

**ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА  
Ti<sub>49,4</sub>Ni<sub>50,6</sub>**Лукьянов А.В.<sup>1,2</sup>, Гундеров Д.В.<sup>1,2</sup>, Чуракова А.А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный авиационный технический университет», Уфа, Россия (450000, Уфа, ул. Карла Маркса 12), e-mail: alexlukjanov@yandex.ru, dimagun@mail.ru

<sup>2</sup>ГАНУ «Институт нефтегазовых технологий и новых материалов Республика Башкортостан», Уфа, Россия (450075, г. Уфа, пр. Октября, 129/3), e-mail: alexlukjanov@yandex.ru, dimagun@mail.ru

<sup>3</sup>ФГБУН «Институт физики молекул и кристаллов» Уфимского научного центра РАН, Уфа, Россия (450075, г. Уфа, пр. Октября, 151), e-mail: berbatovaanna@mail.ru

Сплавы TiNi известны как функциональные материалы с эффектом памяти формы (ЭПФ) с повышенными служебными характеристиками. Прочность и характеристики ЭПФ могут быть значительно улучшены благодаря формированию нанокристаллической (НК) структуры методами интенсивной пластической деформации (ИПД). Наиболее эффективный ИПД метод, позволяющий сформировать аморфизированную или НК структуру является интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК). В данной работе методами ИПДК в сплаве TiNi получена аморфизированная структура. Последующими отжигами ИПДК образцов сформированы нанокристаллические состояния с различным размером зерен в диапазоне от 20 до 100 нм. Были изучены особенности структурных превращений и механические свойства в НК сплаве TiNi. Определено влияние размера зерен на механические свойства при растяжении как при комнатной так и повышенной температурах. В результате испытаний было обнаружено, что НК TiNi при комнатной температуре проявляет высокую прочность,  $\sigma_b$  составляет 2000 МПа, и значительное относительное удлинение до 12 – 16%. При этом пластичность в НК TiNi при комнатной температуре в значительной степени определяется деформационно-индуцированным мартенситным превращением даже при размере зерна 20 нм. При повышенных температурах деформации НК TiNi показал необычное деформационное поведение – высокую прочность и пластичность, т.е. при температуре деформации 400°C  $\sigma_b$  составило 1100 МПа при удлинении до разрушения 50%, и проявил значительную скоростную чувствительность напряжения течения. Все это делает изучение механического поведения НК TiNi не тривиальным, а исследование механических свойств НК TiNi, полученного ИПД представляет значительный интерес.

Ключевые слова: сплавы с памятью формы, никелид титана, интенсивная пластическая деформация, наноструктура, прочность, пластичность, фазовые превращения.

**DEFORMATION BEHAVIOR OF NANOCRYSTALLINE Ti<sub>49,4</sub>Ni<sub>50,6</sub> ALLOY**Lukyanov A.V.<sup>1,2</sup>, Gunderov D.V.<sup>1,2</sup>, Churakova A.A.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Ufa State Aviation Technical University, Ufa, Russia (450000, Ufa, 12 K. Marx st.), e-mail: alexlukjanov@yandex.ru.

<sup>2</sup>Institute of Oil and Gas Technologies and New Materials, Ufa, Russia (450075, Ufa, 129/3 Prospekt Oktyabrya st.), e-mail: alexlukjanov@yandex.ru, dimagun@mail.ru

<sup>3</sup>Institute of Molecule and Crystal Physics Ufa Research Center of Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia (450075, Ufa, 151 Prospekt Oktyabrya st.), e-mail: berbatovaanna@mail.ru

TiNi-based alloys are known as functional materials with the shape memory effect (SME) with superior service characteristics. Strength and characteristics of SME alloys can be significantly enhanced due to formation of a nanocrystalline (NC) structure by severe plastic deformation (SPD). The most effective SPD method to refine structure and to produce amorphous and NC states is a high pressure torsion (HPT). At a present study the amorphized state of the TiNi alloy is formed as a result of (HPT) effect. Subsequent annealings result in formation of nanocrystalline states with a different mean grain size in a range of 20 – 100 nm in TiNi HPT samples. The features of microstructure transformations and mechanical properties of the NC TiNi have been studied. During tensile tests the effects of the grain size on mechanical properties at room and elevated temperatures are studied and discussed. The NC TiNi exhibits a very high strength UTS > 2000 MPa and a significant tensile elongation of 12 – 16% at a room temperature. Ductility in the NC TiNi at a room temperature is generally determined by stress-induced martensitic transformation during deformation of the alloy even with a small grain size of 20 nm. At elevated temperatures NC TiNi demonstrates an unusual mechanical behavior - a very high strength and ductility, i.e. UTS exceeds 1100 MPa at 400°C and elongation before failure is over 50%, and exhibits a significant rate sensitivity of flow stress. All these facts make integrative study of mechanical behavior of NC TiNi alloy non trivial and contribute a considerable interest.

