положениях, но имеются и рефлексы, расположенные по окружностям колец (рис. 8б), свидетельствуя о большом количестве уже наноразмерных фрагментов структуры с большеугловыми разориентациями вдоль и поперек полос деформации в данном случае на площади, ограниченной селектроной диафрагмой, диаметром 1.0 мкм. На электронограмме наблюдаются также рефлексы типа 001 и 010, указывающие на наличие кристаллов, двойниково ориентированных друг относительно друга по кристаллографически эквивалентным вариантам В19'-мартенсита.

Увеличение степени равномерной пластической деформации вдвое ($\epsilon \approx 40\%$) не приводит к качественным изменениям деформационной субструктуры: в разрывных образцах по-прежнему наблюдается преимущественно полосовая морфология, ориентированная в различных зернах вдоль одной или нескольких систем скольжения (рис. 9а, в). На границе зерен однонаправленность полос деформации нарушается (рис. 9б). Внутри

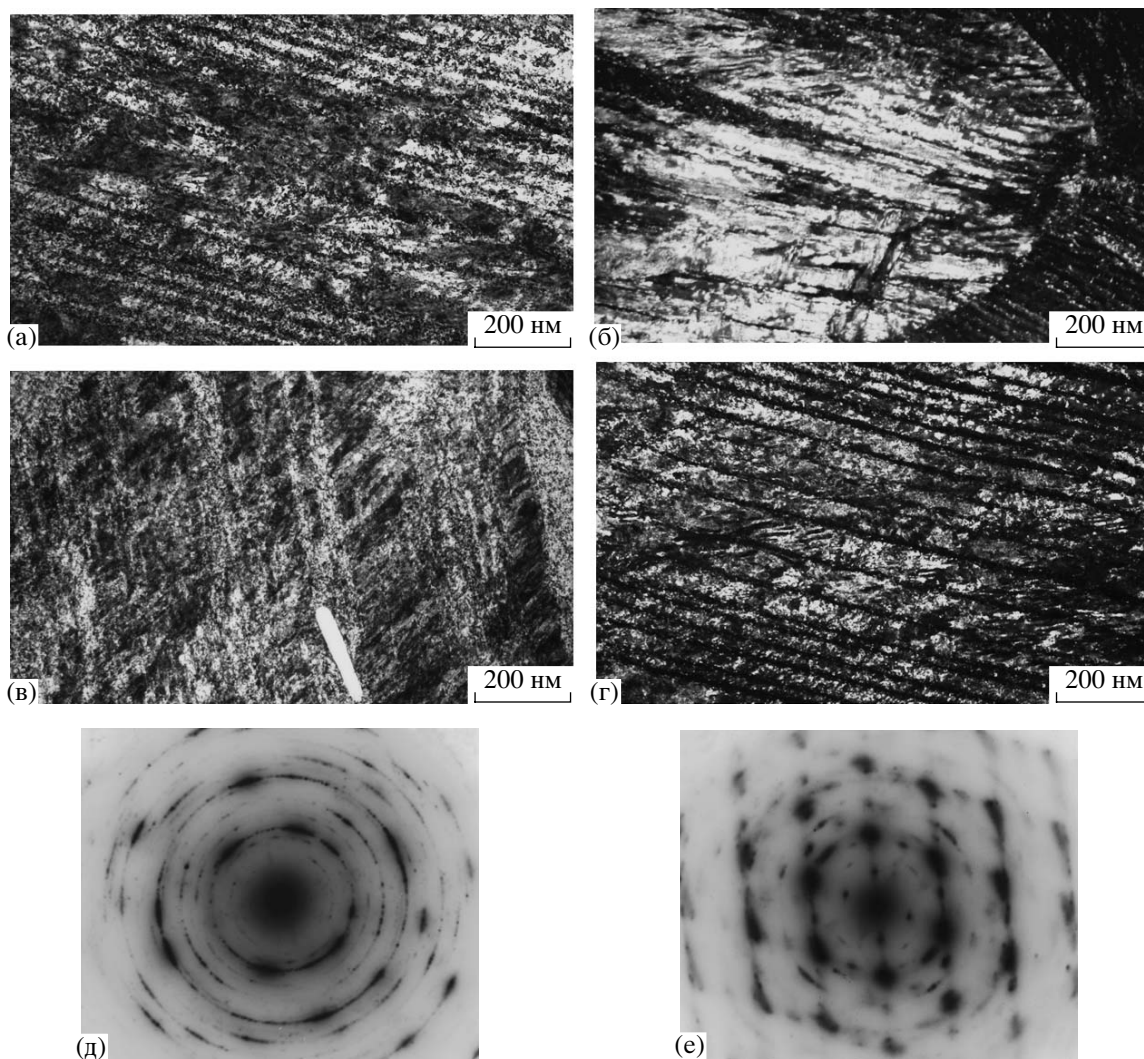


Рис. 9. Светло- (а–в) и темнопольное (г) электронно-микроскопические изображения и микродифракции (д, е) крупнозернистого сплава $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ после растяжения ($\epsilon = 40\%$).

полос, судя по деформационному контрасту, плотность дислокаций настолько велика, что не возможно визуализировать не только отдельные дислокации, но и многочисленные двойники. Их удается наблюдать лишь при определенном наклоне образцов в гониометре на