

05

## Формирование наноструктурных состояний в тройных сплавах с эффектами памяти формы на основе TiNiFe при мегапластической деформации и последующей термообработке

© Н.Н. Куранова, А.В. Пушин, В.Г. Пушин, А.Н. Уксусников, Н.И. Коуров

Институт физики металлов УрО РАН,  
620990 Екатеринбург, Россия  
e-mail: kuranova@imp.uran.ru

(Поступило в Редакцию 4 июля 2013 г.)

Тройные метастабильные сплавы TiNiFe с низкотемпературным эффектом памяти формы, подвергнутые пластической деформации прокаткой или кручением под высоким давлением, а также последующей термической обработке, исследованы методами рентгеновской дифрактометрии, просвечивающей и растровой электронной микроскопии, измерений электрических свойств. Установлено, что умеренная пластическая деформация при комнатной температуре в сплаве  $Ti_{50}Ni_{49}Fe_1$  индуцирует термоупругое мартенситное превращение  $B2 \leftrightarrow B19'$  и образование развитой полосовой дислокационной и двойниковой субструктуры  $B19'$ -мартенсита, а в сплаве  $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$  формирует во многом аналогичную дислокационную субструктуру, но в  $B2$ -аустените. Аморфизацию в сплаве  $Ti_{50}Ni_{49}Fe_1$  и нанофрагментацию в сплаве  $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$  обеспечивает мегапластическая деформация кручением под высоким давлением. Выявлены особенности эволюции наноструктуры и мартенситных превращений в тройных сплавах на основе TiNiFe после пластической деформации и отжига при различных температурах.

### Введение

$B2$ -сплавы на основе никелида титана, способные испытывать термоупругие мартенситные превращения (ТМП) и обладающие эффектами памяти формы (ЭПФ) и сверхупругости (ЭСУ), не имеют аналогов и все более широко используются в качестве сенсорных и силовых исполнительных элементов различных устройств в медицине, аэрокосмической технике, на транспорте, в электротехнической и добывающей промышленности, энергетике [1–6]. Ключевой задачей по разработке этих материалов является повышение их прочности и развиваемых при реализации ЭПФ-усилий, ориентированное на миниатюризацию изготавливаемых из них конструктивных элементов при сохранении пластичности, долговечности и уникальных специальных функциональных свойств памяти [5–7]. Как известно, одним из перспективных способов получения данных сплавов в высокопрочном состоянии являются сочетанные технологии пластической деформации (прокаткой, ковкой, волочением, прессованием) и термообработки [5–15]. Наиболее высокие степени накопленной деформации обеспечивает метод кручения под высоким давлением, в результате чего метастабильные по отношению к ТМП сплавы никелида титана не только разупорядочиваются, но и приобретают нанокристаллическое ультрамелкозернистое состояние и даже аморфизируются. Однако в подавляющем большинстве известных работ были изучены только бинарные метастабильные сплавы Ti–Ni с  $B2 \leftrightarrow B19'$  ТМП [8–18] и  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  с  $B2 \leftrightarrow B19$  ТМП [19–21]. Настоящая работа посвящена исследованию тройных метастабильных сплавов TiNiFe с низкотемпературным ТМП с  $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$  и ЭПФ, подвергнутых пластической деформации прокаткой и

кручением под высоким давлением, а затем термической обработке.

### 1. Материалы и методики исследования

Были изучены два сплава марок  $Ti_{50}Ni_{49}Fe_1$  и  $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ , полученные из высокочистых компонентов (чистотой 99.99%) методом электродуговой плавки в гелиевой атмосфере. Химический и фазовый составы при комнатной температуре ( $RT$ ) и критические температуры ТМП в исходном поликристаллическом состоянии исследованных сплавов представлены в табл. 1. Умеренную пластическую деформацию (до 30%) при комнатной температуре выполняли на пластинах толщиной 1 mm прокаткой в плоских валках на степень деформации обжатием  $\psi$  за один проход 3–5%. Мегапластическую деформацию (МПД) сдвигом кручением под высоким давлением (КВД) 8 GPa при комнатной температуре на 5 и 10 оборотов в камере Бриджмена проводили на образцах в форме дисков диаметром 10 mm и толщиной 0.3 mm, зажатых наковальнями с двух сторон, со скоростью вращения подвижной наковальни 1 rev/min (табл. 2). Отжиг сплавов после деформации выполняли при 573, 673 и 773 K, 20 min. Структуру и мартенситные превращения в сплавах изучали с помощью методов рентгеновского фазового и структурного анализа (РФСА) в монохроматизированном излучении  $Cu K\alpha$  и электронной микроскопии высокого разрешения, трансмиссионной (ТЭМ) и сканирующей (СЭМ) на оборудовании отдела электронной микроскопии ЦКП ИФМ УрО РАН: электронных микроскопах JEM-200 CX, CM-30 и Tecnai  $G^2$  30, оснащенных приставками

**Таблица 1.** Химический и фазовый составы и критические температуры прямых ( $M_s$ ,  $M'_s$ ,  $M_f$ ,  $M'_f$ ) и обратных ( $A_s$ ,  $A'_s$ ,  $A_f$ ,  $A'_f$ ) ТМП  $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$  сплавов

