

Ультрамелкозернистая структура и фазовый состав никелида титана после теплового ас-прессования

А. И. Лотков, Ю. Н. Коваль*, В. Н. Гришков, Е. Ф. Дударев**,
Г. С. Фирстов*, Н. В. Гирсова, Д. Ю. Жапова

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

*Институт металлофизики им Г. В. Курдюмова НАН Украины, Киев

**Сибирский физико-технический институт им. В. Д. Кузнецова при Томском государственном университете, Россия

Исследованы закономерности формирования ультрамелкозернистой структуры никелида титана при ступенчатом теплом (673—573 К) ас-прессовании. Показано, что в результате прессования возникает микроструктура смешанного типа на основе субмикроструктурной и нанозернистой составляющих, причем последняя локализована в основном в микрополосах локализации деформации. Изучено изменение фазового состава никелида титана при 295 К после теплового ас-прессования.

Введение

Актуальным направлением современного материаловедения является исследование структуры и свойств ультрамелкозернистых (УМЗ) материалов и разработка новых технологий их получения методами интенсивной пластической деформации (ИПД) [1—3]. Формирование ультрамелкозернистой структуры металлов и сплавов приводит, как правило, к повышению их прочностных свойств. В этом отношении представляют интерес сплавы на основе никелида титана со сдвигоустойчивой В2-фазой, испытывающие мартенситные превращения (МП) в ромбоэдрическую R или моноклинную В19'-фазы и обладающие известными функциональными свойствами: эффектом памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичности [4, 5]. Необходимым условием более эффективного использования функциональных свойств этих материалов является повышение пределов текучести и прочности. Анализ имеющихся результатов исследований показал, что ресурс повышения прочностных свойств сплавов на основе TiNi традиционными методами легирования и термомеханических обработок в значительной степени исчерпан. Это стимулировало разработки методов ИПД, ориентированных на получение сплавов данной группы с субмикроструктурной (СМК) и/или нанокристаллической (НК) структурами. Исследования образцов сплавов на основе TiNi с СМК и/или НК структурами в виде тонких дисков и лент, полученных в камере Бриджмена [6] холодной прокаткой [7] и кристаллизацией из аморфного состояния [8], показали, что эти материалы имеют повышенные прочностные свойства (σ_b достигает 1,2—1,4 ГПа по сравнению с 0,8—1 ГПа в крупнозернистых образцах) при ресурсе пластичности 20—25%. Вместе с тем тонкомерные образцы с УМЗ структурой, получаемые этими методами, в основном являются объектами научных исследований и имеют ограниченную сферу применения. Актуаль-

© А. И. Лотков, Ю. Н. Коваль, В. Н. Гришков, Е. Ф. Дударев,
Г. С. Фирстов, Н. В. Гирсова, Д. Ю. Жапова, 2009

ной является задача изготовления объемных полуфабрикатов сплавов на основе TiNi с УМЗ структурой. Методом равноканального углового (РКУ) прессования (угол между каналами — 110°) при 623—723 К получены только полуфабрикаты (объем до 30 см³) двойных сплавов (50,2 и 50,6% (ат.) Ni) с СМК структурой, в которой минимальные достигнутые размеры зеренно-субзеренных фрагментов составили 280—300 нм [9]. В работе [10] в процессе РКУ-прессования при 723 К с углом между каналами 90° в сплаве Ti₅₀Ni_{47,3}Fe_{2,7} (% (ат.)) получена УМЗ структура на основе СМК и нанокристаллической составляющих (размеры зерен-субзерен составили до 300 и 20—100 нм соответственно). Однако для реализации РКУ-прессования сплавов на основе TiNi требуется высокопрочная дорогостоящая оснастка и это существенно ограничивает возможности его широкого применения. Накопление больших пластических деформаций при сохранении формы крупноразмерных заготовок реализуется методом abc-прессования при их последовательной циклической осадке в трех ортогональных пространственных направлениях. Изменение направления деформирования на 90° при последовательных актах осадки обуславливает развитие немонотонной деформации, при которой происходит эффективное измельчение зеренной структуры материалов [3]. Этим методом получены объемные полуфабрикаты сплавов на основе титана [11] и никеля [12] с УМЗ структурами. Предварительные исследования [13] показали, что этот метод ИПД перспективен и для формирования УМЗ структуры в сплавах на основе TiNi. Цель данной работы — исследовать закономерности формирования УМЗ структуры в никелиде титана при теплом abc-прессовании.

