

05;12

Бароупругие эффекты памяти формы в сплавах никелида титана, подвергнутых пластической деформации под высоким давлением

© В.Г. Пушин,¹ Н.Н. Куранова,¹ Н.И. Коуров,¹ Р.З. Валиев,²
Э.З. Валиев,¹ В.В. Макаров,¹ А.В. Пушин,¹ А.Н. Уксусников¹

¹ Институт физики металлов УрО РАН,
620990 Екатеринбург, Россия

² Уфимский государственный авиационный технический университет,
Уфа, Россия
e-mail: pushin@imp.uran.ru

(Поступило в Редакцию 19 октября 2011 г.)

Методами электронной микроскопии, нейтронографии, рентгеноструктурного анализа исследовано влияние высокого давления и пластической деформации кручением в камере Бриджмена на структуру и фазовые превращения в сплавах на основе никелида титана с эффектом памяти формы. Измерены физические свойства сплавов. Обнаружено, что под действием высокого давления в метастабильных аустенитных сплавах никелида титана как в обычном поликристаллическом, так и в нанокристаллическом состояниях могут осуществляться бароупругие эффекты, связанные с высокообратимым мартенситным превращением $B2 \leftrightarrow B19'$.

Введение

Атомноупорядоченные сплавы на основе никелида титана, испытывающие термоупругие мартенситные превращения при изменении температуры, давления или в процессе деформации, обладают уникальными и практически привлекательными функционально-механическими свойствами [1–9]. К ним прежде всего следует отнести эффекты одно- и многократно реализуемой памяти формы, пластичности или псевдоупругости превращения, собственно деформационной сверхпластичности, аномально высокого демпфирования. Ранее нами было показано, что в данных сплавах могут быть реализованы и различные высокопрочные наноструктурные состояния, в том числе используя методы сверхбыстрой закалки и мегапластической деформации [8–15].

Известно, что в соответствии с уравнением Клапейрона–Клаузиуса всестороннее давление будет способствовать или препятствовать реализации фазовых структурных превращений в зависимости от знака величины объемного эффекта превращения $\Delta V/V = (V_M - V_A)/V_A$ [1–5]. Практически во всех сплавах, испытывающих термоупругие мартенситные превращения (кроме сплавов на основе железа), величина объемного эффекта $\Delta V/V$ имеет отрицательный знак [1], и поэтому всестороннее давление индуцирует термоупругое мартенситное превращение и повышает их критические температуры. Деформация по иным схемам (одноосное сжатие, растяжение, волочение, прокатка, изгиб, кручение) практически всегда инициирует мартенситное превращение и это является его неотъемлемым признаком [3–5]. Ранее [3] в сплавах никелида титана были обнаружены явление баромеханической пластичности превращения (при прямом мартенситном пре-

вращении) и баромеханический эффект памяти формы (при обратном мартенситном превращении) при малых и умеренных величинах давления (0.1–240 МПа).

Настоящая работа посвящена исследованию в камере Бриджмена влияния высокого давления и последующей пластической деформации кручением на особенности фазовых и структурных превращений в бинарных сплавах никелида титана и на их физико-механические свойства.

1. Материал и методика экспериментов

В качестве объектов исследования были выбраны сплавы на основе никелида титана $Ti_{49.5}Ni_{50.5}$ и $Ti_{50.5}Ni_{49.5}$. Сплавы изготавливали из высокочистых компонентов (йодидного титана чистотой 99.8% и никеля 99.99%) электродуговой плавкой в атмосфере очищенного гелия и затем многократными переплавами с последующим длительным отжигом в аргоне при температуре 1073 К для гомогенизации. Образцы получали из цилиндрических заготовок, закаленных от 1073 К в воде, в виде дисков радиусом $r = 5$ mm и толщиной 0.3 и 1.1 mm. Их подвергали деформации под высоким давлением (в пределах от 3 до 8 GPa) по схеме одноосного сжатия (без кручения), а затем кручению под данным давлением (КВД) на 0.25, 0.5, 1 и 5 оборотов путем вращения одной из наковален в камере Бриджмена. Скорость ее вращения составляла 1 оборот в минуту. За счет сил трения в образцах, зажатых наковальнями с двух сторон, при комнатной температуре под действием высокого приложенного давления обеспечивалась мегапластическая сдвиговая деформация. Ее значение в зависимости от числа оборотов (n), исходной (t_{st}) и конечной (t_{fin})

Таблица 1. Величина истинной деформации кручением в зависимости от числа оборотов ($r = 5 \text{ mm}$)

Исходная толщина t_{res} , mm	Число оборотов			
	0.25	0.5	1	5
1.1	2.1	0.8	3.5	5.1
0.3	3.4	4.1	4.8	6.4

Таблица 2. Химический и фазовый составы сплавов при комнатной температуре (RT) и температуры начала и конца прямого (M_s , M_f) и обратного (A_s , A_f) мартенситного превращения $B2 \leftrightarrow B19'$ в исходном поликристаллическом состоянии после гомогенизации и закалки от 1073 К в воде

Обозначение сплава	Химический состав, at/%		Температуры мартенситного превращения, К				Фазовый состав при RT
	Ti	Ni	M_s	M_f	A_s	A_f	
Ti _{50.5} Ni _{49.5}	50.5	49.5	348	323	358	378	B19'
Ti _{49.5} Ni _{50.5}	49.5	50.5	278	248	288	308	B2

толщин образцов определяли в соответствии с известным выражением [15] $e = \ln(2\pi r/t) + \ln(t_{\text{st}}/t_{\text{fin}})$ (табл. 1).