Сплав	Химический состав, at.%			Обработка	Мартенситные точки, К							
					ТМП $B2 \leftrightarrow R$				ТМП $R \leftrightarrow B19'$			
	Ti	Ni	Fe		$M'_s$	$M'_f$	$A'_s$	$A'_f$	$M_s$	$M_f$	$A_s$	$A_f$
Ti <sub>50</sub> Ni <sub>49</sub> Fe <sub>1</sub>	50	48.6	1.4	Закалка	310	295	300	320	285	260	295	300
				КВД $n = 5$	290	275	280	295				
				573 К, 20 min	295	285	285	300	205	160	230	255
				773 К, 20 min	300	295	295	305	200	190	240	270
Ti <sub>50</sub> Ni <sub>47</sub> Fe <sub>3</sub>	50	47.3	2.7	Закалка	270	250	255	280	150	120	190	210

**Таблица 2.** Степень относительного сужения ( $\psi$ ,  $e$ ) при прокатке и истинной сдвиговой деформации ( $e$ ) на половине радиуса ( $r/2$ ) и в краевой области ( $r$ ) после кручения под высоким давлением

Сужение $\psi$ , %	Толщина $t_k$ , mm	Ист. деф. $e = \ln(t_0/t_k)$	$n$ $t_k$ , mm	Толщина $t_k$ , mm	Истинная деформация	
					$e = \ln(\pi nr/t_k)$	$e = \ln(2\pi nr/t_k)$
15/20	0.85/0.77	0.15/0.21	5	0.28	5.6	6.3
25/30	0.73/0.69	0.31/0.36	10	0.25	6.4	7.1

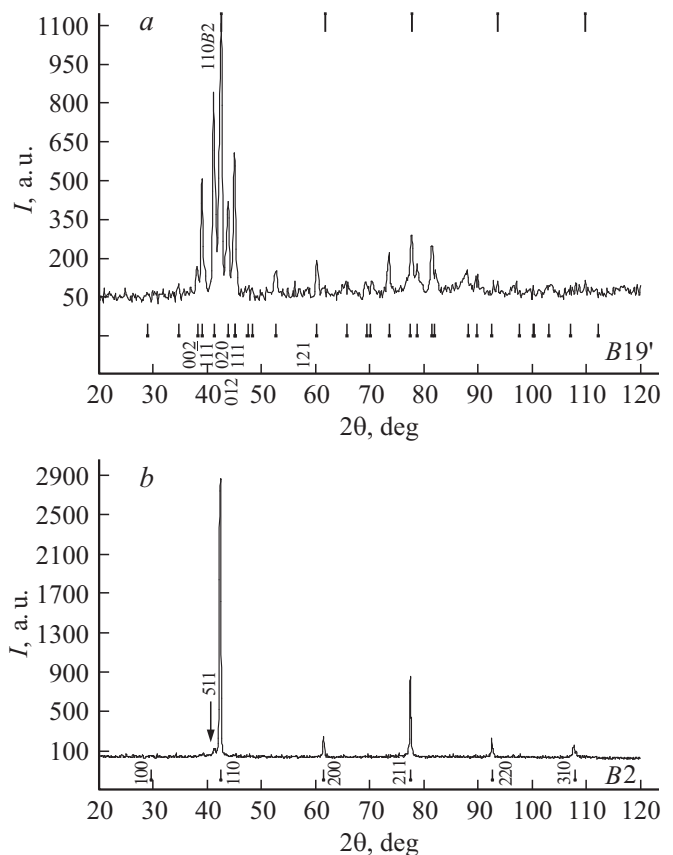
EDAX, а также сканирующем электронном микроскопе Quanta 200, оснащенный системой Pegasus. Также были выполнены необходимые аттестационные температурные измерения электросопротивления.

## 2. Результаты экспериментов

Тройные квазибинарные сплавы TiNi–TiFe в высокотемпературном аустенитном состоянии являются твердыми растворами замещения с  $B2$ -решеткой, атомноупорядоченной по типу CsCl. В тройных сплавах на основе никелида титана с небольшим легированием железом (до 3 at.%) происходит ТМП  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ , где  $R$ -мартенсит имеет тригональную, а  $B19'$  — моноклинную решетки [1–5]. Нами для создания дислокационной субструктуры была применена прокатка в плоских валках, а для измельчения зеренной структуры этих сплавов с целью наноструктуризации был использован метод КВД, успешно и эффективно показавший себя на метастабильных бинарных сплавах Ti–Ni [8–18]. Для сравнения влияния пластической деформации на разные степени были выбраны два аустенитных сплава: Ti<sub>50</sub>Ni<sub>49</sub>Fe<sub>1</sub> с критическими точками ТМП вблизи комнатной температуры и Ti<sub>50</sub>Ni<sub>47</sub>Fe<sub>3</sub> с наиболее низкими критическими точками ТМП при условии реализации обоих ТМП  $B2 \rightarrow R$  и  $R \rightarrow B19'$ .

Микроструктурная аттестация исследуемых недеформированных сплавов, легированных железом, показала, что в исходном состоянии после завершающего гомогенизирующего отжига при 800°C, 1 h с последующей закалкой в воде изучаемые сплавы имеют обычную полиэдрическую микрокристаллическую (МК) зеренную структуру с размерами зерен, варьрующимися

в пределах 30–50  $\mu\text{m}$ . Установлено также, что вблизи комнатной температуры один из сплавов Ti<sub>50</sub>Ni<sub>47</sub>Fe<sub>3</sub>

**Рис. 1.** Рентгенограммы сплавов Ti<sub>50</sub>Ni<sub>49</sub>Fe<sub>1</sub> при 273 К (а) и Ti<sub>50</sub>Ni<sub>47</sub>Fe<sub>3</sub> при комнатной температуре (б) (отражение 511 соответствует фазе выделения Ti<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>x</sub>).