Материалы и методы исследований

Для исследований выбран сплав Ti_{49,8}Ni_{50,2} (% (ат.)), поставляемый промышленным центром “МАТЭКС” (г. Москва). В составе сплава присутствует 5—7% (объемн.) фазы со структурой типа Ti₂Ni, образование которой обусловлено наличием примесей внедрения в исходных компонентах (в основном O₂, N₂ и C). В интервале температур прямого МП от M_H = 333 К до M_K = 306 К в крупнозернистом состоянии сплава реализуется МП B2 → B19' и при T ≤ 300 К крупнозернистые образцы имеют моноклинную структуру B19'. Обратное МП B19' → B2 при нагреве образцов протекает в интервале температур от 340 К (A_H) до 355 К (A_K).

Экспериментальные образцы имели форму куба объемом ~20 см³. Для повышения однородности формирующейся микроструктуры abc-прессование проводили в закрытом инструменте. При этом пластическое течение материала в каждом акте осадки реализовывалось только в одном направлении (ортогональном направлению деформирования). Скорость деформирования составляла 0,16—0,18 с⁻¹. Понижение температуры образцов в конце каждого акта осадки не превышало 10 градусов. Истинную деформацию образцов оценивали как логарифм отношения начальной и конечной высоты образца: $\varepsilon_i = \ln(H_{0i}/H_i)$. Суммарная пластическая деформация, накапливаемая при каждой температуре прессования T_{abc}, равна сумме ε_i : $\varepsilon_i(T_{abc}) = \sum_i \varepsilon_i$. При ступенчатом режиме

изменения температуры прессования общая деформация соответствует сумме $\epsilon_i(T_{abc})$: $e = \sum_i \epsilon_i(T_{abc})$.

Исследования микроструктуры и фазового состава образцов после abc-прессования проводили методами оптической металлографии (АХИОВЕРТ МАТ200/М), электронной микроскопии (ЭМ-125К) и рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-3М, ДРОН-7).

Температурно-деформационный режим прессования (таблица) акцентирован на теплом abc-прессовании при температурах 673—623—573 К ($0,23T_{пл} < T_{abc} < 0,3T_{пл}$). Для данного температурного интервала характерна замедленная атомная диффузия и низкая подвижность границ зерен. При каждой T_{abc} проводится два полных цикла abc-прессования и после конечного деформирования при 573 К общая истинная деформация $e = 7,7$. В процессе прессования нарушения сплошности образцов (возникновение микротрещин) или сколов не наблюдали. Только на финальной стадии деформирования при 573 К (осадка 1а после двух полных abc-циклов) на ребрах образцов зафиксированы микротрещины, что определило завершение прессования по данному режиму.

Температурно-деформационный режим abc-прессования включает предварительное деформирование ($\epsilon_i = 2,2$) при 873 К с целью уменьшения асимметрии зерен и формирования более однородного по размерам зерен крупнозернистого исходного состояния никелида титана, чем грубозернистая микроструктура образцов из прутков, полученных ротационной ковкой при 1173 К (состояние поставки из ЗАО “МАТЭКС”). Для этих заготовок характерна неоднородная микроструктура, в которой велика доля неравноосных зерен с размером 20—70 мкм. Коэффициент неравноосности достигает 3, но при этом встречаются вытянутые зерна, максимальный размер которых достигает 100—150 мкм. После abc-прессования при 873 К образцы имели крупнозернистую микроструктуру с размерами зерен от 10 до 40 мкм. При этом преобладают зерна квазиравноосной формы, а коэффициент неравноосности вытянутых зерен не превышает 3. После охлаждения от 873 до 293 К сплав имел однофазную структуру и состоял из мартенсита В19', как и исходные грубозернистые образцы.