Исследования структуры и фазовых превращений выполняли методами рентгеновского фазового и структурного анализа (в монохроматизированном излучении $\text{CuK}\alpha$ и $\text{CoK}\alpha$), нейтронографии и электронной микроскопии, трансмиссионной (ТЭМ) и сканирующей (СЭМ). Электронно-микроскопические исследования проводили на микроскопах *Tecnai G² 30*, *JEM 200 CX*, *Quanta 200 Pegasus* в Отделе электронной микроскопии ИФМ УрО РАН — Центре коллективного пользования УрО РАН, нейтронографические измерения — на дифрактометре монохроматических нейтронов ($\lambda = 0.1805 \text{ nm}$), установленном на экспериментальном канале реактора ИВВ-2М (г. Заречный Свердловской обл.). Данные методы позволяют надежно идентифицировать фазовый и химический составы, атомную, нано- и микроскопическую структуры исходной аустенитной и мартенситных фаз, с высокой точностью определять параметры атомно-кристаллической решетки, их эволюцию в процессе изменения температуры, а также получать сведения о нано- и микроморфологии и тонкой внутренней структуре зерен-кристаллитов и мартенситных кристаллов. Средний размер зерен определяли по электромикроскопическим изображениям при усреднении измерений более чем 300 зерен. Также в широком интервале температур были проведены необходимые аттестационные измерения электросопротивления, магнитной восприимчивости и механических свойств. Химический и фазовый составы исследованных сплавов и критические температуры мартенситного превращения приведены в табл. 2.

2. Результаты исследований

1. Влияние высокого давления. Результаты нейтронографических исследований закаленных сплавов в исходном аустенитном и мартенситном состояниях приведены на рис. 1. Сплав Ti_{49.5}Ni_{50.5} при комнатной температуре находится в аустенитном состоянии (рис. 1, *a*). Параметр его кристаллической решетки $B2$ (a) и степень дальнего атомного порядка (η) оказались равны $a = 0.30125 \text{ nm}$; $\eta = 1.00 \pm 0.05$. Сплав Ti_{50.5}Ni_{49.5} при комнатной температуре, напротив, находится в состоянии $B19'$ -мартенсита, что однозначно следует из расшифровки нейтронограммы, приведенной на рис. 1, *b*, и позволяет определить его параметры: $a = 0.2903$, $b = 0.4112$, $c = 0.4636 \text{ nm}$, $\beta = 97.25^\circ$.

Сжатие под высоким давлением в камере Бриджмена приводит к уменьшению толщины исследуемых образцов и, как было установлено, остаточная деформация сжатия ϵ после снятия нагрузки составила 8–10%. Известно, что под действием сжимающей нагрузки в метастабильных аустенитных сплавах на основе никелида титана, как и при других схемах нагружения, происходит мартенситный переход $B2 \rightarrow B19'$, протекание которого сопровождается деформацией превращения ϵ , псевдоупругой или пластической [1–9]. Показано, что величина деформации превращения для одного сплава и типа мартенситного перехода зависит от величины усилия, схемы напряженного состояния (растяжения, сжатия, кручения и т.д.) и ориентации монокристаллов. Для поликристаллов исследуемых сплавов при сжатии она составляет 5% [7].

Кроме того, следует отметить, что при величине предела прочности исходных сплавов σ_B не более 1 GPa обеспечиваемое в наших экспериментах в камере Бриджмена высокое давление превышает σ_B почти на порядок, а деформационный предел текучести σ_T — еще примерно вдвое. Это вызывает уже только за счет сильного сжатия приложенным давлением заметную пластическую деформацию сплавов, находящихся как в мартенситном, так и в аустенитном состоянии. С учетом мартенситной неупругости реальную степень деформации сжатия ϵ метастабильных сплавов можно оценить как сумму $\epsilon = \epsilon_{\text{res}} + \epsilon_{\text{rev}}$. Так как обратимая деформация превращения при сжатии (ϵ_{rev}) не превышает 5%, степень сжатия ϵ при остаточной деформации $\epsilon_{\text{res}} \approx 8–10\%$ будет составлять до 15%.

Рис. 2, *a, b* иллюстрирует фрагменты рентгеновских дифрактограмм сплавов Ti_{50.5}Ni_{49.5} и Ti_{49.5}Ni_{50.5} в закаленном состоянии с исходной толщиной 0.3 mm (1) после приложения давления 6 GPa (2), после КВД на 0.25 (3), 1 (4) и 5 (5) оборотов. Сплав Ti_{49.5}Ni_{50.5} в исходном состоянии является полностью аустенитным (рис. 2, *b*, кривая 1). Как и следовало ожидать, под влиянием высокого давления в нем происходит мартенситное превращение $B2 \rightarrow B19'$ и после разгрузки в сплаве преобладает мартенситная $B19'$ -фаза (рис. 2, *b*, кривая 2). В сплаве Ti_{49.5}Ni_{50.5}, который

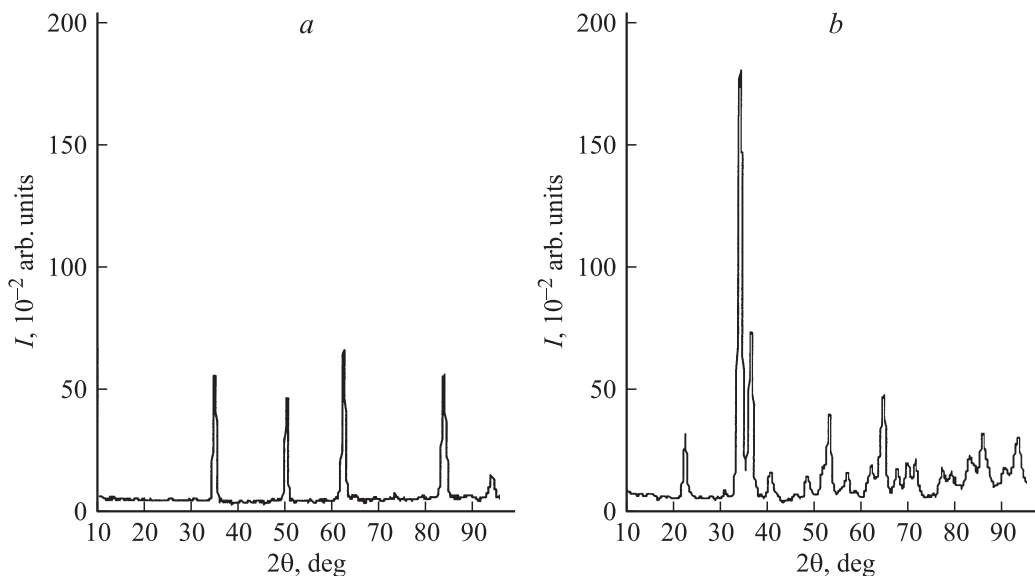


Рис. 1. Нейтронограммы сплавов $Ti_{49.5}Ni_{50.5}$ (a) и $Ti_{50.5}Ni_{49.5}$ (b) в исходном, закаленном от 1073 К в воде, состоянии.