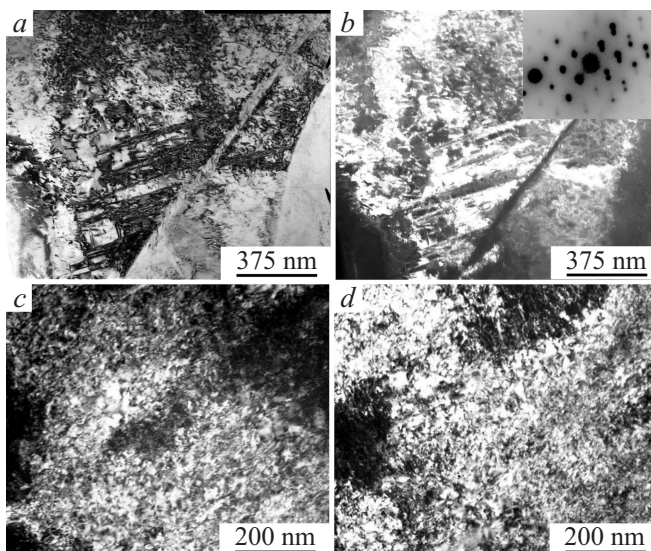
**Таблица 3.** Параметры элементарной ячейки  $B2$ -аустенита,  $B19'$ -мартенсита и удельный объем превращения  $\Delta V/V$  сплавов  $Ti_{50}Ni_{49}Fe_1$  (280 К) и  $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$  (140 К)

Сплав	$a_{B2}, nm$	$a_{B19'}, nm$	$b_{B19'}, nm$	$c_{B19'}, nm$	$\beta_{B19'}, deg$	$\Delta V/V, \%$
$Ti_{50}Ni_{49}Fe_1$	0.3014	0.2883	0.4129	0.4635	97.2	-0.04
$Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$	0.3014	0.2888	0.4099	0.4645	96.8	-0.3

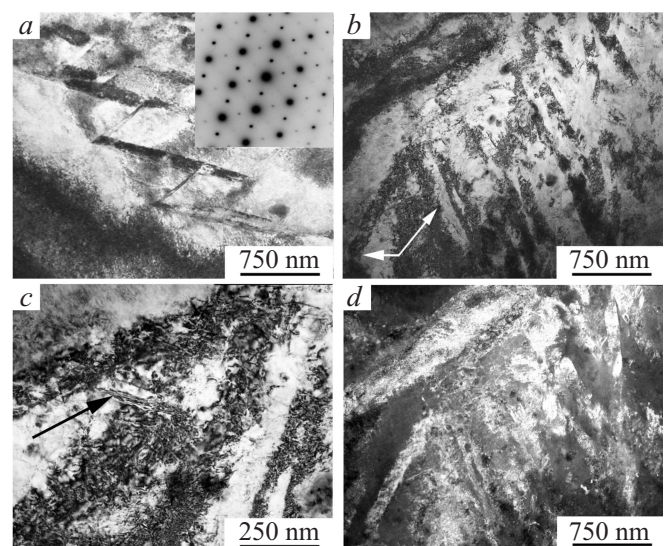
находится в состоянии атомноупорядоченной  $B2$ -фазы, а другой —  $Ti_{50}Ni_{49}Fe_1$  в основном в состоянии атомноупорядоченного  $B19'$ -мартенсита (рис. 1). При этом сплав  $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$  испытывает ТМП  $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$  при охлаждении до 140 К. Определенные по данным РФСА параметры решеток  $B19'$  и  $B2$ -фаз и отрицательные удельные объемные эффекты ТМП приведены в табл. 3.

Известно, что давление, развиваемое при обжатии образцов в процессе пластической деформации, инициирует в метастабильных сплавах никелида титана ТМП вследствие отрицательного знака величины удельного объемного эффекта  $\Delta V/V = (V_M - V_A)/V_A$  в соответствии с уравнением Клапейрона–Клаузиуса [2,17,18]. По своим характерным микроструктурным и морфологическим особенностям сплавы  $Ti-Ni$  после обработки высоким давлением, превосходящем их пределы текучести и прочности, во многом аналогичны их состоянию после холодной пластической деформации прокаткой на 15–30% [17,18]. В этом случае в метастабильных сплавах при деформации практически полностью происходит деформационно-индуцированное ТМП  $B2 \rightarrow B19'$ .