светлопольных (рис. 9б) и в соответствующих дифракционных условиях на темнопольных снимках (рис. 9г). Однако толщина полос деформации стала существенно (в 20 раз и более) меньше. Кроме того, типичная микроэлектронограмма от площади, ограниченной селективной диафрагмой, диаметром 1.0 мкм, представленная на рис. 9д, теперь отчетливо демонстрирует равномерное распределение большинства рефлексов $B19'$ -мартенсита по окружностям колец, что обусловлено преобладанием преимущественно большеугловых разориентаций зеренно-субзеренной структуры в данных ультрадисперсных полосах деформации. При

использовании селективной диафрагмы наименьшего диаметра (при диаметре ее изображения 0.3 мкм) было установлено, что тонкие нанодвойники в $B19'$ -мартенсите являются деформационными двойниками типа $(001)_{B19'}$ (что обуславливает появление на микроэлектронограммах соответствующих рефлексов и проходящих через них острых тяжей), а полосы деформации также находятся в основном в двойниковой ориентации (см. рис. 9е).

На рис. 10 представлены светло- и темнопольные изображения и соответствующая микроэлектронограмма мартенситной структуры крупнозернистого сплава, сформировавшейся в шейке разрывного образца ($\epsilon \approx 70\%$). Видно, что в результате значительной пластической деформации в сплаве произошло, во-первых, существенное измельчение исходных зерен (более чем в 100 раз) и, во-вторых, образовалась внутренне тонкодвойникованная и высо-