Температурно-деформационный режим abc-прессования никелида титана

Температура деформирования T_{abc} , К	Тип деформации	Истинная деформация, накопленная за циклы осадки при T_{abc} , $\epsilon_i(T_{abc})$	Суммарная истинная деформация, накопленная при ступенчатом abc-прессовании
873	2abc	2,2	2,2
673	2abc	2,0	4,2
623	2abc	2,0	6,2
573	2abc + 1а	1,5	7,7

Результаты и их обсуждение

Типичная микроструктура образцов никелида титана с фрагментами преимущественно субмикронного масштаба после деформирования при 673 К представлена на рис. 1. Видно, что микроструктура подобных СМК областей неоднородна. В её составе присутствуют широкие (не менее 2,5 мкм) микрополосы локализованной деформации (МПЛД) с квазирегулярным распределением двойников деформации в виде вторичной тонкой полосчатой структуры (характерная ширина 150—250 нм). Кристаллические решетки фрагментов структуры соседних вторичных МПЛД имеют высокоугловые разориентации (более 17 градусов). Внутри микрообъемов этих МПЛД наблюдаются фрагменты размером 200—500 нм (рис. 1, б) как с высоко-, так и с малоугловыми разориентациями кристаллических решеток относительно друг друга. В правой части на рис. 1, а отчетливо видно дробление двойников при их пересечении вторичной МПЛД, ориентированной под углом $\sim 135^\circ$ к направлению МПЛД, содержащей деформационные двойники. Между микрополосами, содержащими двойники деформации, располагается область шириной ~ 2 мкм с неравноосными зернами, максимальный размер которых 100—700 нм. Иногда в микрообъемах подобных полос встречаются зерна размером 1—1,5 мкм. Фрагменты микроструктуры областей, подобных приведенным на рис. 1, имеют высокую плотность дислокаций и в них встречаются контуры экстинкции, что указывает на наличие значительных внутренних напряжений. В составе этих областей присутствует мартенситная фаза В19' и появляется В2-фаза (и/или R-фаза).

Кроме рассмотренных мезомасштабных областей с преимущественно субмикрокристаллической структурой, в образцах, прокованных при 673 К, присутствуют области другого типа — со значительно более дисперсной структурой (рис. 2). На рис. 2, а, б отчетливо видно, что эти области имеют форму МПЛД, оконтуривающих более масштабные фрагменты микроструктуры деформированных образцов. Ширина этих полос не превосходит ~ 2 мкм. Микродифракционные картины, полученные от этих областей, имеют кольцевой вид с высокой плотностью рефлексов, распределенных приблизительно равномерно вдоль дебаевских колец (рис. 2, а). По морфологическому признаку, в данных областях наблюдаются равноосные (20—150 нм) и более крупные зерна размером 150—300 нм с неправильной либо вытянутой формой, внутри которых

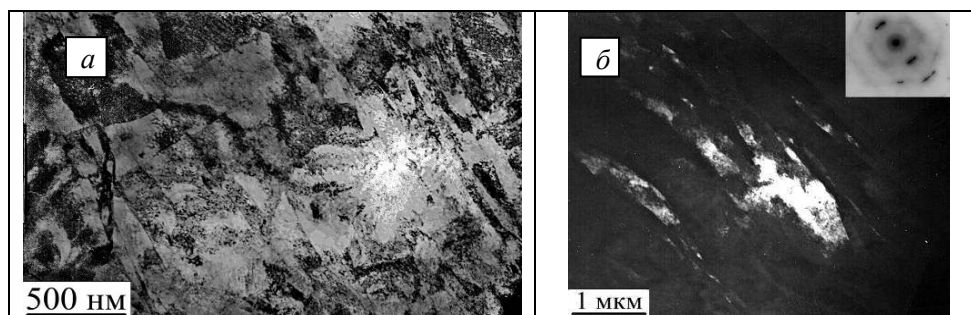


Рис. 1. Электронно-микроскопические светло- (а) и темнопольное (б) изображения зернено-субзеренной микроструктуры образца после деформирования при 673 К: б — на врезке микроэлектронограмма.

