

Глава 10. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ВЫСОКОПРОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ, ИХ ХАРАКТЕРИСТИКА И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ

Пушин В.Г., Куранова Н.Н.

Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, Россия, E-mail: pushin@imp.uran.ru

Введение

Большинство металлических материалов, предназначенных для различных сфер деятельности человека, используется в качестве конструкционных. К другой важной общности материалов, назначение и применение которых в основном определяется их особыми и подчас уникальными физико-техническими характеристиками, относятся так называемые функциональные материалы. Ярким представителем функциональных и одновременно конструкционных материалов являются так называемые интеллектуальные металлические сплавы с мартенситными превращениями (МП) и эффектами памяти формы (ЭПФ) [1-11]. В преддверии МП в них были обнаружены предпереходные или предмартенситные явления (размягчение упругих модулей и фононных мод, особые наноструктурные состояния) [3-11]. В последние 25-30 лет самые разные сплавы, которые испытывают МП, были исследованы прежде всего структурными методами и накоплены обширные данные, касающиеся различных аспектов МП. Сплавы на основе никелида титана с ЭПФ среди них выделяет комплекс чрезвычайно важных характеристик: самые высокие прочностные и пластические свойства, уникальные эффекты термомеханической памяти формы и сверхупругости, высокая надежность, термомеханическая, механотермическая и термоциклическая долговечность, свариваемость, жаропрочность, коррозионная стойкость, биологическая совместимость и ряд других [4-11]. Эти обстоятельства обуславливают в настоящее время и в будущем их широкое, а в ряде случаев, например в медицине и биотехнологиях, в электронике и электротехнике, в авиации и ракетной технике, на транспорте и в бытовой технике исключительное практическое применение в качестве функционального материала нового поколения. Вместе с тем, и они нуждаются в усовершенствовании и дальнейшем развитии. В настоящей работе дан обзор современных направлений исследований сплавов с ЭПФ и их характеристика.

Результаты исследования и их обсуждение

Классификация мартенситных превращений, их обратимость

МП является одним из основных видов фазовых переходов I рода в твердом состоянии и происходит во многих металлических сплавах (на основе Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Ag, In, Au, U, Pu и др.), их интерметаллических и металлокерамических соединениях. Практически наиболее важные из них представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Классификация сплавов, испытывающих мартенситные превращения

Сплав	Состав	Темп. инт. МП	ΔT , °C	Структура А/М	Ат.упор.	$\Delta V/V$, %	c/a
Fe-Ni	20-35 ат.% Ni	-150÷+500	400-500	ГЦК/ОЦК	нет, А1	+2÷+4	
Fe-Mn	5-15 ат.% Mn	-150÷+500	400-500	ГЦК/ОЦК	нет, А1	+2÷+4	
Fe-Mn	10-30 ат.%Mn	-150÷+100	20-100	ГЦК/ГПУ/ОЦК	нет, А1	-0,3÷-1,0	
Fe-Ni-Ci-Ti	$\gamma\gamma$	широкий	100-200	ГЦК/ОЦТ	нет, А1	+2,0	0,97
Fe-Mn-Si-V-C	γVC	широкий	100-200	ГЦК/ГПУ	нет, А1	+1,0	
Fe-Pt	22-26 ат.% Pt	-150÷+100	50-150	ГЦК/ГЦТ/ОЦТ	да, L1 ₂	+0,05	0,97
Fe-Pd	27-34 ат.% Pd	-150÷+100	50-150	ГЦК/ГЦТ/ОЦТ	да, L1 ₀	+0,05	0,92
Mn-Cu	15-25 ат.% Cu	-150÷+150	~10	ГЦК/ГЦТ	нет, А1	+0,02	{0,97 ÷ 1,03}
Mn-Ni	10-25 ат.% Ni	-150÷+100	~10	ГЦК/ГЦТ	нет, А1	+0,02	
In-Tl	18-23 ат.% Tl	-150÷+100	2-4	ГЦК/ГЦТ	нет, А1	+0,02	1,03
In-Cd	2-4 ат.% Cd	-150÷+100	2-4	ГЦК/ГЦТ	нет, А1	+0,03	1,05