при комнатной температуре уже находится в состоянии $B19'$ -мартенсита, данное состояние также сохраняется после разгрузки давления, а изменение соотношения интенсивностей пиков указывает на прошедшие деформационные текстурные процессы (ср. кривые 1 и 2 на рис. 2, a). Сильное уширение и аморфноподобное вырождение тонкой структуры дифракционных спектров на рентгенограммах обоих сплавов наблюдается уже после кручения на 0.25 и 1 оборот, а тем более после 5 оборотов (см. кривые 3–5 на рис. 2, a и b).

На рис. 2, c представлены результаты рентгеноструктурных исследований образцов сплава $Ti_{49.5}Ni_{50.5}$ исходной толщиной 1.1 mm. Из анализа данных спектров также следует, что в исходном закаленном состоянии сплав имеет структуру $B2$ -аустенита (рис. 2, c, кривая 1), а под давлением 6 GPa в образцах происходит мартенситный переход $B2 \rightarrow B19'$ (рис. 2, c, кривая 2). Поликристаллический сплав демонстрирует как в исходном аустенитном (кривые 1), так и в мартенситном состоянии (кривые 2) типичные спектры дифракционных отражений в виде достаточно острых узких пиков с повышенной максимальной интенсивностью и без заметного уширения. Их расшифровка позволила определить для данного сплава параметры фаз $B2$ -аустенита ($a = 0.30125$ nm) и $B19'$ -мартенсита ($a = 0.2882$, $b = 0.4132$, $c = 0.4622$ nm, $\beta = 97.03^\circ$) и отрицательный удельный объемный эффект превращения при комнатной температуре

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{V_{B19'} - V_{B2}}{V_{B2}} 100\% = -0.4\%.$$

Обращает на себя внимание необычное распределение для сплава $Ti_{49.5}Ni_{50.5}$ с толщиной 1.1 mm интенсивностей брэгговских отражений $B19'$ -мартенсита в углах вблизи положения отражения 110 $B2$ -аустенита (ср.

рис. 2, b и c, кривые 2). Наличие более интенсивных отражений со стороны меньших углов дифракции 2θ на рис. 2, c указывает на преобладающее количество кристаллов $B19'$ -фазы с большими межплоскостными расстояниями, чем d_{110} $B2$ -фазы, вдоль нормали к поверхности образца (см. рис. 3). Если бы образование кристаллов $B19'$ -мартенсита было обусловлено только бароупругой деформацией сжатия, следовало ожидать противоположного результата: преобладания по интенсивности пиков отражений от плоскостей с меньшими межплоскостными расстояниями (что именно и наблюдается для рентгеновских спектров 2 на рис. 2, a). Фактически обнаруженное на рис. 2, c (кривые 2, 3) доминирование относительного количества $B19'$ -мартенсита с большими межплоскостными расстояниями вдоль нормали к поверхности образцов с исходной толщиной 1.1 mm следует интерпретировать как бароупругий эффект, а именно бароупругую преимущественно двойниковую переориентацию кристаллов с меньшими межплоскостными расстояниями (для плоскостей типа (020), (111) и др.) в кристаллы с большими межплоскостными расстояниями (с плоскостями типа (002), $(11\bar{1})$ и др.) при разгрузке давления (см. схему на рис. 3). На тонких, толщиной 0.3 mm, образцах никелида титана этот эффект отсутствует, указывая на необратимый при снятии давления характер структурных изменений как результат сугубо бароупругой деформации.

Электронно-микроскопические исследования показали, что после снятия давления в сплавах формируется пакетная морфология тонкопластинчатых кристаллов, находящихся, как правило, в попарно двойниковой ориентации. Данные размерноморфологические структурные особенности хорошо демонстрирует сканирующая (см. рис. 4) и трансмиссионная электронные микро-