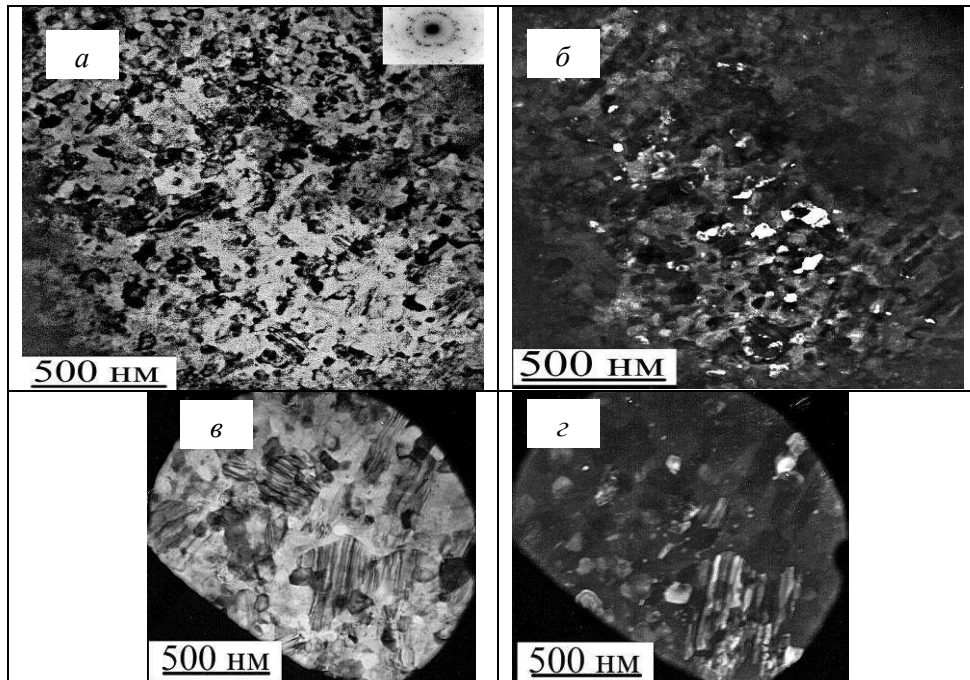


Рис. 2. Электронно-микроскопические светло- (*а, в*) и темнопольные (*б, г*) изображения микроструктуры областей с наиболее мелкими фрагментами зеренно-субзеренной структуры образцов, деформированных при 673 К.

отчетливо видны разрешенные пластиноподобные домены мартенситной фазы В19' (рис. 2, *в, г*). Равноосные зерна размером 20—150 нм имеют В2 структуру высокотемпературной фазы.

Таким образом, в процессе абс-прессования при 673 К формируется смешанная микроструктура никелида титана, основу которой составляют СМК фрагменты размером 100—700 нм, микрообъемы с наноразмерными зернами и изредка встречаются мелкие зерна размером не более 1,5 мкм.

При понижении температуры абс-прессования до 623 К микрополосчатая микроструктура сохраняется и при этом усиливается тенденция к уменьшению размеров фрагментов зеренно-субзеренной структуры сплава. Ширина МПЛД уменьшается по сравнению с их шириной после абс-прессования при 673 К и не превышает 1 мкм. В составе СМК областей присутствуют двойники деформации, поперечный размер которых не более 150 нм. Нанозерна (20—70 нм) со структурой В2-фазы при 295 К квазиравномерно распределены внутри МПЛД. Особенно мелкая фракция зеренно-субзеренной структуры выявлена внутри микрообъемов на пересечениях МПЛД.

В целом, при понижении температуры абс-прессования от 673 до 573 К наблюдается тенденция к снижению интервала размеров фрагментов микроструктуры от максимального до минимального значений, что видно из диаграммы на рис. 3. При $T < 673$ К эффективно уменьшается максимальный размер фрагментов структуры (исчезают зерна размером более 1 мкм), а минимальный размер зерен уменьшается от 100 до 20 нм.

Максимальное измельчение зеренно-субзеренной структуры образцов сплава достигнуто после абс-прессования при 573 К с $e = 7,7$ (рис. 4). В то же

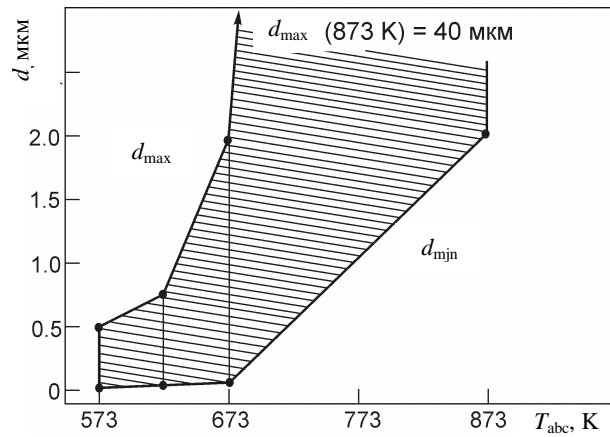


Рис. 3. Эволюция максимального d_{max} и минимального d_{min} размеров фрагментов зеренно-субзеренной структуры в образцах никелида титана (50,2% (ат.) Ni) в зависимости от температуры абс-прессования с фиксированной деформацией ($e \sim 2$) при указанных T_{abc} и, соответственно, увеличении суммарной деформации при понижении T_{abc} от 873 до 573 К.