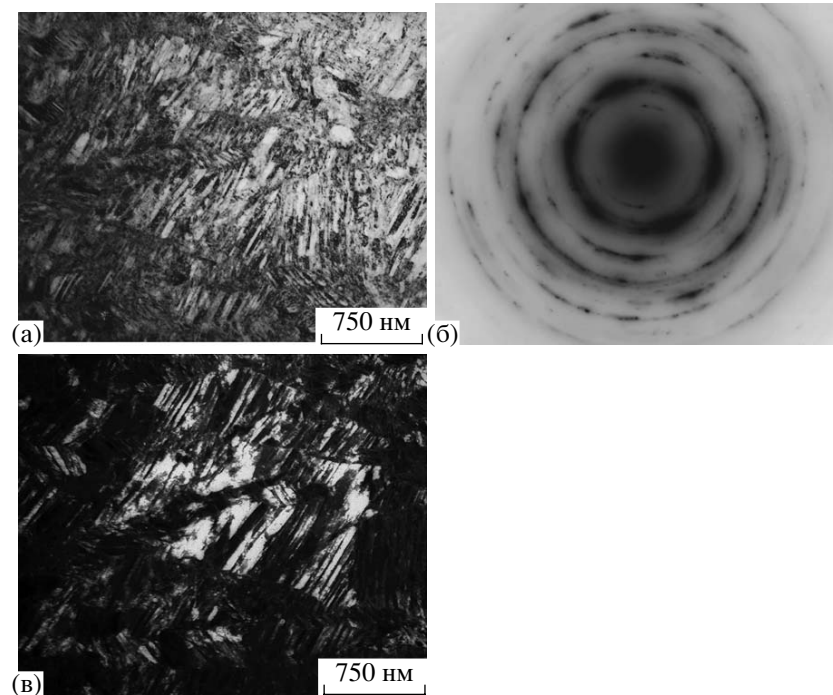


Рис. 10. Светло- (а) и темнопольное (в) электронно-микроскопические изображения и соответствующая микродифракция (б) КЗ-сплава $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ после растяжения в шейке.

кодефектная зеренно-субзеренная СМК-структура $B19'$ -мартенсита. Сплав в области шейки даже при минимально возможной селекторной диафрагме вследствие очень сильного деформационного наклепа, высокой дисперсности нанозерен и их дефектности характеризуется кольцевым распределением рефлексов на электронограммах (рис. 10б). Но при этом двойники в соседних зернах отличает однонаправленность морфологии, и соответственно, кристаллографической системы двойнивающего сдвига.

Аналогичные исследования были выполнены и на разрывных образцах СМК-сплава, подвергнутого РКУП. На рис. 11 и 12 приведены типичные микроструктуры образца в поперечном и продольном сечениях после деформации $\epsilon \approx 40\%$. Следует отметить, что по сравнению с исходным СМК-состоянием (при размере зерен 0.2–0.3 мкм) в сплаве также произошло некоторое измельчение отдельных элементов зеренно-субзеренной структуры $B19'$ -мартенсита, и в ней сформировалась дислокационная субструктура более высокой плотности. Дислокации однородно заполняют все зерна. В ряде случаев наблюдаются тонкие двойники. Наконец, типичные результаты электронно-микроскопического исследования разрывного образца СМК-сплава в области шейки представляет рис. 13. Для него характерны наноструктурное состояние $B19'$ -мартенсита и высокая плотность деформационных двойников, ориентированных в основном вдоль оси растяжения. Можно также

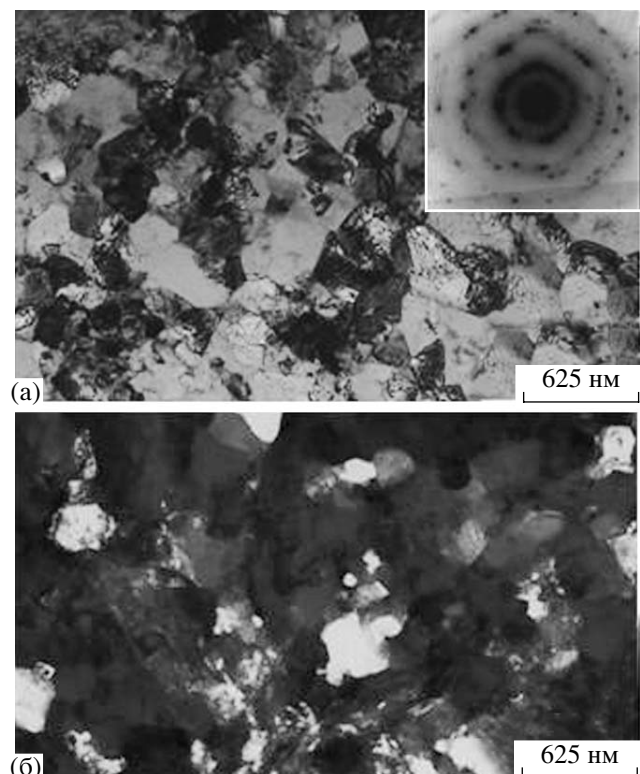


Рис. 11. Светло- (а) и темнопольное (б) электронно-микроскопические изображения и соответствующая микродифракция сплава $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ после РКУП и равномерного растяжения ($\epsilon \sim 40\%$) в поперечном сечении.