Keywords: shape memory alloys, nickel-titanium alloy, severe plastic deformation, nanostructure, strength, plasticity, phase transformation

## 1. Введение

Сплавы на основе никелида титана относятся к особому классу функциональных материалов, эффекты памяти формы (ЭПФ) в которых обусловлены термоупругими мартенситными превращениями, и широко используются в технике и медицине [2]. Исследования показали, что перспективным способом для повышения служебных свойств многих материалов, включая и сплавы на основе TiNi, является формирование в них методами интенсивной пластической деформации (ИПД) наноструктурных и ультрамелкозернистых состояний [3-4]. На сегодняшний день наиболее популярны два метода ИПД [7-9]. Этими методами являются интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК) и равноканальное угловое прессование (РКУП). Однако, метод РКУП не позволяет достичь предельного измельчения структуры (размер зерен после РКУП сплава TiNi составил 230 - 300 нм[4]) и сформировать однородные НК состояния в сплавах TiNi. Наибольшего измельчения структуры вплоть до ее аморфизации в сплавах TiNi можно достичь методом ИПДК [3]. Ранее, использованные в [3] традиционные режимы ИПДК позволяли получать лишь небольшие дисковые образцы диаметром от 5 до 10 мм и толщиной не более 0,3 - 0,4 мм, что затрудняло проведение всесторонних исследований механических свойств. В настоящей работе для наноструктурирования TiNi был применен усовершенствованный метод ИПДК, позволяющий получать образцы большего размера (диаметр до 20 мм, толщину до 1 мм) [5,6]. Данные размеры образцов позволяют выполнить комплексные исследования механических свойств с использованием специального оборудования. В статье представлены результаты изучения механического поведения НК сплава  $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$  при различных температурах и скоростях деформации.

## 2. Материал и методики исследования

Исходным материалом служил сплав  $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ , производства компании Intrinsic Devices Inc. (США). Критические температуры начала и конца прямого и обратного мартенситного превращения  $B2 \leftrightarrow B19'$  данного сплава после стандартной обработки - гомогенизации при  $800^\circ\text{C}$  и закалки составляют  $M_n = 11^\circ\text{C}$ ,  $A_k = 42^\circ\text{C}$ . При комнатной температуре закаленный сплав имеет структуру B2-аустенита с размером зерен, варьирующимся в пределах 30-60 мкм. В структуре также обнаруживается небольшое ( $0,50 \pm 0,08$  масс.%) количество глобулярных дисперсных частиц  $Ti_4Ni_2O_x$  [2]. Методом ИПДК были получены аморфизированные образцы сплава TiNi, а контролируемые после ИПДК отжигами (в диапазоне температур  $400 - 550^\circ\text{C}$ ) были сформированы однородные НК состояния. Как было сказано выше, ИПДК проводилось на установке, позволяющей получать образцы диаметром 20 мм и толщиной до 1 мм в условиях квазигидростатического

давления до 6 ГПа и количества оборотов  $n = 5$  [5,6]. Микроструктурные исследования образцов после деформации проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEM – 2100 (JEOL) с ускоряющим напряжением 200 кВ и рентгеновском дифрактометре Rap Analytical X'Pert (Philips). Механические испытания на растяжение проводили на специализированной машине, разработанной в УГАТУ, на плоских образцах с рабочим сечением  $0,25 \times 1,0$  мм и расчетной базой 3 мм при температурах от 25 до 500°C. Скорость деформации варьировали от  $10^{-4}$  до  $10^{-3}$  с $^{-1}$ .