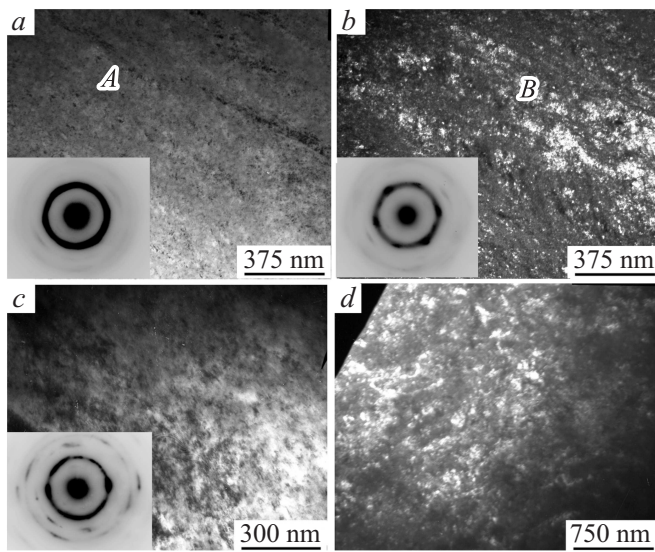
Действительно, оказалось, что в метастабильном сплаве  $Ti_{50}Ni_{49}Fe_1$  уже при прокатке на 10–15% ТМП  $B2 \rightarrow B19'$  завершается практически полностью по данным РФСА. Электронно-микроскопически в сплаве наблюдается преимущественно  $B19'$ -мартенсит с высокой плотностью достаточно однородно распределенных дислокаций уже с некоторой тенденцией к ячеистой субструктуре. В отдельных участках образцов, особенно вблизи границ исходных  $B2$ -зерен, в дислокационных  $B19'$ -кристаллах обнаружены скопления микродвойников типа II  $\langle 011 \rangle$  (рис. 2, *a, b*). Повышение степени прокатки (до 25–30%) формирует в сплаве более развитую полосовую дислокационную субструктуру  $B19'$ -мартенсита. Наблюдаемый при этом ступенчатый характер отдельных пластинчатых кристаллов-двойников вдоль данных полос деформации указывает на действие нескольких систем сдвига как при собственно деформационных ТМП, так и при последующей пластической деформации мартенсита сплава, происходящей скольжением и двойникованием (рис. 3, *a*). При следовом анализе микроструктур, проведенном совместно с соответствующими



**Рис. 2.** Светло- (*a, c, d*) и темнопольное (*b*) электронно-микроскопические изображения и соответствующая микроэлектроннограмма (на вставке) деформационно-индуцированного  $B19'$ -мартенсита сплава  $Ti_{50}Ni_{49}Fe_1$  (*a, b*) и дислокационной субструктуры  $B2$ -аустенита в сплаве  $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$  (*c, d*) после холодной прокатки с обжатием на 10–15% (*c* и *d* отличаются наклоном на  $5^\circ$  для идентификации полос деформации).



**Рис. 3.** Светло- (*a-c*) и темнопольное (*d*) изображения электронно-микроскопические изображения субструктуры деформационно-индуцированного  $B19'$ -мартенсита (соответствующая микроэлектроннограмма на вставке) сплава  $Ti_{50}Ni_{49}Fe_1$  (*a*) и пересекающейся полосовой дислокационной субструктуры (*c, d*) и тонких механических двойников (*b, c*, отмечены стрелками)  $B2$ -аустенита сплава  $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$  (*b-d*) после холодной прокатки с обжатием на 25–30%.



**Рис. 4.** Светло- (*a, c*) и темнопольные (*b, d*) изображения и соответствующие микроэлектрограммы (на вставке) сплава  $Ti_{50}Ni_{49}Fe_1$  после КВД  $n = 5$  (*a, b*) и сплава  $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$  после КВД  $n = 10$  (*c, d*).

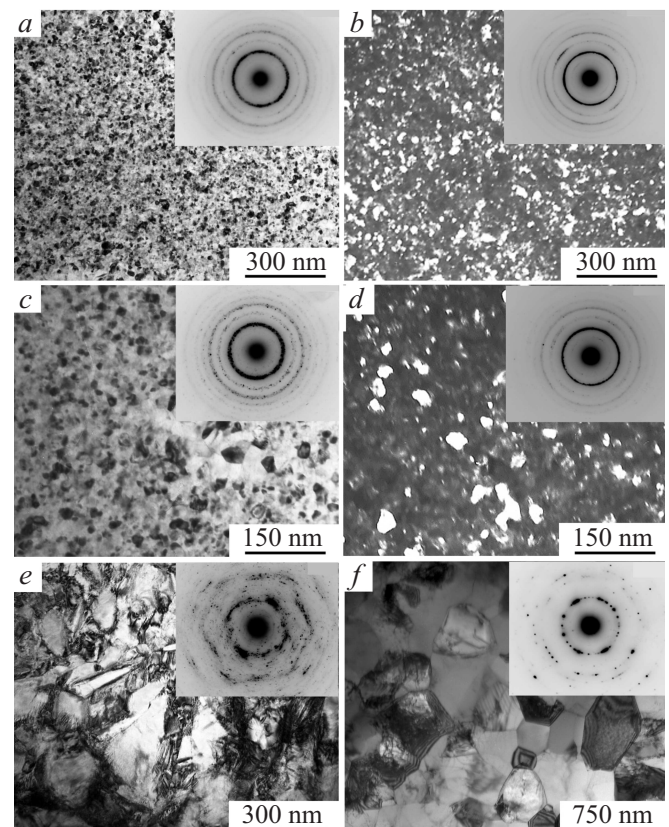
микроэлектрограммами, установлено, что габитусы микродвойников близки габитусам, типичным для двойников  $B19'$ -мартенсита охлаждения в сплавах никелида титана [5].