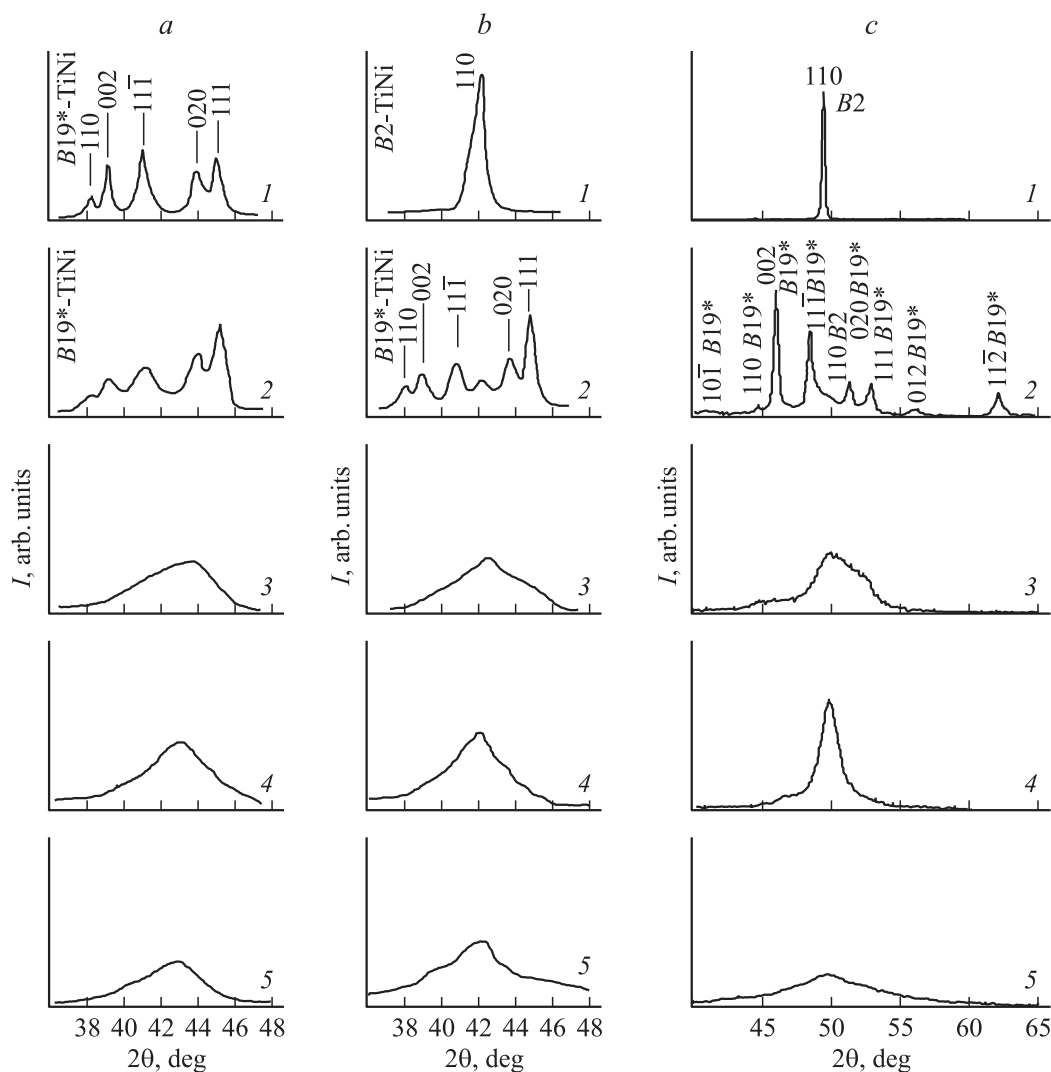


Рис. 2. Профили рентгеновских линий сплавов $Ti_{50.5}Ni_{49.5}$ (a) и $Ti_{49.5}Ni_{50.5}$ (b, c) с исходной толщиной 0.3 mm (a, b — $\lambda CuK\alpha$) и 1.1 mm (c — $\lambda CoK\alpha$) в закаленном состоянии (1), после приложения давления 6 GPa (2) и после кручения на 0.25 — (3), 1 — (4) и 5 — (5) оборотов.

скопии (рис. 5). На рис. 4 и 5 представлены типичные изображения микроструктуры, из которых следует, что в результате приложения и последующего сня-

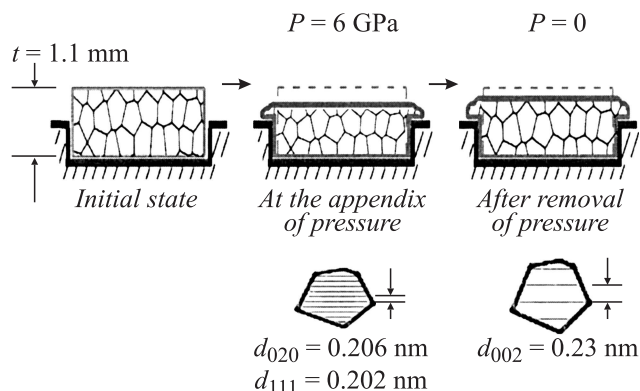


Рис. 3. Схема, иллюстрирующая бароупругий эффект.

тия высокого давления в сплавах образуется пакетный внутренне тонкодвойникованный $B19'$ -мартенсит высокого давления преимущественно полосовой морфологии. Неровные, изрезанные изображения границ высокодисперсионных кристаллитов, неоднородный дифракционный контраст деформационного происхождения на светло- и темнопольных снимках на просвет, тенденция к азимутальному размытию рефлексов $B19'$ -фазы на микроэлектроннограммах (см. рис. 5, a) — все это указывает на интенсивное силовое воздействие на тонкую структуру и морфологию $B19'$ -мартенсита, дефектность и фрагментированность двойникованных пакетов которого накоплена в результате развития под высоким давлением значительной по величине деформации. Тем не менее обнаружено, что в пределах каждого зерна полосовая морфология субструктуры $B19'$ -мартенсита высокого давления ориентирована, как правило, однонаправленно и подобна для тонких и толстых образцов исследованных

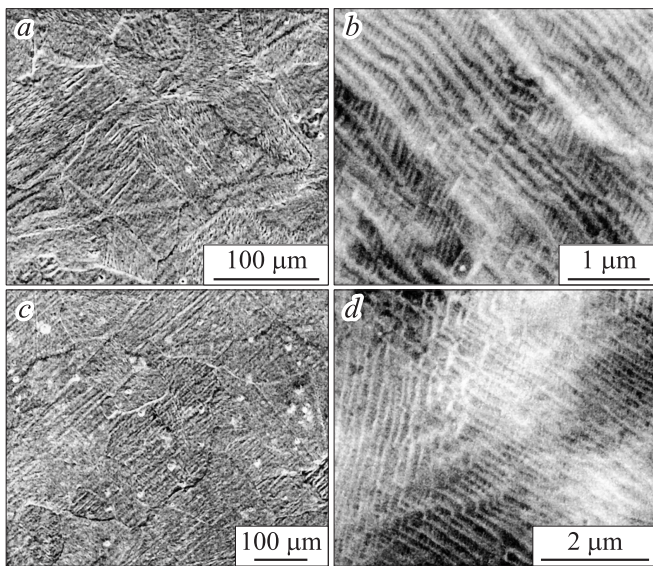


Рис. 4. Изображения микроструктуры сплавов $Ti_{49.5}Ni_{50.5}$ (a, b) и $Ti_{50.5}Ni_{49.5}$ (c, d) после приложения и снятия давления, полученные в режиме сканирования в обратно рассеянных электронах.

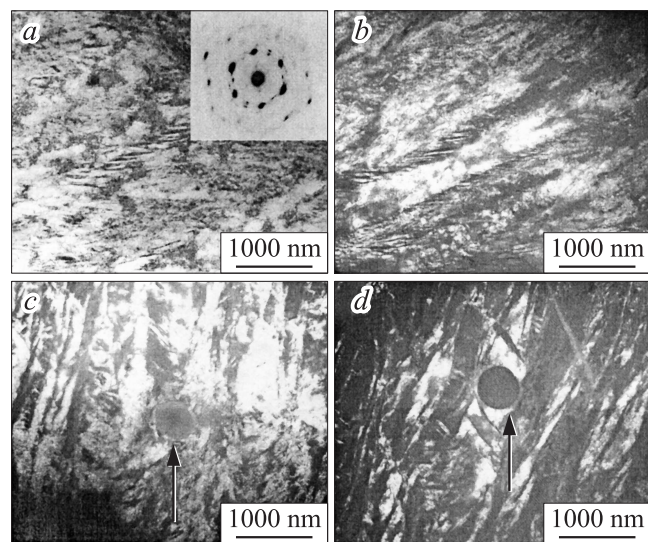


Рис. 5. Типичные светло- (a, c) и темнопольные (b, d) изображения и микродифракция сплавов $Ti_{49.5}Ni_{50.5}$ (a, b) и $Ti_{50.5}Ni_{49.5}$ (c, d) после приложения давления $P = 6$ GPa. Стрелкой отмечены недеформируемые включения интерметаллической фазы $Ti_4Ni_2O_x$.