### 3. Результаты и обсуждение

В ходе ПЭМ исследования было выявлено, что в исходном прутке после закалки наблюдается аустенитная B2 структура (тип CsCl) с размером зерна около 50 мкм. ПЭМ исследования показали, что в сплаве после ИПДК обработки  $n = 5$  оборотов формируется аморфно - нанокристаллическая структура со значительной долей аморфной фазы (рис. 1а) [5,6]. Реже встречающиеся полосы областей с повышенной долей кристаллической составляющей. Однородные нанокристаллические состояния с разным размером зерен в ИПДК сплаве TiNi были получены за счет контролируемого отжига при 400° С и более высоких температурах. Согласно ПЭМ исследованиям отжиг при 400°C (5 мин) не влияет на полную кристаллизацию аморфной фазы (рис. 1б). Однако, после отжига при 400°C (20 и 60 минут) произошла полная нанокристаллизация, и средний размер зерна составил приблизительно 20 нм (рис. 1в). Последующее повышение температуры отжига приводит к росту зерна. В результате отжига при 500°C в течение 20 мин образуется однородная наноструктура с размером зерна приблизительно 50 нм. При температуре отжига 550°C (1 час) наблюдается более интенсивный рост зерна и формирование структуры со средним размером зерна примерно 300 нм. Таким образом, ИПДК обработка в сочетании с отжигом при различных температурах позволила получить наноструктурные образцы сплава TiNi с различным размером зерен. Недавние рентгеноструктурные исследования показали [5], что аморфное гало, наблюдаемое после ИПДК обработки, полностью исчезло после отжига при 400°C в течение 1 часа.

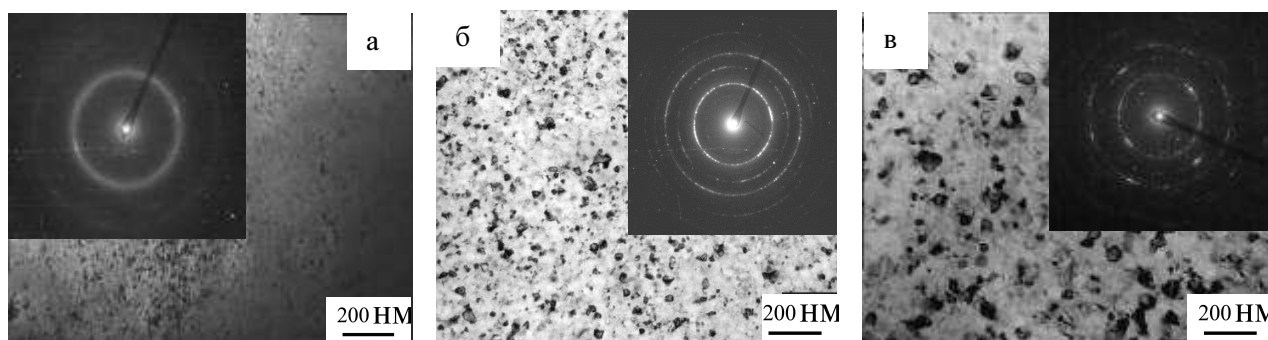


Рис. 1. Микроструктура сплава  $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ : а) после ИПДК ( $P=6$  ГПа)  $n=5$ ; б) отжига  $400^{\circ}C$  20 мин.; в) отжига  $500^{\circ}C$  20 мин.

Значительно расширенные (110 и 200) пики В2-фазового  $TiNi$  послужили причиной образования нанокристаллической микроструктуры. При помощи анализа рентгеновского профиля был определен размер кристаллита и значения микродеформации  $31 \pm 6$  нм и  $1,8 \pm 0,4\%$ , соответственно [5]. Данные рентгеновского исследования размера зерна после ИПДК и отжига при  $400^{\circ}C$  (1 час) хорошо согласовываются с результатами данных ПЭМ. Наличие (100) пика от сверхрешетки показывает, что в отожженной структуре был получен дальний порядок. Параметры дальнего порядка составили 0,92 и 0,87 для исходной крупнозернистой и нанокристаллической структур  $TiNi$  сплава, соответственно [5]. Это свидетельствует о том, что высокий уровень порядка, может быть, достигнут для различных размеров зерен, даже в НК диапазоне. Известно, что благодаря неоднородности деформации кручением образцы, полученные методом ИПДК, имеют неоднородную микроструктуру вдоль радиуса [7]. Однако, согласно данным ПЭМ, в краевой части образца (R) и на половине радиуса  $0,5R$  значительная разница в структуре образцов после ИПДК ( $n=5$ ) и отжига при  $400^{\circ}C$  1 час не наблюдалась (рис. 2).