Продолжение таблицы 1

Au-Cd	45-50 ат.% Cd	-150 \pm 100	10-15	ОЦК/ГЦР(B19)	да, B2	-0,2 \div -0,4	c/a, b/a
Cu-Zn(Me)	38-40 ат.% Zn	-150 \pm 100	10-20	ОЦК/ГЦР	да, B2	-0,5	"-
Cu-Sn	~15 ат.% Sn	-150 \pm 50	10-20	ОЦК/ГЦР	да, DO ₃	-0,5	"-
Cu-Al-Me	14-15 ат.% Al	-150 \pm 50	10-20	ОЦК/М	да, DO ₃	-0,3	"-
Cu-Au-Zn	23-28 ат.% Au	-150 \pm 50	10-15	ОЦК/9R	да, L2 ₁	-0,5	"-
Ni-Al(Me) Ni-Mn(Me)	36-38 ат.% Al	-150 \pm 100	10-20	ОЦК/ГЦТ	да, B2	-0,2 \div -0,4	0,94 0,90
	49-54 ат.% Ni	-150 \pm 100	10-20	ОЦК/ГЦТ	да, B2, L2 ₁	-0,2 \div -0,6	
Ti-Ni Ti-Ni(Me) Ti-Ni(Me)	49-52 ат.% Ni	-150 \pm 100	10-50	ОЦК/Р/М	да, B2	-0,02 \div	c/a, b/a
	Me=Al, Mn, Fe, Co...	-150 \pm 100	10-50	ОЦК/Р/М	да, B2	0,05	
	e=Cu, Pd, Pt, Au...	-150 \pm 900	10-50	ОЦК/ГЦР/М	да, B2	-0,02 \div	
						0,05 -0,02 \div 0,05	

Основными физико-химическими и кристаллоструктурными особенностями, объединяющими все МП в один класс, являются закономерный упорядоченный характер осуществляющих структурную перестройку перемещений атомов при сохранении их ближайшего соседства, кооперативность и направленность таких перемещений в процессе перестройки кристаллической структуры аустенитной фазы в образующуюся мартенситную фазу и, как следствие, заметный макроскопический сдвиг, визуализируемый, например, по появлению рельефа на предварительно полированной поверхности. По определению Г.В. Курдюмова *мартенситное превращение состоит в закономерной перестройке решетки, при которой атомы не обмениваются местами, а лишь смещаются друг относительно друга на расстояния, не превышающие межатомные*. Это главное, что выделяет МП среди фазовых превращений в твердом состоянии, и в то же время избегает излишней детализации механизма и особенностей самой кристаллоструктурной перестройки. Основные закономерности перестройки при бездиффузионном МП вытекают из строгих кристаллогеометрических, размерно-ориентационных соотношений между атомно-кристаллическими решетками аустенитной и мартенситной фаз. Они определяют природу и характер межфазных границ (или габитусной плоскости) кристаллов мартенсита и аустенита, различия удельных атомных объемов фаз $\Delta V/V = (V_m - V_a)/V_a$, направления и величину макроскопического (однородного) сдвига, характер и величину неоднородных (перетасовочных) смещений атомов.

По кинетике возникновения мартенситной фазы все МП (зависимости от температуры и времени) можно подразделить на два типа: атермические и изотермические. Выделяется ряд сплавов, в которых наблюдаются и обе кинетики МП. Протекающее по атермической кинетике МП практически не зависит от скорости охлаждения в широком диапазоне ее изменения. При понижении температуры происходит увеличение количества мартенситной фазы, а при постоянной температуре превращение быстро исчерпывается. Важно, что атермическое МП имеет четко определяемые критические температуры начала и конца прямого (M_s , M_f) и обратного (A_s , A_f) переходов и характеризуется некоторым температурным гистерезисом Δ . Величина гистерезиса Δ при атермическом МП может колебаться от нескольких сотен градусов, например, в сталях и сплавах на основе железа до нескольких десятков и единиц градусов, например, в сплавах на основе цветных и благородных металлов [4, 6].

В сплавах, испытывающих атермические МП с большими объемным изменением $\Delta V/V$ и гистерезисом ΔT , мартенситные кристаллы быстро достигают своих конечных

размеров при охлаждении ниже M_s и дальнейшее превращение, которое часто растягивается на значительный интервал температур, происходит за счет образования и роста новых кристаллов мартенсита. МП часто не доходит до конца и тогда может частично сохраняться так называемый остаточный аустенит [1, 2].