сплавов, подчеркивая доминирующий аккомодационный баротермоупругий механизм его образования.

Еще раз обратим внимание на ряд выявленных особенностей микроструктуры сплавов после сжатия под высоким давлением:

- в пределах отдельных зерен, размер которых варьирует вблизи 30–35 нм, как правило, под давлением формируется однопакетная морфология, тогда как в исходном состоянии после мартенситного превращения

при охлаждении сплавы всегда имеют множественную полипакетную морфологию $B19'$ -мартенсита;

- границы двойниково-ориентированных кристаллов мартенсита высокого давления имеют существенную извилистость, а стыки пакетов — ступенчатость в отличие от плоской формы границ двойников в пакетном мартенсите охлаждения тех же сплавов;

- внутри тонких первичных кристаллов $B19'$ -мартенсита высокого давления присутствуют множественные вторичные нанодвойники;

- варьирование высокого давления в пределах 3–8 GPa качественно не изменяет выявленные закономерности.

2. Влияние кручения под высоким давлением. „Аморфноподобный“ характер рентгеновских (рис. 2), как и нейтронных дифрактограмм, после кручения под высоким давлением на большие степени деформации маскирует реальную структуру сплавов и не позволяет в полной мере установить механизм происходящих в них при деформации кручением структурных и фазовых изменений, поэтому были проведены подробные электронно-микроскопические исследования сплавов и в данных состояниях.

Структуру сплавов после кручения на 0.25 оборота под давлением 3–8 GPa характеризует в основном сохраняющаяся однопакетность субструктуры „полосового“ типа при нарастании ее дисперсности и разориентированности, а также некоторое измельчение внутренних двойников $B19'$ -мартенсита (рис. 6–8). Однако можно отметить и такой необычный факт как появление, судя прежде всего по микроэлектроннограммам, нанофрагментированного (нанокристаллического) $B2$ -аустенита (рис. 6–8). Данное структурное состояние начинает доминировать после кручения на 0.5 оборота

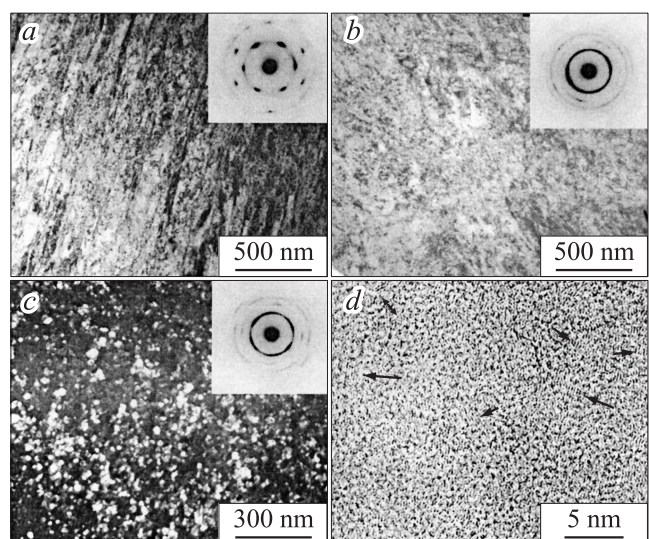


Рис. 6. Светло- (a, b, d) и темнопольное (c) изображения и микродифракции образцов толщиной 0.3 мм сплава $Ti_{49.5}Ni_{50.5}$ после кручения на 0.25 (a), 0.5 (b), 1 (c) и 5 (d) оборотов ($P = 6$ GPa). Исходная толщина 0.3 мм.

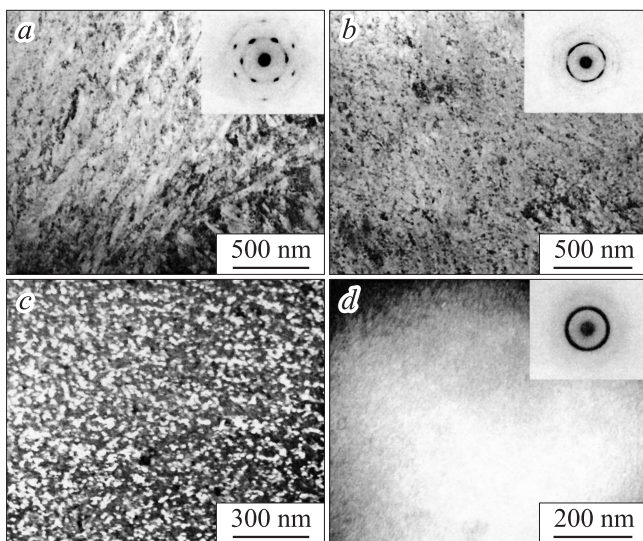


Рис. 7. Светло- (*a, b*) и темнопольные (*c, d*) изображения и микродифракции образцов толщиной 0.3 мм сплава $\text{Ti}_{50.5}\text{Ni}_{49.5}$ после кручения на 0.25 (*a*), 0.5 (*b*), 3 (*c*) и 5 (*d*) оборотов ($P = 6 \text{ GPa}$). Исходная толщина 0.3 мм.