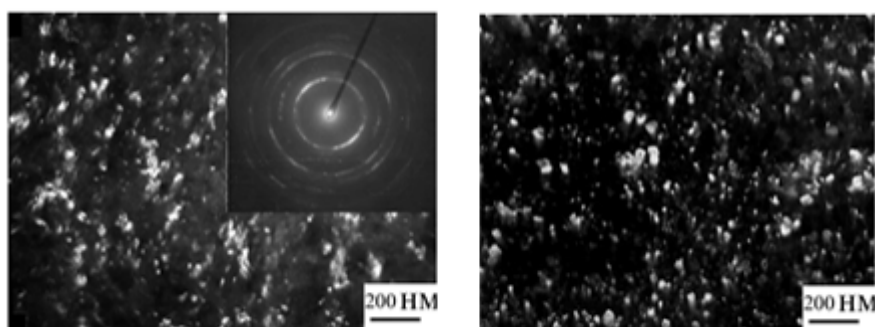


Рис. 2. Темнопольные ПЭМ - изображения микроструктур сплава  $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$  после ИПДК ( $n=5$ ) и отжига  $400^{\circ}C$  1 час, увеличение  $\times 50000$ : а) половина радиуса  $0,5R$ ; б) краевая часть R.

В работах [6,8] проводились измерения микротвердости вдоль диаметра и по толщине ИПДК ( $n=5$  оборотов) образца ( $\sim 0,75$  мм). На основе измерений  $H_v$  и данных ПЭМ (рис. 2) было показано, что область от R до  $0,5R$  ИПДК- образцов ( $n=5$ ) измельчена более однородно. Данная область составляет приблизительно 80% площади и объема образца.

Исследования показали, что сразу после ИПДК обработки предел прочности образцов существенно увеличился по сравнению с закаленным состоянием (предел прочности после закалки 1040 МПа) и составил 2200 МПа, в то время как их пластичность упала до 7% (рис. 3, кривые 1 и 2). На кривой текучести, соответствующей ИПДК  $n=5$  оборотов, отсутствует площадка фазовой текучести, которая указывает на отсутствие мартенситного превращения

вызванного деформацией в аморфизированном сплаве TiNi. В то же время после отжига при 400°C и более высоких температурах на кривых напряжения-деформации отчетливо видны области фазовой текучести (рис. 3, кривые 3 - 5), связанные с мартенситным превращением в НК зернах вызванным деформацией B2→B19' (МП).

Напряжение мартенситного превращения ( $\sigma_m$ ) в нанокристаллическом сплаве с размером зерна 20 нм составляет примерно 450 МПа (рис. 3, кривая 3), это в три раза больше, чем значения  $\sigma_m$  в исходном крупнозернистом состоянии ( $\sigma_m \approx 160$  МПа) (рис. 3, кривая 1). Следовательно, значение  $\sigma_m$  увеличивается с уменьшением размера зерен. Интересно отметить, что охлаждение до низких температур не обеспечивает для мартенситного превращения B2 → B19' необходимую движущую силу, поэтому процесс мартенситного превращения блокируется в сплаве TiNi с размером зерна менее 40 нм [9].