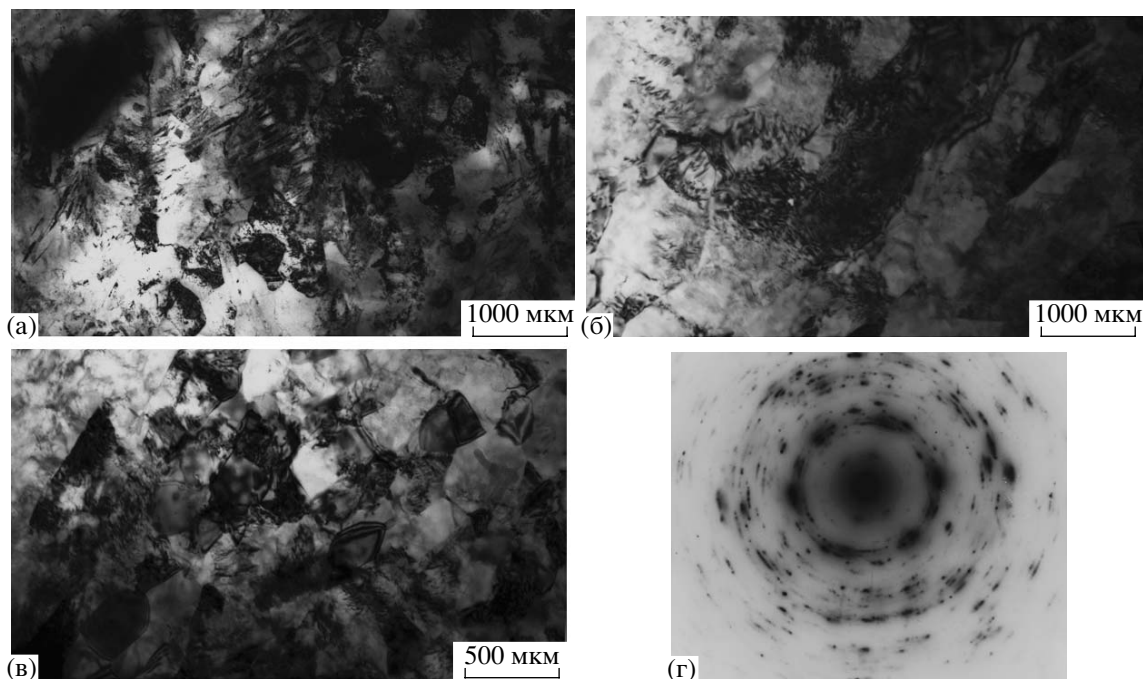


Рис. 12. Электронно-микроскопические изображения (а, б, в) и соответствующая микродифракция (г) сплава $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ после РКУП и равномерного растяжения (~40%) в продольном сечении.

отметить, что микроструктура после столь значительной пластической деформации сплава в исходных КЗ- и СМК-состояниях оказалась качественно аналогичной: произошло сильное измельчение структуры прежде всего крупнозернистого сплава, особенно в области шейки, и это, по-видимому, объясняет равенство пределов прочности сплава в КЗ- и СМК-состояниях.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С самого начала изотермического нагружения для поликристаллических сплавов, в том числе способных испытывать термоупругое мартенситное превращение, характерна неоднородность напряженно-деформированного состояния [33, 34]. Образование неаккомодированных кристаллов мартенсита под действием внешней нагрузки в благоприятно ориентированных зернах приводит к “легкой” неупругой деформации последних и образованию локальных зон повышенной деформации. При наличии в сплаве таких зон происходит естественное перераспределение напряжений. В зерне с состоявшимся мартенситным превращением действующие напряжения уменьшаются, а в соседних зернах увеличиваются, т.е. возникают концентраторы внутренних напряжений. В сочетании с внешними приложенными напряжениями они могут вновь индуцировать мартенситное превращение в соседних зернах как релаксационно-аккомодационный деформационный механизм. Это вновь приводит к перераспределению напря-