Принципиально иным является фазовый состав более стабильного по отношению к  $B2 \rightarrow B19'$  ТМП сплава  $Ti_{50}Ni_{49}Fe_3$ , который даже после деформации сохраняет состояние  $B2$ -аустенита. После прокатки на 10–15% в его  $B2$ -аустените образуется однородная дислокационная сетчато-ячеистая субструктура, морфологически по внешнему виду аналогичная подобной структуре в деформированном  $B19'$ -мартенсита сплава с 1 at.% Fe (рис. 2). Эксперименты с наклоном в гониометре не выявили иных дефектов (рис. 2, *c, d*), в отличие от субструктуры сплава  $Ti_{50}Ni_{49}Fe_3$  после прокатки на 25–30%. В последнем случае была сформирована развитая полосовая дислокационная субструктура  $B2$ -аустенита и, кроме того, идентифицированы тонкие механические двойники по нескольким системам сдвига (в том числе отмеченные стрелками, рис. 3, *b–d*).

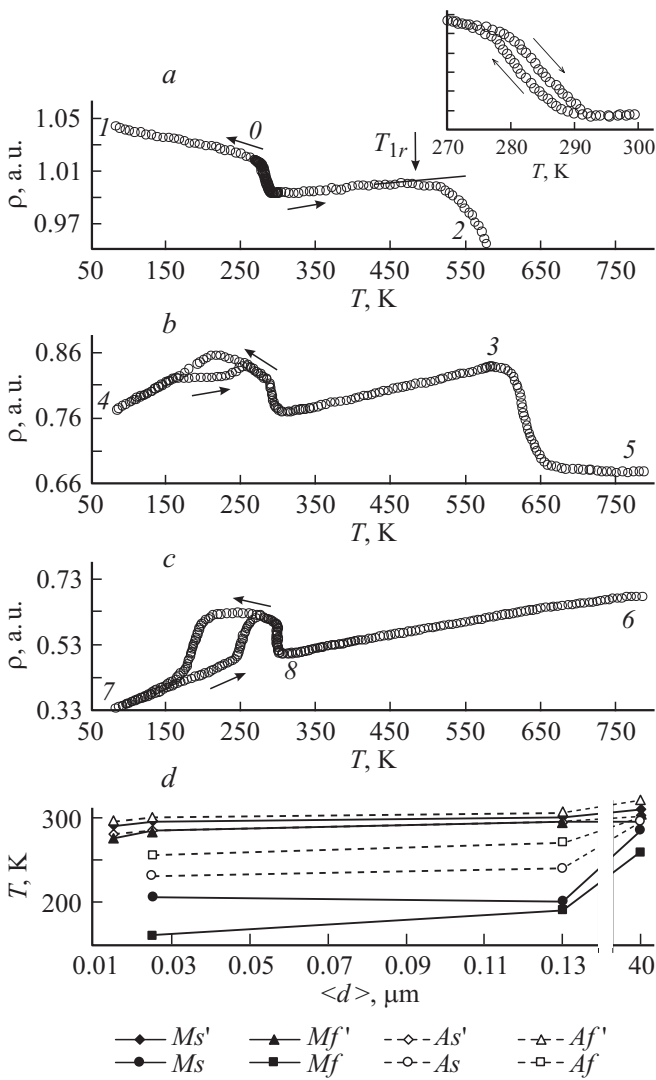
В дальнейшем нами были изучены сплавы после существенно более высокой степени деформации при КВД (табл. 2). Обнаружено, что сплав  $Ti_{50}Ni_{49}Fe_1$  при КВД на 5 оборотов практически полностью аморфизуется. При этом, начиная от края дисков и по мере приближения к центру образцов в аморфной матрице сплава, становятся все более заметными многочисленные, отдельно расположенные и произвольно ориентированные  $B2$ -нанокристаллы размером 15–20 нм, преимущественно локализованные в полосовых колониях (рис. 4, *a, b*). Это особенно хорошо демонстрируют микроэлектрограммы, полученные с участков образцов, аморфизированных в большей (участок А, рис. 4, *a*) или в меньшей степени (участок В, рис. 4, *b*). Сплав  $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$  даже

после КВД на 10 оборотов при комнатной температуре аморфизирован в гораздо меньшей степени, хотя диффузное гало присутствует на микроэлектрограммах (рис. 4, *c, d*). Данный сплав имеет температуры прямых и обратных ТМП существенно ниже комнатной (табл. 1) и после снятия нагрузки в нем сохраняется как основное  $B2$ -аустенитное состояние. Структура сплава  $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$  после 10 оборотов КВД характеризуется аморфно-нанокристаллизованной смесью, в которой преобладают равномерно распределенные нанокристаллические  $B2$ -зерна размером 15–20 нм (рис. 4, *c*). Видны также скопления или колонии изолированных нанокристаллитов, объединяемых не столько соседством расположения в объеме образцов, сколько близостью их текстуры (ориентации), так как они лучше визуализируются на темнопольных изображениях и имеют текстурные максимумы типа 110 на микроэлектрограммах с осью зоны, близкой  $\langle 111 \rangle_{B2}$  (рис. 4).

Тотальный переход к однородной однофазной нанокристаллической структуре обеспечивает низкотемпературная термообработка КВД-сплавов при температурах 573–673 К выше точки расстекловывания ( $T_{1r} \approx 500–520$  К). На рис. 5 представлены типичные



**Рис. 5.** Светло- (*a, c, e, f*) и темнопольные (*b, d*) изображения и соответствующие микроэлектрограммы (на вставке) сплавов  $Ti_{50}Ni_{49}Fe_1$  после КВД  $n = 10$  и отжига при 573 К, 20 мин (*a*) и 673 К, 20 мин (*c*), после КВД  $n = 5$  и отжига 773 К, 20 мин (*e*) (после охлаждения в ПЭМ до 120 К);  $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$  после КВД  $n = 10$  и отжига при 573 К, 20 мин (*b*), 673 К, 20 мин (*d*) и 773 К, 20 мин (*f*).