При прямом МП с большим $\Delta V/V$ образуются высокодефектные кристаллы мартенсита (с высокой плотностью дислокаций, нанодвойников и дефектов упаковки). Если в результате обратного МП ревертированная аустенитная фаза наследует высокую плотность дефектов, ее исходное состояние (имевшееся до превращения) не полностью восстанавливается. Это явление в сталях известно как фазовый наклеп [2]. Образование аустенита в сталях происходит при значительном перегреве выше температуры фазового равновесия, T_0 , и не столько путем обратного перемещения межфазных границ кристаллов аустенита в сторону мартенситной фазы, а посредством возникновения в мартенсите, как правило на межкристаллитных границах и субграницах, кристаллов аустенитной фазы и их последующего часто диффузионно-контролируемого роста при нагреве. Оба механизма могут осуществляться одновременно и конкурентно. Такой процесс наблюдается при обратном превращении в сталях и титановых сплавах при повышенных температурах. Изотермическое МП при постоянной температуре может протекать во времени от нескольких минут до десятков и сотен часов [9]. Кристаллы изотермического мартенсита в целом имеют подобную атермическому мартенситу субструктуру и морфологию, хотя и более дисперсную и несовершенную. Все основные признаки МП для них сохраняются. Нагрев в интервал температур A_s – A_f вызывает обратное МП и ревертированным аустенитом наследуются дефекты структуры и, прежде всего, дислокации и отдельные двойники.

Одним из важных научных событий XX-го века стало открытие советскими учеными Г.В. Курдюмовым и Л.Г. Хандром термоупругих мартенситных превращений (ТМП). Оно определило ускоренное развитие инновационно-привлекательного научного направления по созданию новых материалов, изучению и практическому использованию проявляемых ими эффектов термомеханической памяти формы (ЭПФ, однократного и термоциклически многократного обратимого, псевдоупругости и ряда других) [1-11]. Важно, что атермическое термоупругое МП (ТМП) характеризуется достаточно малыми $\Delta V/V$ и $\Delta L/L$. Его наиболее существенными чертами также являются специфические характер и подвижность межфазных границ мартенситных кристаллов, определяемые их высокой кристаллоструктурной сопряженностью (решеточной когерентностью) с исходной фазой, и, как следствие, возможность существенного накопления упругой энергии в процессе прямого ТМП. При термоупругом равновесии между аустенитной и мартенситной фазами практически выполняется условие баланса между химической движущей силой и возникающей упругой энергией:

$$\Delta g_{\text{хим}} + \Delta g_{\text{упр}} = 0 \quad (1)$$

При ТМП межфазные границы легко перемещаются, в том числе фронтальным или боковым ростом, как в сторону исходной фазы при охлаждении (или деформации), так и мартенситной при нагреве. Прекращение охлаждения или нагрева приводит к остановке движения границы и, соответственно, роста или уменьшения кристалла. Однако достаточно небольшого, в несколько градусов, изменения температуры для того, чтобы граница вновь начала двигаться. Макроскопическая подвижность межфазных границ кристаллов в целом обусловлена их высокой когерентностью, запасаемой при прямом ТМП упругой энергией и, как правило, существенно низкими упругими модулями. Также ведут себя термоупругие кристаллы мартенсита под влиянием внешних приложенных напряжений или магнитного поля: под нагрузкой кристаллы растут, при ее снятии - уменьшают свои размеры и полностью исчезают. Поэтому данный механизм лежит и в основе механически или магнитноиндуцируемых ТМП. Реально, на атомном и субмикроскопическом уровнях и в случае ТМП всегда имеется хотя и высокая, но только частичная межфазная когерентность. Между кристаллами исходной и мартенситной фаз с различными удельными атомными объемами не могут формироваться полностью когерентные границы, так как в этих фазах не существует сопрягающихся границ плоскостей, для которых межплоскостные расстояния были бы равны. Только в последнем случае (и в том числе при

двойниковании) можно говорить о полной «идеальной» сопряженности или когерентности решеток на границе раздела двух фаз.