время субмикронные элементы структуры сохраняют неоднородное строение. Основу микроструктуры составляет СМК фракция с размерами фрагментов менее 500 нм (рис. 4, а, б). Анализ микроэлектроннограмм показал, что в областях с СМК структурой также наблюдается интенсивное двойникование В2-фазы, как и после абс-прессования при 623 К. На темнопольных изображениях проявляется полосчатая микроструктура сплава. Но при этом встречаются обширные области (их размер достигает 2—3 мкм), в составе которых присутствуют в основном нанозерна размером 20—70 нм (рис. 4, в, г). Объемная доля нанофракции в образце увеличивается после прессования при 573 К и достигает 30%.

Полученные экспериментальные данные об эволюции микроструктуры сплава на разных этапах абс-прессования позволяют сделать следующее важное заключение о закономерностях формирования УМЗ структуры в образцах никелида титана. Образование СМК и наноструктурной фракций в процессе прессования является следствием одновременной реализации механизмов фрагментации микроструктуры никелида титана на разных масштабных уровнях и динамической рекристаллизации. На начальном этапе процесса деформирования исходная крупнозернистая структура сплава фрагментируется на мезомасштабном уровне с развитием полос локализации деформации. В микрообъемах сплава с повышенным уровнем напряжений (внутри мезополос и особенно на их пересечениях) на начальных этапах абс-прессования (673 К) наиболее вероятно развитие динамической рекристаллизации, приводящей к образованию преимущественно СМК фракции с малой объемной долей нанозерен. Трансформация микроструктуры внутренних объемов мезомасштабных фрагментов развивается по дислокационным механизмам формирования зеренно-субзеренной структуры. При пониженных температурах абс-прессования (и, соответственно, при накоплении возрастающей величины деформации