**Рис. 6.** Температурная зависимость электросопротивления (a–c) сплава  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{49}\text{Fe}_1$  после КВД  $n = 5$  и циклов „охлаждение–нагрев“: a — 0–2 в исходном состоянии; b — 3–5 после отжига 573 К, 20 min, c — 6–8 после отжига 773 К, 20 min и диаграмма мартенситных превращений в зависимости от размера зерна (d).

электронно-микроскопические изображения КВД-сплава  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{49}\text{Fe}_1$  после 20 min отжига при 573 (рис. 5, a), 673 (рис. 5, c) и 773 К (рис. 5, e). Характерная особенность первых двух состояний заключается в высокой однородности наноструктуры со средними размерами 20–25 nm и 25–30 nm, соответственно. Кольцевые распределения рефлексов на микроэлектроннограммах в случае отжига при 573 и 673 К отличает наличие типичных для R-мартенсита дублетных расщеплений рефлексов (рис. 5, a, c). Для структуры сплава после отжига при 773 К характерным является бимодальное распределение зерен по размерам: 60–80 и 150–200 nm. Охлаждение *in situ* в ПЭМ приводит к ТМП  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$  с образованием кристаллов R- и  $B19'$ -мартенсита пластинчатой однопаquetной в пределах более крупных зерен морфологии (рис. 5, e).

Во многом аналогичные закономерности структурной эволюции при отжиге демонстрирует и сплав  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{49}\text{Fe}_3$  после КВД на 10 оборотов. Наиболее часто встречаемые размеры одномодального распределения B2-зерен — нанокристаллитов после расстекловывания при отжиге при 573 и 673 К в течение 20 min соответственно равны 20–30 nm (рис. 5, b), 35–50 nm (рис. 5, d). После отжига при 773 К, 20 min зерна B2-фазы становятся гораздо крупнее и имеют бимодальное размерное распределение 150–500 nm (рис. 5, f). При охлаждении *in situ* в ПЭМ до 120 К КВД-сплав после отжигов испытывает ТМП  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ .

Результаты экспериментов *in situ* показали также, что при охлаждении и нагреве исследованные наноструктурные КВД-сплавы испытывают те же виды и последовательность ТМП, что и их исходные прототипы  $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$ . Как известно, очень информативным при исследовании данных превращений является метод температурных измерений электросопротивления. Из рис. 6, a видно, что на участке кривой  $\rho(T)$  „0–1–2“ в аморфно-нанокристаллическом сплаве  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{49}\text{Fe}_1$  (рис. 6, вставка) имеет место перегиб, обусловленный узкогистерезисным мартенситным переходом  $B2 \leftrightarrow R$  в нанокристаллических B2-нанозернах, расположенных в аморфной матрице. Для КВД сплавов  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{49}\text{Fe}_1$ , подвергнутых термической обработке 573 К, 20 min или 773 К, 20 min (рис. 6, b, c), при охлаждении и нагреве на кривых  $\rho(T)$  возникает еще один, более широкий температурный гистерезис вследствие второго мартенситного перехода  $R \leftrightarrow B19'$ . При этом имеет место прогрессирующее снижение  $\rho(T)$  для образцов после отжига при 573 К и более резкое при 773 К. Во всех случаях измерений в изученных сплавах температурных зависимостей  $\rho(T)$  по характерным перегибам на кривых, обусловленным прямыми и обратными ТМП  $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$ , были определены их характеристические температуры ТМП (рис. 6, d, табл. 1).

### 3. Обсуждение результатов

Анализ результатов выполненных комплексных исследований *in situ* позволяет сделать важные заключения о существенном влиянии легирования железом и холодной пластической деформации (при комнатной температуре) на изменение структуры и мартенситные превращения в тройных метастабильных B2-сплавах TiNiFe. На примере сплава  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{49}\text{Fe}_1$  показано, что в данных сплавах, метастабильных по отношению к ТМП  $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$  при охлаждении и деформации, вначале происходит механически индуцированное ТМП с образованием  $B19'$ -мартенсита. Уже затем, когда пластической деформации подвергается мартенситная  $B19'$ -фаза, вначале образуется сетчато-ячеистая дислокационная субструктура (при деформации до 10–15%), сменяемая разориентированной полосовой, частично двойникованной (при 25–30% деформации). Именно в таком случае мегапластическая деформация (истинная деформация  $e = 5–6$  единиц) приводит к аморфизации сплавов.

Очень важный, особенно в практическом отношении, результат обусловлен тем, что аморфизированная после КВД по результатам интегральных методов рентгеновской дифракции сильно дефектная матрица уже содержит в соответствии с данными высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии многочисленные, необходимые для тотальной нанокристаллизации и последующей рекристаллизации центры в виде наноразмерных областей с искаженной, но близкой к  $B2$ -решетке по данным микродифракции электронов атомной структурой.