Изменение структурного состояния исходной аустенитной фазы может привести к существенному уменьшению температурного гистерезиса и появлению некоторой "наведенной" термоупругости. Так, в сплавах железа с атомноупорядоченным аустенитом или с дисперсными частицами при охлаждении за счет эффекта наследования возникает мартенситная α' -фаза с высокой степенью тетрагональности кристаллической решетки (c/a достигает значений $1,12 \div 1,17$). Как следствие, значительно уменьшаются гистерезис ΔT и $\Delta V/V$ при $\gamma \leftrightarrow \alpha'$ МП. Полагают, что повышенная тетрагональность решетки мартенсита улучшает адаптивные условия для сохранения когерентности между образующейся аустенитной и тонкодвойникованной мартенситной фазами и, тем самым, обеспечивает более высокую подвижность межфазных границ. При увеличении размера выделившихся частиц, когда они теряют когерентность с матрицей, а также при атомном разупорядочении аустенита или мартенсита кристаллическая решетка мартенсита вновь становится ОЦК, а гистерезис теперь уже вновь нетермоупругого МП возрастает, до исходного, предшествовавшего старению или упорядочению значения.

Установлено, что кристаллы термоупругого мартенсита содержат особые структурные дефекты в виде когерентных нанодвойников и дефектов упаковки, возникающие как в результате неоднородного сдвига, обусловленного как собственно самим деформационным механизмом МП, так и скорее вследствие упруго-пластической аккомодационной (или адаптивной) релаксации появляющихся напряжений. Важно, что они практически полностью обратимо аннигилируют при обратном переходе мартенсита в аустенитную фазу, а частично наследуемые ревертированным аустенитом дислокации и двойники обеспечивают эффект «тренировки» повышая обратимость ТМП.

Физическая и кристаллоструктурная обратимость фазового превращения, первоначально происходящего при охлаждении или при приложении внешних напряжений, при последующих нагреве или снятии напряжений, является одной из важных характеристик, играющих основную роль в ЭПФ. Может происходить как полное восстановление начального (предшествовавшего МП) структурного состояния ревертированной высокотемпературной аустенитной фазы (в случае ТМП), так и, напротив, его неполное восстановление. При этом аустенит заметно отличают микроструктурные особенности, возникшие в результате прямого наследования от мартенсита или в процессе обратного перехода при нагреве (новые зерна, включения второй фазы, дефекты упаковки, двойники, дислокации, поры, вакансии и др.).

Модели перестройки кристаллических структур при МП

При МП кристаллическая структура аустенитной фазы ниже температуры M_s претерпевает сдвиговую перестройку в структуру мартенситной фазы. Как правило, и прежде всего термоупругий мартенсит имеет структуру более низкой симметрии, чем аустенит. Если аустенит имеет атомноупорядоченную структуру, то очевидно и мартенсит будет атомноупорядоченным.

При ТМП во многих цветных сплавах на основе меди, серебра, золота, никеля и титана с исходной β -ОЦК ($B2$, $D0_3$, $L2_1$) фазой образуются плотноупакованные фазы с орторомбической плотноупакованной (ОПУ-тип) β или гексагональной плотноупакованной (ГПУ-тип) γ' решеткой. Структуры этих фаз различаются механизмом образования, типом дальнего атомного порядка, количеством плотноупакованных слоев в решетке относительно некоторой оси «с», величиной макросдвига и видом неоднородных атомных смещений, которые приводят к различиям в тонкой субструктуре мартенситных кристаллов. В мартенситной фазе базисной плоскостью $(001)_m$ становится одна из плотноупакованных плоскостей типа $\{110\}$ исходной ОЦК-фазы, а ориентационные соотношения (о.с.) при 24 вариантах кристаллографически эквивалентных ориентировок близки к Бейновским.

Мартенситные β фазы в атомнонеупорядоченных ОЦК-сплавах имеют упаковку 3R. Мартенсит β в B2-сплавах обозначается как 9R. В элементарной ячейке β_2 -фазы перпендикулярно направлению $[001]_M$ расположено не 3, а 9 слоев в конфигурации ABCBCACAB. С учетом упорядочения аустенита по типу $D0_3$ в ячейке β_1 -мартенситной фазы определяется 18 атомных слоев (18R).

Мартенситные фазы типа γ имеют гексагональную двухслойную (относительно направления $[001]_M$) упаковку 2H или AB. В некоторых сплавах возможны также упаковки 4H или ABCB (соответственно, 4 плотноупакованных слоя) и др. Кристаллическая структура мартенсита в сплавах, легированных различными химическими элементами, зависит от их концентрации. В таблице 2 представлены параметры орторомбических и моноклинных кристаллических решеток ряда типичных мартенситных фаз, образующихся в сплавах меди и золота и для сравнения – в B2-сплавах никеля. В таблице 2 использована также другая система описания структуры фаз, возникающих в сплавах с B2, $D0_3$, $L2_1$ – сверхструктурами (2M, 6M, 10M, 14M).