жений и возникновению концентраторов напряжений на краю зоны, в которой прошло мартенситное превращение. Для СМК-структуры, наряду с малым размером зерен, очевидно, характерны более высокие внутренние напряжения, поэтому мартенситное превращение протекает в них несколько иначе, чем в крупнозернистом сплаве: в основном путем роста мезополос с последующим движением фронта превращения при больших пороговых напряжениях σ_m . Тем не менее, при нагружении образцов как с крупнозернистой, так и субмикроструктурными структурами, в них в конце I и на II стадиях деформации реализуется эстафетный механизм вовлечения соседних зерен в процесс мартенситного превращения.

Поскольку метастабильные сплавы на основе никелида титана имеют чрезвычайно низкие модули упругости [9, 14, 15], кристаллографически ориентированное мартенситное превращение в них под действием внешней нагрузки начинается при весьма низких критических напряжениях. Оно продолжается при растяжении в течение всей “легкой” II стадии неупругой деформации, определяя ее протяженность, и полностью заканчивается к концу III стадии, когда возрастающие приложенные внешние напряжения оказываются достаточными не только для завершения данного процесса в самых “трудных” по кристаллографической ориентации зернах остаточного аустенита, но и для полного раздвоения мартенситных кристаллов [14]. Этим объясняются высо-