В сплаве  $Ti_{50}Ni_{49}Fe_3$ , способном при более глубоком охлаждении также испытывать ТМП, в процессе деформации при комнатной температуре оно не происходит как при прокатке на умеренные степени деформации (до 30%), так и при мегапластической деформации КВД (при истинной деформации  $\epsilon = 6-7$  единиц). Как следствие, эволюция дислокационной субструктуры от ячеистой к смешанной полосовой дислокационной и микродвойниковой при умеренных степенях деформации и вплоть до нанофрагментации при мегастепенях происходит в  $B2$ -аустенитной фазе. Поскольку мартенситные точки сплавов находятся вблизи или ниже комнатной температуры, то все значимые изменения их субструктуры могут быть обеспечены только отжигом в  $B2$ -аустенитном состоянии.

Развитие при отжиге наблюдаемой эволюции структурного состояния  $B2$ -аустенита можно объяснить на основе стадийности процессов расстекловывания и ряда последовательно сменяющих друг друга этапов первичной, собирательной и вторичной непрерывной (или *in situ*) рекристаллизации. Рост размеров зерен и их переход от нанокристаллических в интервал субмикрокристаллических размеров дают более высокие по температуре отжига. При этом с повышением температуры отжига рост размеров кристаллитов наноструктуры не имеет линейной от температуры зависимости, а напротив, разделяется по кинетике на две стадии: медленного одномодального и быстрого уже с разной скоростью роста отдельных зерен. Так, по данным просвечивающей электронной микроскопии и изменений  $\rho(T)$  происходит, во-первых, процесс расстекловывания, начиная от температуры при  $T_{1r}$  (рис. 6, а), затем первичная нанорекристаллизация путем конкурентного роста нанозерен (рис. 6, а), аномальный рост отдельных зерен, в дальнейшем сменяемый вторичной рекристаллизацией (рис. 6, б). При последующем нагреве до более высоких температур процесс исчерпывается, постепенно переходя в выравнивающую зерна по размерам уже микронного масштаба собирательную рекристаллизацию и на величину  $\rho(T)$  практически не влияет. Собственно этим последним стадиям и отвечает восходящая ветвь кривой  $\langle d \rangle(T_{anneal})$  бимодального распределения размеров индивидуальных зерен.

Из совместного сопоставления данных, полученных при электронно-микроскопических исследованиях, и измерений мартенситных температур можно сделать следующие выводы о ТМП в тройных сплавах  $Ti_{50}Ni_{50-x}Fe_x$

в зависимости от их наноструктурного состояния, сформированного МПД и отжигом. Во-первых, нанокристаллическая структура, созданная при КВД, характеризуется узкими одномодальными распределениями размеров равноосных нанокристаллитов в пределах 15–20 нм. Нанокристаллическая структура, возникающая в результате последующего изохорного отжига при 573 и 673 К, имеет несколько большие размеры равноосных нанокристаллитов (20–25 нм и 25–30 нм соответственно для сплава  $Ti_{50}Ni_{49}Fe_1$ ). При этом сохраняются произвольность их взаимных ориентаций (кольцевой характер расположения брэгговских рефлексов) и узкая одномодальность размерного распределения. Однако после изохорного отжига при 773 К вследствие более мощного развития процессов миграции отдельных границ при рекристаллизации в сплавах формируется бимодальное размерное распределение нанозерен и субмикрокристаллических зерен (с двумя выраженными распределениями в интервалах, например, 60–80 и 150–200 нм в случае сплава  $Ti_{50}Ni_{49}Fe_1$ ).

Размер и характер размерного распределения нано- и субмикрокристаллических зерен в микроструктуре метастабильного  $B2$ -аустенита влияют на морфологию  $R$ - и  $B19'$ -мартенсита, как и на мартенситные точки ТМП в сплавах  $TiNiFe$ . В сплаве  $Ti_{50}Ni_{49}Fe_1$  происходит  $B2 \leftrightarrow R$  ТМП, начиная от критического наноразмера 15–20 нм (в исходном КВД-состоянии и после отжига), практически при одних и тех же температурах (табл. 1). Последние варьируют не более чем на 10–20 К при изменении размера зерен от обычного после закалки (30–50  $\mu m$ ) до минимального после КВД (15–20 нм). Второе  $R \leftrightarrow B19'$  ТМП демонстрирует более сильную температурную зависимость мартенситных точек: они заметно уменьшаются по мере снижения размеров зерен (от обычного исходного состояния) в область субмикронных и нанозерен, а в сплаве после КВД просто полностью подавляется. При этом в нанозернах размерами 50–100 нм деформация решетки по типу бейновской при ТМП не сопровождается аккомодацией двойникованием и однопакетная двойниковая морфология кристаллов  $R$ - и  $B19'$ -мартенсита появляется лишь в  $B2$ -зернах крупнее  $\sim 0.1 \mu m$ , а в обычных микрокристаллических зернах (крупнее  $1 \mu m$ ) мартенсит имеет, как известно, полипакетную морфологию [5]. В таком случае абсолютная величина однородных деформаций, накапливаемых более крупным кристаллом при превращении, возрастает и включается как механизм адаптации упругих напряжений попарное двойникование по всем возможным системам сдвига [5].

## Заключение

В результате выполненных исследований влияния легирования железом и пластической деформации и отжига на структуру, фазовый состав и температуры термоупругих мартенситных превращений в тройных квазибинарных сплавах  $Ti_{50}Ni_{49}Fe_1$  и  $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$  с различной стабильностью  $B2$ -аустенита по отношению к

каскаду превращений  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$  могут быть сделаны следующие выводы.