Таблица 2 – Обозначения и параметры кристаллической структуры типичных термоупругих мартенситных фаз в цветных сплавах

Тип мартенсита/ тип аустенита	Параметры решетки, нм	Сплав/ структурный тип	Параметры решетки, нм
2O / $D0_3$	a = 0,43896	Cu-Al-Ni / γ_1 '-2H	a = 0,43896
	b = 0,53424		b = 0,53427
	c = 0,42244		c = 0,42244
2O/B2	a = 0,4859	Au-Cd / γ_2 '-2H	a = 0,4859
	b = 0,3151		b = 0,3151
	c = 0,4766		c = 0,4766
2M / $D0_3$	a = 0,4503	Cu-Al-Ni / \square_1 '-6R	a = 0,4503
	b = 0,5239		b = 0,5239
	c = 0,4500		c = 1,277
	$\square\square = 108,8^\circ$		$\beta = 89,3^\circ$
2M/B2	a = 0,418	Ni-Al / 3R	a = 0,418
	b = 0,271		b = 0,271
	c = 0,418		c = 0,628
	$\square\square = 99,2^\circ$		$\beta = 80,0^\circ$
6M / $D0_3$	a = 0,4430	Cu-Al-Ni / \square_1 '-18R	a = 0,4430
	b = 0,5330		b = 0,5330
	c = 1,279		c = 3,819
	$\square\square = 95,6^\circ$		$\beta = 89,0^\circ$
6M/B2	a = 0,4412	Cu—Zn / \square_2 '-9R	a = 0,4412
	b = 0,2678		b = 0,2678
	c = 1,283		c = 1,919
	$\square\square = 94,9^\circ$		$\beta = 88,4^\circ$
14M/B2	a = 0,4172	Ni-Al / 7R	a = 0,4172
	b = 0,2690		b = 0,2690
	c = 2,888		c = 1,4450
	$\square\square = 93,9^\circ$		$\beta = 85,6^\circ$

В бинарных сплавах никелида титана Ti-Ni мартенситное превращение происходит в узкой области концентраций вблизи эквиатомного (50 ат.%) состава. Высокотемпературная β фаза имеет ОЦК B2-решетку с параметром $a \approx 0,3$ нм [5-8]. Ниже 80°C β фаза сплавов Ti-Ni превращается в мартенситную фазу. Мартенсит в бинарных и малолегированных сплавах TiNi имеет моноклинную структуру,

обозначаемую как B19', с параметрами решетки близкими: $a=0,289$ нм, $b=0,412$ нм, $c=0,462$ нм, $\beta=97^\circ$ [4-8]. Кроме того, в ряде случаев образуется тригональный (или R) мартенсит. В сплавах TiNi-TiMe (Me=Cu, Pd, Pt, Au) в широком интервале температур, вплоть до 1000°C , появляется также орторомбический B19-мартенсит [5-8].

Железо с никелем и рядом других химических элементов образует твердые растворы. При охлаждении высокотемпературная ГЦК γ -фаза (структурный тип A1, $a \approx 0,36$ нм) в легированных сплавах может испытывать МП в ОЦК α -фазу (A2, $a \approx 0,29$ нм). При нагреве происходит полное обратное $\alpha \rightarrow \gamma$ превращение, температурный интервал и механизмы которого зависят от концентрации легирующих элементов. Так ΔT может достигать $350-400^\circ\text{C}$ для Fe-30% Ni [1, 2, 5, 7]. В сплавах Fe-Mn и Fe-Mn-Me (Me = Cr, Ni, Co, Si, C) МП происходят иначе. Исходный ГЦК γ твердый раствор в этих сплавах (структурный тип A1, $a \approx 0,36$ нм) при охлаждении в зависимости от концентрации Mn превращается в ОЦК α -фазу ($a \approx 0,29$ нм), в ГПУ ϵ -фазу (тип A3, $a \approx 0,253$ нм, $c \approx 0,412$ нм, $c/a = 1,62$) или их смесь.