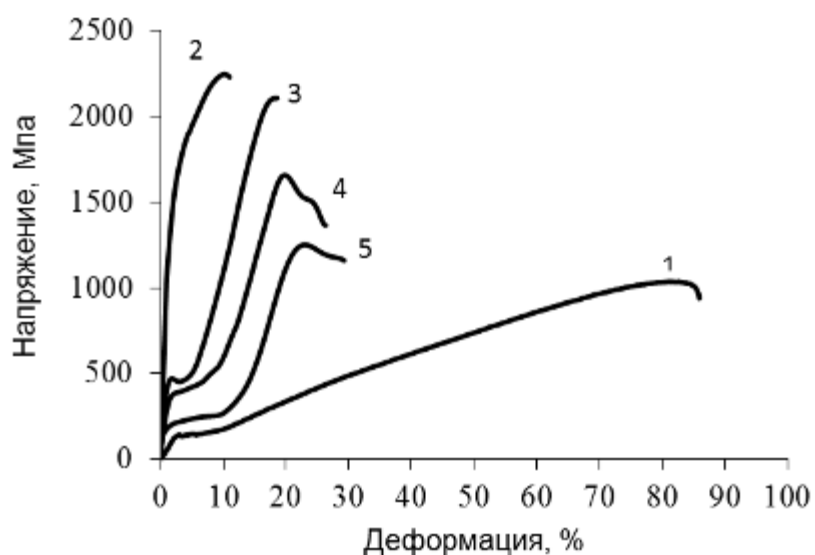


Рис .3. Условные кривые « $\sigma$  -  $\epsilon$ » сплава Ti<sub>49,4</sub>Ni<sub>50,6</sub> (растяжение при комнатной температуре): 1) Закалка; 2) ИПДК n = 5; 3) ИПДК n = 5, отжиг при 400°C, 20 мин; 5) ИПДК n = 5, отжиг 450°C, 20 мин.; 6) ИПДК n = 5, отжиг 500°C, 1 час [6].

Однако, испытания на растяжение показывают, что мартенситное превращение вызванное деформацией может протекать в TiNi сплаве с размером зерна 20 нм. В зависимости от режима отжига удлинение в области площадки фазовой текучести на кривой «напряжения-деформации» составляет примерно 5% и более (рис. 3, кривые 3–5). Рентгеноструктурный анализ показывает, что после ИПДК, отжига и растяжения до разрушения при комнатной температуре B19' фаза мартенситного превращения вызванного деформацией B2 → B19' сохранилась [5].

Нанокристаллический сплав Ti<sub>49,4</sub>Ni<sub>50,6</sub> с размером зерен 20 нм был исследован при различных температурах и скоростях деформации (рис. 4). При повышенных температурах

(400 - 500°C) механические свойства НК сплава сильно изменились. Во – первых, необходимо отметить, что при растяжении отсутствует плато напряжения, которое связано с мартенситным превращением вызванным деформацией (сравните кривые 1 и 2 на рис.4). Во – вторых, во время растяжения при температуре 400°C и скорости деформации  $10^{-3} \text{ с}^{-1}$  в сплаве сохраняется высокий предел прочности ( $\sigma_b = 1100 \text{ МПа}$ ), который выше значения предела прочности этого материала в исходном крупнозернистом состоянии при комнатной температуре (рис.3, кривая 1). Удлинение при этом составило более 50% (рис.4, кривая 2). При повышении температуры деформации до 500°C при скорости деформации  $10^{-3} \text{ с}^{-1}$ , происходит значительное снижение предела текучести, а пластичность увеличивается (рис. 4, кривая 3). При таких температурах отмечается очень сильная зависимость предела текучести от скорости деформации (сравните кривые 3 и 4 на рис. 4), что обычно характерно для так называемой сверхпластичной деформации [9].

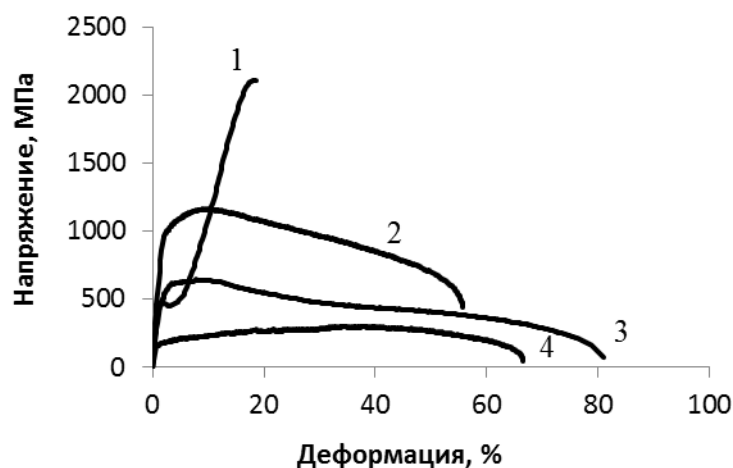


Рис. 4. Условные кривые « $\sigma - \epsilon$ » при растяжении НК сплава Ti<sub>49,4</sub>Ni<sub>50,6</sub> при температурах и скоростях испытаний: 20°C (1), 400°C (2), 500°C  $\epsilon = 10^{-3}$  (3), 500°C  $\epsilon = 10^{-4}$  (4) [5].