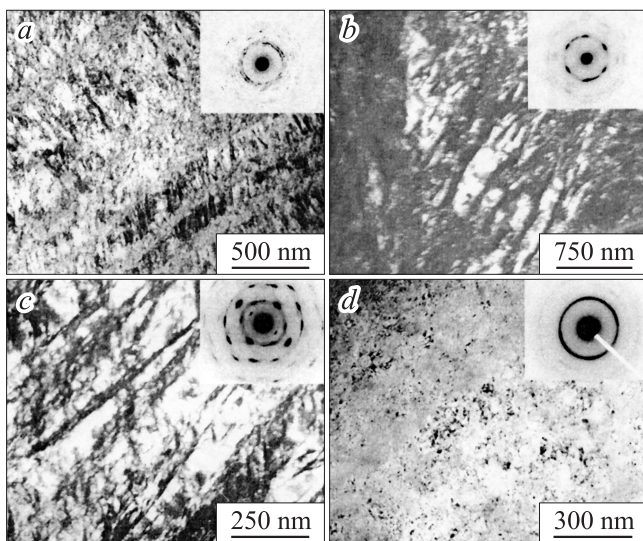


Рис. 8. Светло- (*a, d*) и темнопольные (*b, c*) изображения и микродифракции образцов толщиной 1.1 мм сплава $\text{Ti}_{49.5}\text{Ni}_{50.5}$ после кручения на 0.25 (*a*), 0.5 (*b*), 1 (*c*) и 5 (*d*) оборотов ($P = 6 \text{ GPa}$).

образцов толщиной 0.3 мм и на 1 оборот образцов толщиной 1.1 мм. Из полученных рентгенографических результатов были определены также параметр решетки $B2$ -аустенита сплава $\text{Ti}_{50.5}\text{Ni}_{49.5}$ ($a = 0.3017 \text{ nm}$) и его $\Delta V/V = -0.05\%$.

При внешнем сходстве рентгенограмм после деформации кручением на 0.25, 1 и 5 оборотов электронно-микроскопическая картина структуры сплавов в этих состояниях оказалась принципиально различной. После деформации кручением на 1 оборот микроструктурная кар-

тина всех исследованных сплавов радикально изменилась. Во-первых, она отличается нанокристаллическим состоянием, на фоне которого в соответствии с контрастом на темнопольных электронно-микроскопических изображениях сохраняются лишь остатки сильно раздробленной „полосовой“ морфологии, прежде всего в центре дисков. Средние размеры нанокристаллитов после кручения на 0.5 и 1 оборот близки соответственно 40 и 30 (± 5) nm. Практически отсутствуют как для образцов из центра диска, так и особенно на его краю отражения $B19'$ -фазы. Во-вторых, имеет место кольцевой „текстурованный“ (по мере нарастания $\Sigma(h^2 + k^2 + l^2)$ индексов отражающих плоскостей) характер распределения $B2$ -рефлексов на микроэлектроннограммах со слабыми следами диффузных (в том числе и „сверхструктурных“) колец от аморфной компоненты, однозначно свидетельствуя о большеугловой разориентации $B2$ -нанокристаллитов. После кручения на 5 оборотов сплавы находятся в аморфизированном состоянии при наличии нанокристаллической $B2$ -фазы не более 2–3 mass.% (см. рис. 6–8).

Подтверждают результаты микроструктурных исследований данные измерений электросопротивления $\rho(T)$ сплавов $\text{Ti}_{50.5}\text{Ni}_{49.5}$ и $\text{Ti}_{49.5}\text{Ni}_{50.5}$, подвергнутых кручению при 6 GPa на 1 оборот, в соответствии с которыми температуры начала и конца обратного превращения $B19' \rightarrow B2$ обоих сплавов после кручения уменьшились ниже комнатной и, следовательно, после разгрузки высокого давления нанокристаллические сплавы становятся вновь аустенитными (рис. 9, *a, b*). После мегапластической деформации кручением на 5 оборотов аморфизированные сплавы не испытывают мартенситное превращение вообще (рис. 9, *c*).

3. Обсуждение результатов

Сравнивая результаты выполненных комплексных исследований, можно сделать ряд заключений о влиянии сжатия под высоким давлением и последующего кручения на формирование фазового и структурного состояний и эффекты памяти формы в метастабильных сплавах никелида титана. Данные двойные сплавы никелида титана вначале при приложении внешней нагрузки по схеме одноосного сжатия испытывают либо мартенситное превращение $B2 \rightarrow B19'$, либо переориентацию уже имеющих мартенситных кристаллов. Очевидно, что уже при весьма малых напряжениях (200–400 МПа) формируются те кристаллы мартенсита, кристаллографические варианты которых (и в том числе двойниковые) адаптированы в пределах зерна к схеме действующей нагрузки сжатием, адекватно обеспечивая соответствующие изменения величины и знака деформации превращения, линейных и объемных изменений, формы деформируемого образца. Под действием мощно нарастающей механической нагрузки происходит пластическая деформация возникающего мартенсита в основном однопакетной

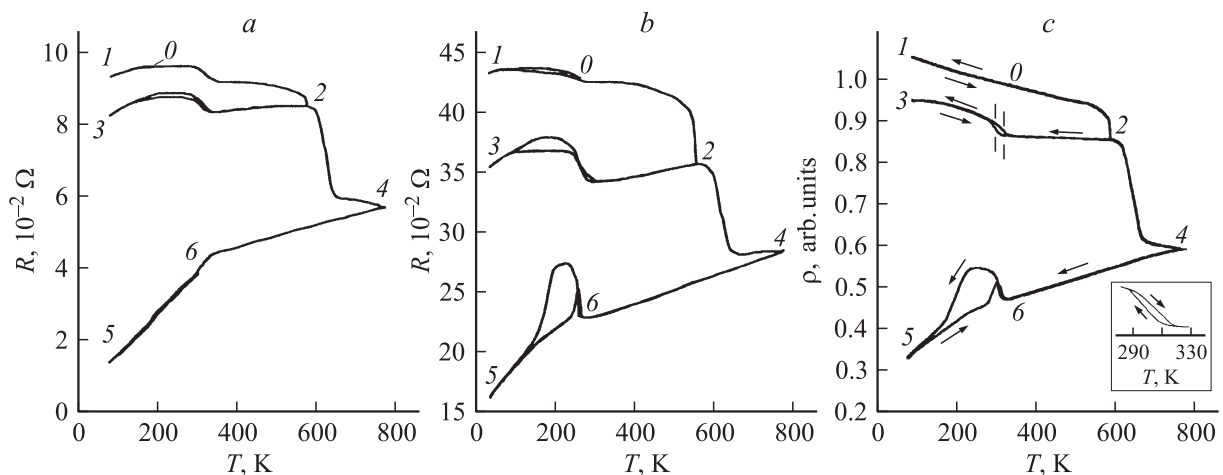


Рис. 9. Температурные зависимости электросопротивления сплавов $Ti_{49.5}Ni_{50.5}$ (a) и $Ti_{50.5}Ni_{49.5}$ (b) после КВД, $n = 1, P = 6$ ГПа; $Ti_{49.5}Ni_{50.5}$ (c) после КВД, $n = 5, P = 6$ ГПа.