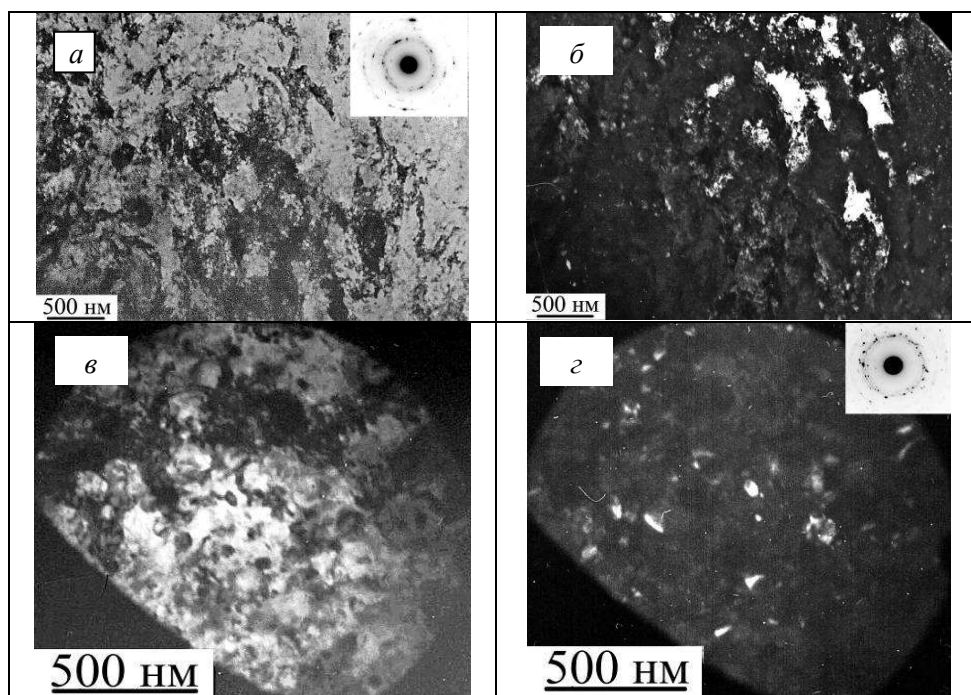


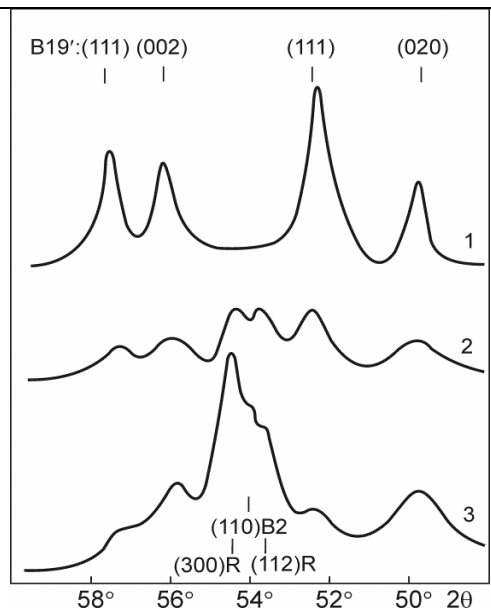
Рис. 4. Светло- (*a, в*) и темнопольные (*б, з*, рефлекс типа (110) В2) электронно-микроскопические изображения микроструктуры образцов сплава после финального абс-прессования при 573 К: *a, б* — микрообъемы с преимущественно субмикроструктурной структурой; *в, з* — микрообъемы с нанокристаллической структурой.

образцов) интенсивно протекает образование деформационных двойников в В2-фазе и параллельно с этим развивается микрофрагментация мезофрагментов, сформировавшихся на предшествующем этапе прессования (или вторичная микрофрагментация). Это происходит в результате увеличения плотности МПЛД на субмикронном масштабном уровне. Внутри МПЛД и в микрообъемах на их пересечениях, характеризующихся высоким уровнем концентрации напряжений, эффективно формируется наноструктурная фракция. Одновременно внутри микрофрагментов, ограниченных этими МПЛД, в результате реализации непрерывной динамической рекристаллизации нарастает разориентация субзерен вплоть до образования высокоугловых границ соседних фрагментов и появления субмикронных зерен с развитой нанофрагментацией внутри них. Эти закономерности определяют формирование микронеоднородной УМЗ структуры образцов сплава (в том числе и на субмикронном уровне) на всех этапах абс-прессования.

В результате исследований выявлена корреляция фазового состава с размерами фрагментов зеренно-субзеренной структуры УМЗ образцов никелида титана после абс-прессования. Крупнозернистые образцы сплава при 295 К имели структуру мартенситной фазы В19'. После абс-прессования при 673 и 623 К наиболее крупные зерна (1—1,5 мкм после деформирования при 673 К) и фрагменты зеренно-субзеренной структуры размером 500 нм и более при охлаждении образцов до 295 К также превращаются в мартенситную фазу В19'. Однако в микрообъемах дефор-

Рис. 5. Фрагменты дифрактограмм никелида титана, полученных при 295 К (FeK_{α} -излучение): 1 — крупнозернистые образцы после закалки от 1073 К и после ас-прессования при 873 К; 2 — после деформирования при 673 К; 3 — после деформирования при 623 К.

мированных образцов, содержащих СМК фракцию с размерами 100—500 нм, при 295 К наблюдаются области, содержащие $V19' + R$ или $V19' + B2$ -фазы. При этом объемная доля $B2$ - или R -фаз явно увеличивается при приближении к нижней границе указанного интервала размеров



СМК фракции. Нанозерна имеют при 295 К структуру $B2$ -фазы, хотя присутствие в наиболее крупных из них ромбодрической мартенситной R -фазы не исключено. Изменение фазового состава образцов никелида титана после деформирования при ступенчатом понижении температуры теплого ас-прессования подтверждено результатами рентгеноструктурных исследований, проведенных при 295 К (рис. 5). При этом послековки при $T_{abc} \geq 723$ К фазовый состав образцов при 295 К не изменяется: вид дифрактограммы подобен приведенной на рис. 5 дифрактограмме мартенсита $V19'$ исходного крупнозернистого сплава. После ас-прессования при 673 К структура сплава становится двухфазной ($R + V19'$), а при понижении T_{abc} до 623 и 573 К наблюдается четко выраженное трехфазное состояние образцов при комнатной температуре.

Формирование при 295 К полифазной структуры никелида титана на основе $B2$ -, R - и $V19'$ -фаз после деформирования при $T < 673$ К указывает как на понижение температуры начала и завершения формирования мартенситной фазы $V19'$, так и на изменение последовательности МП при охлаждении образцов после ас-прессования. Результаты исследований влияния теплого ас-прессования на температуры и последовательность мартенситных превращений в никелиде титана будут представлены после их завершения.