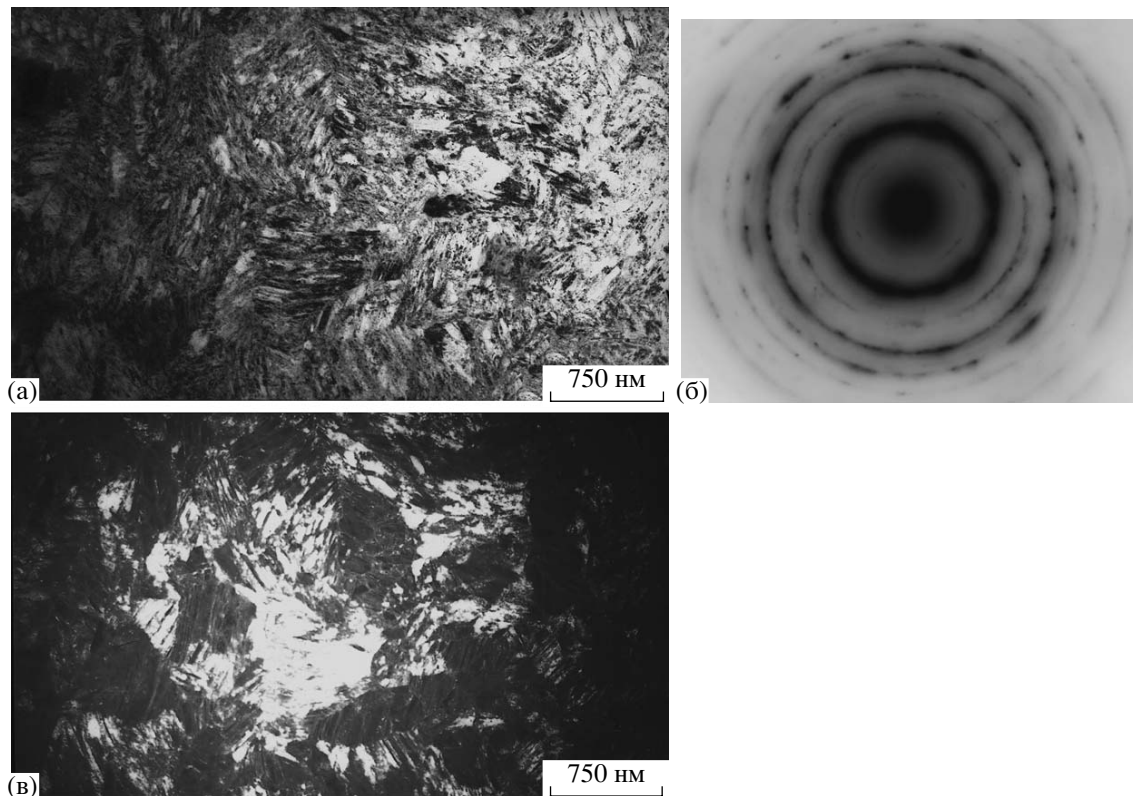


Рис. 13. Светло- (а) и темнопольное (в) электронно-микроскопические изображения и дифракция (б) сплава $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ после РКУП и растяжения до разрушения (шейка) в поперечном сечении.

кие значения коэффициентов деформационного упрочнения K_{III} на III стадии деформации сплава в КЗ- и, особенно, в СМК-состояниях. При дальнейшем нагружении, на IV стадии сплав в состоянии $B19'$ -мартенсита упруго деформируется вплоть до достижения предела его дислокационной текучести σ_T . Естественно, что в полностью мартенситном состоянии СМК-сплав обладает существенно более высоким, чем КЗ-сплав, пределом начала собственно пластического течения (см. табл. 2, 3 в [1]).

Электронно-микроскопические исследования показали, что на V стадии равномерной деформации в мартенситной структуре крупнозернистого сплава происходит преимущественно планарное скольжение дислокаций, переходящее в активно прогрессирующее формирование развитой полосовой субструктуры с высокой плотностью однородно распределенных дислокаций и механических двойников. Понятно, что данный механизм пластической деформации, с одной стороны, обеспечивает высокое деформационное упрочнение, эффективно препятствующее ее макролокализации и образованию шейки. При этом вплоть до образования шейки в сплаве осуществляется также сильная фрагментация, и в результате формируется зеренно-субзеренное двойникованное наноструктурное состояние со значительной разори-

ентацией зерен относительно друг друга. Накопление однородно распределенных дислокаций высокой плотности в кристаллах $B19'$ -мартенсита и их дополнительное механическое нанодвойникование наряду с некоторым дальнейшим измельчением зеренной структуры на V стадии имеет место и в СМК-сплаве.

Очевидно, что механическое нанодвойникование, как и последующая фрагментация с прогрессирующими разориентациями и измельчением, являются, с другой стороны, механизмами релаксационно-адаптационного типа, просто необходимыми для компенсации прогрессирующей несовместности пластической деформации и возникающих при столь больших степенях деформации локальных концентраторов напряжений, в том числе и в стыках соседних зерен.

Мы полагаем, что основной причиной такого необычного деформационного поведения сплавов никелида титана в КЗ- и СМК-состояниях так же, как и на II “легкой” стадии фазовой псевдотекучести, являются низкие модули упругости как в аустенитном, так и в мартенситном состоянии [9, 14, 15]. Они определяют, во-первых, возможность накопления под нагрузкой существенно большей плотности дефектов кристаллической структуры $B19'$ -мартенсита. А, во-вторых, именно они предпо-

лагают наблюдаемые релаксационные механизмы, в частности путем механического нанодвойникования, развития полосовой субструктуры, ее последующей фрагментации и образования наноструктурного состояния в сплавах в условиях реализуемых больших степеней деформации на ее равномерной V стадии. Как следствие, баланс механизмов мощного деформационного упрочнения и эффективной релаксации напряжений сохраняется в макрообъемах сплава вплоть до весьма больших величин напряжений и деформаций, а макролокализация пластической деформации и разрушение наступают значительно позже, при еще больших нагрузках.