морфологии. Мартенситная $B19'$ -фаза сохраняется после снятия давления и в более толстых образцах толщиной 1.1 mm испытывает бароупругую переориентацию.

При деформации кручением происходит значительная зеренно-субзеренная фрагментация кристаллитов двойникового $B19'$ -мартенсита (вплоть до их наноструктурирования). А вследствие действия размерного бароэффекта в процессе разгрузки давления в сформированном наноструктурированном сплаве осуществляется обратное мартенситное превращение, и при комнатной температуре вновь стабилизируется аустенитная фаза, во всяком случае после кручения на 0.5 и 1 обороты, в результате которого средние размеры кристаллитов становятся меньше 30–50 nm.

Ранее нами уже демонстрировалось различными методами структурно-фазовых исследований, что при кручении под высоким давлением сплавы на основе $TiNi$ испытывают не только атомное разупорядочение, но и аморфизируются в значительной мере или полностью после 5–10 оборотов [10–15]. Как известно, для аморфных материалов методами дифракции нейтронов, рентгеновских лучей и электронов регистрируются характерные диффузные эффекты, а брэгговские отражения не наблюдаются. При этом электронно-микроскопически на просвет визуализируется специфический слабо выраженный контраст, обусловленный в основном явлением абсорбции изображающих электронов разнотолщинным аморфным объектом. На рис. 6–8 представлены серии типичных электронно-микроскопических изображений и соответствующих им микродифракций, в том числе с диффузными кольцами-галло от аморфной матрицы сплавов после кручения на 5 оборотов.

Методом темнопольной электронной микроскопии в сильном галло, с которым практически совпадает положение возможных брэгговских отражений от семейства плоскостей $B2$ -аустенита типа $\{110\}_{B2}$, удастся увидеть отдельные нанокристаллические области размером от

0.5 до 5.0 nm (рис. 6–8). При использовании метода фазового контраста трансмиссионной электронной микроскопии прямого разрешения наблюдаются чередующиеся аморфная и кристаллическая $B2$ -структуры или на фоне аморфной структуры нанобласти с внутренней $B2$ -структурой, искаженной и частично разупорядоченной на атомном уровне. Таким образом, в образцах, исследованных после мегапластической деформации кручением, в аморфной матрице присутствует большое количество нанокристаллитов с сильно искаженной структурой, атомноупорядоченной в основном по типу $B2$ -фазы, как это следует из фурье-реконструкции дифракционных картин по полученным изображениям прямого разрешения. Изолированные нанокристаллы, как правило, имеют округлую, равноосную форму. Оценка многочисленных измерений показала, что объемная доля нанокристаллов в аморфной матрице составляет менее 2–3 mass.% в предельном случае максимально аморфизированного состояния.

Известно, что для выявления мартенситных превращений и количественного определения их критических температур чувствительными и достаточно экспрессными методами являются измерения электросопротивления $\rho(T)$ и магнитной восприимчивости $\chi(T)$ в зависимости от температуры [1–9]. Как уже отмечалось, сплавы $Ti_{49.5}Ni_{50.5}$ и $Ti_{50.5}Ni_{49.5}$ даже после кручения на 5 оборотов не становятся полностью аморфными: их аморфная матрица содержит в себе многочисленные наноразмерные включения — кристаллиты. Из полученных температурных зависимостей электросопротивления, представленных на рис. 9, c следует в согласии с данными *in situ* структурных исследований, что в таких сплавах при охлаждении до температуры кипения жидкого азота T_N никаких фазовых и структурных превращений не происходит. Из анализа кривых $\rho(T)$ видно, что процесс кристаллизации сплава начинается при температуре 500–520 K и завершается при температуре

~ 570 К. Поведение кривых на втором термоцикле в этом случае объясняется протеканием в сплаве узкогистерезисного мартенситного превращения $B2 \leftrightarrow R$, а уже на третьем термоцикле — $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$.

Результаты, полученные более чувствительными и локальными методами трансмиссионной электронной микроскопии высокого разрешения, демонстрируют, что сформировавшееся в результате мегапластической деформации при кручении структурное состояние „рентгеноаморфных“ сплавов никелида титана существенно богаче и может быть классифицировано тремя основными типами структур и фазового состава, в той или иной степени аморфизированных:

— аморфное или точнее аморфизированное состояние со случайно расположенными нанозернами или нанокристаллитами размером менее (3–5) нм, частично или полностью упорядоченными по типу $B2$;

— наноструктурное состояние со слабыми признаками аморфной компоненты, в основном локализованной между нанокристаллами, с высокой плотностью дислокаций и, по-видимому, нанодвойников, при этом возможно наличие как $B2$, так и $B19'$ фаз;

— смешанное состояние первого и второго типов в виде градиентных структур, сменяющих друг друга, например, по радиусу диска.

В заключение обсудим возможные причины столь нестандартного для металлических материалов механически индуцируемого изменения структуры сплавов никелида титана. Мы полагаем, что основной причиной их необычного деформационного поведения прежде всего являются низкие модули упругости и их изотропное размягчение в аустенитном и, особенно, в мартенситном состояниях [4,7–9]. Они определяют, во-первых, возможность накопления под нагрузкой упругой энергии при существенно большей плотности дефектов кристаллической структуры как точечных дефектов и дислокаций, так и дефектов упаковки и нанодвойников. Во-вторых, именно с низкими модулями связаны особые релаксационно-адаптационные диссипативные механизмы, необходимые при последующих деформациях, реализуемых при сжатии под высоким давлением в условиях нарастания несовместности пластической деформации и количества локальных концентраторов напряжений. В числе таких структурных механизмов в данных сплавах выступают механическое баро- и термоупругое двойникование, собственно само термоупругое мартенситное превращение, образование полосовых разориентированных субструктур, их последующая фрагментация, наноструктуризация и, наконец, аморфизация. Важную дополнительную роль играет то обстоятельство, что пластическая деформация под давлением и при кручении происходит в низкосимметричной моноклинной мартенситной $B19'$ -фазе, которую отличает наличие трех типов множественного двойникования (I (111), II (110), комплексного по (001)) при небольшом числе (1–2) систем дислокационного скольжения [6]. Баланс механизмов мощного деформационного упрочнения и