Выводы

В образцах никелида титана (50,2% (ат.) Ni) методом теплого ас-прессования получена ультрамелкозернистая структура на основе субмикроструктурной (размер зерен-субзерен 100—500 нм) и нанокристаллической составляющих (нанозерна размером 20—100 нм, объемная доля которых достигает 30% при понижении температуры прессования до 573 К). Показано, что в процессе накопления больших пластических деформаций (до $e = 7,7$) эффективное формирование наиболее мелкозернистых зерен-субзерен и нанозерен является результатом

последовательной фрагментации структуры сплава при развитии микрополос локализации деформации.

Установлено, что при охлаждении образцов никелида титана до 295 К после abc-прессования происходит изменение их фазового состава в следующей последовательности: $B19'$ ($T_{abc} = 873$ К, крупнозернистая структура) — $B19' + R$ ($T_{abc} = 673$ К) — $B19' + R + B2$ ($T_{abc} = 623$ и 573 К), указывающее на изменение последовательности и температур мартенситных превращений. При этом нанозерна имеют при 295 К преимущественную структуру кубической B2-фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-08-90420 Укр_ф_а), Комплексного госбюджетного проекта СО РАН № 3.6.2.2, Программы президиума РАН № 18.2, а также при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (проект Ф28/457-2009).

1. *Валиев Р. З., Александров И. В.* Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. — М.: Логос, 2000. — 272 с.
2. *Андреевский Р. А., Рагуля А. В.* Наноструктурные материалы. — М.: ИЦ “Академия”, 2005. — 192 с.
3. *Утяшев Ф. З.* Современные методы интенсивной пластической деформации. — Уфа: УГАТУ, 2008. — 313 с.
4. *Пушин В. Г., Кондратьев В. В., Хачин В. Н.* Предпереходные явления и мартенситные превращения. — Екатеринбург: УрО РАН, 1998. — 368 с.
5. *Пушин В. Г., Прокошкин С. Д., Валиев Р. З., Лотков А. И. и др.* Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч. 1. Структура, фазовые превращения и свойства / Под ред. В. Г. Пушина. — Екатеринбург: УрО РАН, 2006. — 439 с.
6. *Pushin V. G., Stolyarov V. V., Valiev R. Z. et al.* Nanostructured TiNi-based shape memory alloys processed by severe plastic deformation // *Mater. Sci. and Eng. A.* — 2005. — **A410—411**. — P. 386—389.
7. *Nakayama H., Tsuchiya K., Umemoto M.* Crystal refinement and amorphization by cold rolling in TiNi shape memory alloys // *Scripta Mater.* — 2001. — **44**. — P. 1781—1785.
8. *Кунцевич Т. Э.* Закономерности формирования микроструктуры, фазовых превращений и свойств быстрозакаленных из расплава сплавов на основе никелида титана с эффектами памяти формы: Автореф. ... канд. физ.-мат. наук. — Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2003. — 21 с.
9. *Валиев Р. З., Александров И. В.* Объемные наноструктурные металлические материалы. — М.: ИКЦ “Академкнига”, 2007. — 389 с.
10. *Лотков А. И., Гришков В. Н., Копылов В. И. и др.* Влияние интенсивной пластической деформации $Ti_{50}Ni_{47,3}Fe_{2,7}$ на мартенситные превращения и эффект памяти формы // *Перспективные материалы.* — 2007. — Т. II. — Спецвыпуск, сентябрь. — С. 396—398.
11. *Salishchev G. A., Mironov S. Yu., Zharebtsov S. V.* Mechanism submicrocrystalline structure formation in titanium and two-phase titanium alloy during warm severe processing // *Rev. Adv. Mater. Sci.* — 2006. — **11**. — P. 152—158.
12. *Утяшев Ф. З., Валиев Р. З.* Термомеханические режимы получения ультрамелкозернистой структуры в жаропрочных никелевых сплавах // *Технология легких сплавов.* — 1982. — № 2. — С. 63—69.
13. *Лотков А. И., Гришков В. Н., Дударев Е. Ф. и др.* Формирование ультрамелкозернистого состояния, мартенситные превращения и неупругие свойства никелида титана после abc-прессования // *Вопросы материаловедения.* — 2008. — № 1(53). — С. 161—165.