1. Пластическая деформация на умеренные степени обжатия (10–15 и 25–30%) индуцирует в сплаве  $Ti_{50}Ni_{49}Fe_1$  вначале термоупругое мартенситное превращение  $B2 \leftrightarrow B19'$ , а затем уже и образование развитой дислокационной полосовой и двойниковой субструктуры  $B19'$ -мартенсита, а в сплаве  $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$  во многом аналогичную дислокационно-двойникованную субструктуру, но в  $B2$ -аустените.

2. К преимущественной аморфизации в сплаве  $Ti_{50}Ni_{49}Fe_1$  и нанофрагментации в сплаве  $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$  приводит мегапластическая деформация кручением под высоким давлением при комнатной температуре. Контролируемый низкотемпературный отжиг  $B2$ -аустенита позволяет сформировать в обоих сплавах одномодальную нанокристаллическую структуру при 573 и 673 К или бимодальную наносубмикроструктурную структуру при 773 К.

3. Процесс аморфизации сплава  $Ti_{50}Ni_{49}Fe_1$  происходит, если мегапластической деформации подвергается структура первоначально индуцированного внешним давлением  $B19'$ -мартенсита, но практически не обеспечивается при деформации  $B2$ -аустенита в более стабильном сплаве  $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ , в котором даже при кручении не происходит термоупругого мартенситного превращения.

4. В наноструктурированном  $B2$ -аустените тройного сплава  $Ti_{50}Ni_{49}Fe_1$  обнаружены размерные эффекты стабилизации  $B2(R) \leftrightarrow B19'$  термоупругого мартенситного превращения и смена механизма упругой аккомодации деформаций превращения на двойниковую пакетную аккомодацию. Построена диаграмма термоупругих мартенситных превращений в сплаве в зависимости от размера зерен  $B2$ -аустенита.

Работа выполнена при частичной поддержке проектами Президиума РАН 12-П-2-1060, УрО РАН 12-2-2-005 и РФФИ № 11-02-00021.

## 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 четырех томах / Под ред. В.А. Лихачева. СПб.: Изд-во НИИХ СПбГУ, 1997.
- [4] Журавлев В.Н., Пушин В.Г. Сплавы с термомеханической памятью и их применение в медицине. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. 148 с.
- [5] Pushin V.G. // Phys. Met. Metallography. 2000. Vol. 90. Suppl. 1. P. S68–S95.
- [6] Prokoshkin S.D., Pushin V.G., Ryklina E.P., Khmelevskaya I.Yu. // Phys. Met. Metallography. 2004. V. 97. Suppl. 1. P. S56–S96.
- [7] Brailovski V., Khmelevskaya I.Yu., Prokoshkin S.D., Pushin V.G., Ryklina E.P., Valiev R.Z. // Phys. Met. Metallography. 2004. Vol. 97. Suppl. 1. P. S3–S55.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] Pushin V.G., Valiev R.Z., Yurchenko L.I. // J. Phys. IV France. 2003. Vol. 112. P. 659–662.
- [11] Pushin V.G., Valiev R.Z., Zhu Y.T., Gunderov D.V., Kourov N.I., Kuntsevich T.E., Uksusnikov A.N., Yurchenko L.I. // Mater. Trans. 2006. Vol. 47. N 03. P. 694–697.
- [12] Pushin V.G., Valiev R.Z., Zhu Y.T., Gunderov D.V., Korolev A.V., Kourov N.I., Kuntsevich T.E., Valiev E.Z., Yurchenko L.I. // Mater. Trans. 2006. Vol. 47. N 3. P. 546–549.
- [13] Valiev R., Gunderov D., Prokofiev E., Pushin V., Zhu Yu. // Mater. Trans. 2008. Vol. 49. N 1. P. 97–101.
- [14] Гундеров Д.В., Куранова Н.Н., Лукьянов А.В., Уксусников А.Н., Прокофьев Е.А., Юрченко Л.И., Валиев Р.З., Пушин В.Г. // ФММ. 2009. Т. 108. № 2. С. 139–146.
- [15] Куранова Н.Н., Гундеров Д.В., Уксусников А.Н., Лукьянов А.В., Юрченко Л.И., Прокофьев Е.А., Пушин В.Г., Валиев Р.З. // ФММ. 2009. Т. 108. № 6. С. 589–601.
- [16] Куранова Н.Н., Макаров В.В., Пушин В.Г., Уксусников А.Н., Валиев Р.З., Гундеров Д.В., Лукьянов А.В., Прокофьев Е.А. // Известия РАН. Сер. физ. 2009. Т. 73, № 8. С. 1179–1181.
- [17] Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Коуров Н.И., Валиев Р.З., Валиев Э.З., Макаров В.В., Пушин А.В., Уксусников А.Н. // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 8. С. 67-75.
- [18] Пушин В.Г., Валиев Р.З., Валиев Э.З., Коуров Н.И., Куранова Н.Н., Макаров В.В., Пушин А.В., Уксусников А.Н. // ФММ. 2012. Т. 113. № 3. С. 271–285.
- [19] Носова Г.И., Шалимова А.В., Сундеев Р.В., Глезер А.М., Панкова М.Н., Шеляков А.В. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 6. С. 857–864.
- [20] Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Пушин А.В., Коуров Н.И., Пилюгин В.П. // ФММ. 2011. Т. 112. № 6. С. 636–646.
- [21] Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Пушин А.В., Валиев Э.З., Коуров Н.И., Теплых А.Е., Уксусников А.Н. // ФММ. 2012. Т. 113. № 3. С. 286–298.