эффективной релаксации напряжений при механическом воздействии сохраняется вплоть до полной аморфизации сплавов. Поэтому фактически в этом случае в высокодефектной системе удастся запасти критическую плотность дефектов и связанную с ними избыточную энергию, величина которой может превышать энергию образования аморфной фазы, что, собственно, и обеспечивает спонтанный фазовый переход „кристаллическая фаза → аморфная фаза“. При этом предполагается, что основным типом структурных дефектов становится высокая скалярная плотность дисклинаций (при средней длине между дисклинациями 4–5 межатомных расстояний) [16]. Следует также отметить, что при продолжении кручения данный фазовый переход может спонтанно реализоваться и в обратном направлении: из аморфной в нанокристаллическую фазу, а кроме того, реальны и циклические каскадные переходы, которые могут происходить в процессе мегапластической деформации последовательно в разных участках образцов и во времени [16]. Косвенно на это указывает, например, более детальный анализ немоного распределения „рентгеноаморфных“ профилей в зависимости от числа оборотов при кручении (см. рис. 2).

Заключение

В результате проведенных в камере Бриджмена исследований влияния приложенного давления в пределах 3–8 ГПа и кручения под данным высоким давлением (от 0.25 до 5 оборотов) на структуру, фазовый состав и температуры мартенситных переходов в сплавах на основе никелида титана с эффектом памяти формы впервые определены основные этапы изменения микроструктуры и фазового состава в зависимости от контролируемой химическим составом и температурой стабильности сплавов, высокого внешнего давления и степени интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением. Установлено, что вначале происходит индуцированное внешним давлением мартенситное превращение с образованием однопакетной в пределах зерна морфологии тонкодвойникового $B19'$ -мартенсита. Затем в процессе мегапластической деформации при кручении однопакетная морфология $B19'$ -мартенсита поэтапно трансформируется в фрагментированную зеренно-субзеренную бимодальную нано- и субмикроструктурную, одномодальную $B2$ -нанокристаллическую и, наконец, аморфизированную структуру с нанокристаллическими включениями. Методами трансмиссионной электронной микроскопии высокого разрешения выявлено, что преобладающая по объему сплавов (т.е. свыше 97 mass.%) после кручения на 5 оборотов аморфная матрица характеризуется высокой плотностью равномерно распределенных нанокристаллических (размером менее 3–5 нм) включений с искаженной атомно-кристаллической решеткой, также частично или полностью упорядоченной по типу $B2$ -аустенита.

Обнаружено, что сплавы на основе никелида титана с $B2$ -аустенитом, метастабильным по отношению к механически-индуцируемым термоупругим мартенситным превращениям, под действием высокого давления могут испытывать высокообратимую бароупругую переориентацию кристаллов $B19'$ -мартенсита под давлением и при обратной разгрузке давления, приводящую к бароэффекту памяти формы величиной до 10% по толщине.

Обнаружен также размерный бароэффект термоупругих мартенситных превращений в высокопрочных нанокристаллических сплавах на основе никелида титана, заключающийся в том, что в сплавах с размерами зерен в интервале и менее 30–50 nm, синтезированных кручением в мартенситном состоянии, при снятии давления происходит обратное мартенситное превращение $B19' \rightarrow B2$, ответственное за большие по величине термосиловые эффекты памяти формы в данных сплавах.

Эти явления определяют возможность получения высокопрочных нанокристаллических сплавов на основе никелида титана с баро- и термоупругими эффектами памяти формы и их использование в качестве высокопрочных термомеханических систем с памятью (smart systems).

Работа выполнена при частичной поддержке грантом РФФИ № 11-02-00021, проектами РАН, молодежными проектами УрО РАН и УрФУ.

Список литературы

- [1] Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю. и др. Сплавы с эффектом памяти формы. М.: Металлургия, 1990. 224 с.
- [2] Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана: Структура и свойства. М.: Наука, 1992. 160 с.
- [3] Материалы с эффектом памяти формы: справочное издание в 4 томах / Под ред. В.А. Лихачева. СПб.: Изд-во НИИХ СПбГУ, 1997. 1998.
- [4] Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н. Предпереходные явления и мартенситные превращения. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 368 с.
- [5] Shape memory materials / Ed. by K. Otsuka, C.M. Wayman. Cambridge: Cambridge University Press, 1999. 284 p.
- [6] Журавлев В.Н., Пушин В.Г. Сплавы с термомеханической памятью формы и их применение в медицине. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. 148 с.
- [7] 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.
- [8] Pushin V.G. // Phys. Met. Metallography. 2000. Vol. 90. Suppl. 1. P. S68–S95.
- [9] Пушин В.Г., Лотков А.И., Колобов Ю.Р. и др. // ФММ. 2008. Т. 106. № 5. С. 537–547.
- [10] Pushin V.G., Stolyarov V.V., Valiev R.Z., Kourov N.I., Kuranova N.N., Prokofiev E.A., Yurchenko L.I. // Annales de Chimie Science des Materiaux. 2002. Vol. 27. N 3. P. 77–88.
- [11] Pushin V.G., Stolyarov V.V., Valiev R.Z., Kourov N.I., Kuranova N.N., Prokofiev E.A., Yurchenko L.I. // Phys. Met. Metallography. 2002. Vol. 94. Suppl. 1. P. S54–S68.
- [12] Sergueeva A.V., Song C., Valiev R.Z., Mukhejee A.K. // Mater. Sci. Engin. 2003. Vol. A339. P. 159–165.
- [13] Pushin V.G., Valiev R.Z., Yurchenko L.I. // J. Phys. IV France. 2003. Vol. 112. P. 659–662.
- [14] Brailovski V., Khmelevskaya I.Yu., Prokoshkin S.D., Pushin V.G., Ryklina E.P., Valiev R.Z. // Phys. Met. Metallography. 2004. V. 97. Suppl. 1. P. S3–S55.
- [15] Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы. М.: Академкнига, 2007. 340 с.
- [16] Глезер А.М., Носова Г.И., Сундеев Р.В., Шалимова А.В. // Изв. РАН. Сер. физическая. 2010. Т. 74. № 11. С. 1576–1582.