Как только в результате повышения температуры изотермического нагружения механически индуцированное мартенситное превращение в сплавах перестает осуществляться, их деформация происходит с сохранением аустенитного состояния обычными дислокационными механизмами. Как уже отмечалось [1], это обстоятельство приводит к радикальному изменению механического поведения изучаемого сплава, вырождению стадийности деформации и изменению прочностных и пластических характеристик. В частности, существенно меньшие значения имеет предел прочности σ_b (при 200°C в 1.5 раза меньше), а стадия деформационного упрочнения быстро сменяется процессом макролокализации и образования шейки и, как следствие, относительное удлинение падает вдвое (см. табл. 3 [1]).

Таким образом, можно заключить, что высокие значения деформационных и прочностных характеристик исследованного метастабильного сплава на основе никелида титана обусловлены низкими значениями модулей упругости мартенситной фазы B19' и ее особым деформационным поведением: однородным накоплением дислокаций и механическим нанодвойникованием, формирующими протяженные полосовые субструктуры пластической деформации в условиях действующей нагрузки. Такое механическое поведение может быть интерпретировано как новая разновидность известного ПНД-эффекта (пластичность, наведенная двойникованием) [10], реализующегося в материалах с пластичным мартенситом, способным при этом к механическому двойникованию и деформационному упрочнению. Его основная особенность и, соответственно, новизна заключается в том, что эффект осуществляется за счет двойникования в метастабильно устойчивом мартенсите, а не в аустените, как в известном случае ПНД-эффекта в ГЦК-сталях и сплавах железа (см., напр., [10]). Важно также отметить, что выбранный нами для исследования сплав является высокочистым по примесям углерода и кислорода и содержит на порядок меньшее, чем обычно, количество карбидов TiC и интерметал-

лидов $Ti_4Ni_2O_x$, всегда присутствующих в данных сплавах и существенно их охрупчивающих [1–15].

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований, представленных в настоящей работе и в [1], можно сделать следующие выводы:

1. Метастабильные аустенитные сплавы на основе никелида титана, способные испытывать термоупругие мартенситные превращения и проявляющие обусловленные ими уникальные эффекты памяти формы и сверхупругости, обладают также необычно высокими прочностными и пластическими свойствами.

2. Особое механическое поведение данных сплавов, ответственное за их аномально высокие пластичность и деформационное упрочнение, физически обусловлено их низкими модулями упругости, не только в предмартенситном состоянии B2-аустенита, но и в состоянии B19'-мартенсита, и специфическими механизмами пластической деформации последнего за порогом предела текучести: однородным планарным дислокационным скольжением с постепенным формированием развитой полосовой субструктуры с высокой плотностью равномерно распределенных дислокаций, нанозерен и механических нанодвойников. Данный комбинированный механизм пластической деформации одновременно обеспечивает высокое, однородное по объему сплава деформационное упрочнение и эффективную релаксацию пиковых напряжений, что препятствует в течение длительного по степени деформации периода переходу к процессу преждевременной локализации деформации и разрушению.

3. Важным самостоятельным процессом упрочнения и релаксации напряжений является деформационно-индуцированное измельчение микроструктуры B19'-мартенсита на стадии развитой пластической деформации, вплоть до образования в нем наноструктурного состояния.

4. Наилучший комплекс механических свойств, включая эффекты памяти и сверхупругости, демонстрируют сплавы в исходном наноструктурном субмикроструктурном состоянии.

Работа выполнена при частичной поддержке проектами РФФИ № 05-02-16728, № 5-08-33381, № 07-03-96062, МНТЦ № 3208, комплексными интеграционными проектами СО РАН – УрО РАН, государственными контрактами № 02.513.11.3053 и 02.513.11.3197.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пушин В.Г., Лотков А.И., Колобов Ю.Р. и др. О природе аномально высокой пластичности высокопрочных сплавов никелида титана с эффектами памяти формы I // ФММ. 2008. Т. 106. № 5.