Как известно, скоростная чувствительность предела текучести обычно увеличивается при активации процессов зернограницного проскальзывания (ЗГП). Таким образом, очевидно, что ЗГП может считаться одним из основных деформационных механизмов НК сплава TiNi. Такой вывод был сделан на основе результатов ПЭМ исследований [3], согласно которым форма и размер зерен после деформации остается близким к размерам зерен в состоянии до деформации.

#### 4. Выводы

1. В результате ИПДК и формирования аморфно-нанокристаллической структуры в сплавах TiNi предел прочности  $\sigma_b$  увеличивается вдвое и составил 2000 МПа. После отжига и формирования зерна размером около 20 нм прочность ИПДК - образцов не снижается, и

появляется способность к мартенситному превращению, что позволяет ожидать от такого состояния повышенных значений реактивного напряжения. Последующее увеличение размеров зерен приводит к закономерному снижению прочности и росту пластичности.

2. В НК сплаве TiNi с размером зерен 20 нм происходит деформационно-индуцированное МП B2 → B19' и появляется площадка фазовой текучести при  $\sigma_m = 450$  МПа. При снижении размеров зерен менее 20 нм и достижении аморфизированного состояния деформационно – индуцированное мартенситное превращение блокируется.

3. В процессе растяжения при повышенных температурах (400 - 500°C) сплав TiNi в НК состоянии проявляет скоростную чувствительность. Природа скоростной чувствительности в НК TiNi с размером зерен 20 нм может быть связана с активизацией процессов зернограничного проскальзывания

*Исследование выполнено в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (Государственное соглашение № 14.А18.21.2108 по обобщенной теме «Современные методы исследования микроструктуры и механических свойств перспективных материалов») на оборудовании Центра коллективного пользования «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» НИУ «БелГУ».*

#### Список литературы

1. Куранова Н.Н., Макаров В.В., Пушин В.Г., Уксусников А.Н., Валиев Р.З., Гундеров Д.В., Лукьянов А.В., Прокофьев Е.А. Амorfизация объемных сплавов на основе никелида титана методом интенсивной пластической деформации кручением. // Изв. РАН. Сер. физ. - 2009. - Т.73. С. 1179-1181.
2. Пушин В.Г., Прокошкин С.Д., Валиев Р.З. и др. Сплавы никелида титана с памятью формы. Часть I. Структура, фазовые превращения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 2006, 439 с.
3. Столяров В.В., Прокофьев Е.А., Прокошкин С.Д., Добаткин С.В., Трубицына И.Б., Хмелевская И.Ю., Пушин В.Г., Валиев Р.З. Структурные особенности, механические свойства и эффект памяти формы в сплавах TiNi, полученных равноканальным угловым прессованием. // Физика металлов и металловедение. – 2005. – Т. 100, № 6. – С. 91 – 102.
4. Gunderov D., Lukyanov A., Prokofiev E., Kilmametov A., Pushin V., Valiev R. Mechanical properties and martensitic transformations in the nanocrystalline Ti<sub>49.4</sub>Ni<sub>50.6</sub> alloy produced by high pressure torsion. // Materials Science and Engineering A. 2009. V.503. P. 75–77.
5. Sergueeva AV, Song C, Valiev RZ, Mukherjee AK. Mater. Sci. Eng. 2003. A339. P 159-165.
6. Valiev R. Z., Gunderov D. V., Lukyanov A.V. , Pushin V. G. Mechanical behavior of nanocrystalline TiNi alloy produced by SPD. Journal of Materials Science: Volume 47, Issue 22 (2012). P. 7848-7853.

7. Valiev RZ, Islamgaliev RK, Alexandrov IV. Prog. Mater. Sci. 2009. V45. P.103–189.
8. Waitz T, Kazyhanov V, Karnthaler HP. Acta Mater. 2004. V52.P. 137-147.
9. McFadden SX, Mishra RS, Valiev RZ, Zhilyaev AP, Mukherjee AK (1999) Nature 398:684.

**Рецензенты:**

Кайбышев Рустам Оскарович, д.ф.-м.н., профессор кафедры «Материаловедения и нанотехнологий» ФГАО ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», руководитель лаборатории механических свойств наноструктурных и жаропрочных материалов ФГАО ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», г.Белгород.

Иванов Олег Николаевич, д.ф.-м.н., директор Центра коллективного пользования «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» ФГАО ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», г.Белгород.