2. Shape Memory Effects in Alloys // Ed. J. Perkins. N.Y., London: Plenum Press, 1975. 480 с.
3. Корнилов И.И., Белоусов О.К., Качур Е.В. Никелид титана и другие сплавы с эффектом “памяти”. М.: Наука, 1977. 179 с.
4. Тихонов А.С., Герасимов А.П., Прохорова И.И. Применение эффекта памяти формы в современном машиностроении. М.: Машиностроение, 1981. 81 с.
5. Лихачев В.А., Кузьмин С.Л., Каменцева З.П. Эффект памяти формы. Ленинград: ЛГУ, 1987. 216 с.
6. Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю. и др. Сплавы с эффектом памяти формы / Пер с яп. М.: Металлургия, 1990. 224 с.
7. Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана: структура и свойства. М.: Наука, 1992. 161 с.
8. Ильин А.А. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах. М.: Наука, 1994. 304 с.
9. Материалы с эффектом памяти формы / Под ред. В. Лихачева. В 4-х томах. СПб.: НИИХ СПбГУ, 1997, 1998.
10. Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н. Предпереходные явления и мартенситные превращения. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 368 с.
11. Shape Memory Materials / Ed. Otsuka K. and Wayman C.V. Cambridge: Cambridge University Press, 1998. 248 p.
12. Журавлев В.Н., Пушин В.Г. Сплавы с термомеханической памятью и их применение в медицине. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. 148 с.
13. Shape Memory Alloys: Fundamentals, Modeling and Application / Ed. Brailovski V., Prokoshkin S., Terriault P. and Trochu F. Montreal: Ecole de technologie superieure (ETS), Universite du Quebec, CANADA, 2003. 851 p.
14. 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: УрО РАН, 2006. 440 с.
15. Pushin V.G. Alloys with a thermomechanical memory: structure, properties and application // Phys. Met. Metallography. 2000. V. 90. Suppl. 1. P. S68–S95.
16. Prokoshkin S.D., Pushin V.G., Rykлина E.P., Khmelevskaya I.Yu. Application of titanium nickelide-based alloys in medicine // Phys. Met. Metallography. 2004. V. 97. Suppl 1. P. S56–S96.
17. Otsuka K., Ren X. Physical metallurgy of Ti-Ni – based shape memory alloys // Progress in Materials Science. 2005. V. 50. P. 511–678.
18. Brailovski V., Khmelevskaya 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.
19. 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.
20. 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.
21. 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.
22. 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.
23. Pushin V.G. Structures, properties, and application of nanostructured shape memory TiNi-based alloys // Nanomaterials by severe plastic deformation / Ed. by Zehetbauer M., Valiev R. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co, KgaA, 2004. P. 822–828.
24. 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. Часть 2. С. 26–29.
25. 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. Часть 1. С. 127–130.
26. 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.
27. 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.
28. 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 // Materials Transactions. 2006. V. 47. № 03. P. 694–697.
29. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000. 272 с.
30. Колобов Ю.Р., Валиев Р.З., Грабовецкая Г.П. и др. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. Новосибирск: Наука, 2004. 232 с.
31. Saw J.A., Kyriakides S. On the nucleation and propagation of phase transformation fronts in a NiTi alloy // Acta Mater. 1997. V. 45. № 2. P. 683–700.
32. Дударев Е.Ф., Бакач Г.П., Колобов Ю.Р. и др. Взаимосвязь между деформационным поведением и локализацией мартенситного превращения на мезо- и макромасштабном уровнях при изотермиче-

- ском нагружении никелида титана в крупнозернистом и субмикроструктурном состояниях // Физическая мезомеханика. 2006. Т. 9. № 3. С. 71–80.
33. Дударев Е.Ф., Токарев В.Н., Лотков А.И. и др. Влияние негидростатических напряжений на развитие мартенситных превращений и неупругой деформации на разных масштабных уровнях в поликристаллических интерметаллидах Ti(Ni-Cu-Fe) // Изв. вузов. Физика. 1998. № 1. С. 35–46.
34. Дударев Е.Ф. Микропластическая деформация и предел текучести поликристаллов. Томск: Изд-во Томского ун-та, 1988. 256 с.