Как известно, для конкретных МП в определенных металлах и сплавах был предложен ряд кристаллогеометрических схем их перестройки. Первой появилась модель Бейна трансформации γ -решетки в α -решетку [1, 2]. В ней вместо ГЦК за базисную выбирается ОЦТ решетка с отношением осей $c/a = \sqrt{2}/1 = 1,41$. Для получения ОЦК (или ОЦТ) структуры с параметрами решетки, отвечающими реальным, необходимо произвести определенное сжатие вдоль оси c $\langle 001 \rangle$ и расширение вдоль осей a $\langle 100 \rangle$ и $\langle 010 \rangle$. Перестройка по такой схеме должна приводить к о.с.:

$$\{001\}_{\gamma} // \{001\}_{\alpha}, \langle 110 \rangle_{\gamma} // \langle 100 \rangle_{\alpha} \quad (2)$$

О.с. решеток аустенита и термоупругих мартенситных фаз близки к Бейновским. Однако, для сталей и сплавов железа с нетермоупругими МП были установлены иные о.с. и габитусные плоскости по сравнению с предполагаемыми в модели Бейна. Поэтому в феноменологических кристаллографических теориях МП для сталей и сплавов железа деформация по схеме Бейна дополняется последующим физически слабо обоснованным поворотом как целого всей решетки [1, 2].

Г.В. Курдюмовым для сталей была предложена другая схема перестройки решеток, отвечающая эксперименту. Взаимная ориентация между γ - и α -фазами, известная как о.с. Курдюмова-Закса была обнаружена для МП в стали Fe-1,4 масс.% C:

$$\{111\}_{\gamma} // \{110\}_{\alpha}, \langle 1 \bar{1} 0 \rangle_{\gamma} // \langle 1 \bar{1} 1 \rangle_{\alpha} \quad (3)$$

На монокристаллах сплава Fe-30 масс.% Ni были установлены несколько иные о.с. между исходной и мартенситной фазами (о.с. Нишиямы):

$$\{111\}_{\gamma} // \{110\}_{\alpha}, \langle \bar{2} 11 \rangle_{\gamma} // \langle 1 1 0 \rangle_{\alpha} \quad (4)$$

Бюргерсом была предложена схема мартенситной перестройки атомноупорядоченной ОЦК β -фазы в упорядоченную гексагональную γ -фазу в сплаве Cu-Al [11]. При такой схеме перестройки имеют место последовательность упаковки АВ и 12 вариантов о.с. в согласии с экспериментом и для β (ОЦК) и α (ГПУ) фаз в титановых и циркониевых сплавах:

$$\{110\}_{\beta} // (001)_{\alpha}, \langle 111 \rangle_{\beta} // [100]_{\alpha} \quad (5)$$

В результате однонаправленного смещения атомов при МП на полированной поверхности образца появляется рельеф, что свидетельствует об изменении макроскопических размеров образца. Высота рельефа определяется кристаллоструктурным механизмом мартенситной перестройки для каждого конкретного сплава и в значительной степени зависит от типа кристаллических структур исходной и образующейся фаз. Возникновение рельефа при образовании мартенсита является одной из главных характеристик, определяющих мартенситный механизм перестройки, как и исчезновение рельефа при обратном переходе в процессе нагрева.

Таким образом, можно заключить, что МП как фазовый переход I рода одновременно является деформационным процессом, поскольку при этом закономерно изменяются макроскопические размеры и субструктура материала, и его

следует рассматривать как еще один особый вид деформации – деформацию по мартенситному механизму. Как самостоятельный, он тем более имеет смысл, поскольку кристаллиты мартенситной фазы всегда содержат вполне определенные дефекты: дислокации, их скопления, линии скольжения, ячеистую структуру, тонкие нанодвойники, дефекты упаковки, вакансии, их различные комбинации. Доминирующий вид возникающей дефектной структуры, особенности которой коррелируют с типом МП (атермическим термоупругим или нетермоупругим, изотермическим), определяется механизмом и структурными параметрами перестройки и, соответственно, химическим составом сплавов.

Морфологические и микроструктурные особенности мартенсита как результат аккомодации напряжений

Морфологические особенности кристаллов мартенсита в различных металлах и сплавах отличаются большим разнообразием. Среди основных форм кристаллов можно выделить следующие: реечные, пластинчатые, клиновидные, копьевидные, различное сочетание которых (пакетное, пакетно-пирамидальное, фермообразное или иное), обеспечивает определенную аккомодацию возникающих при данном фазовом превращении напряжений.

При росте мартенситного кристалла аустенитная фаза будет ему препятствовать и по мере увеличения размеров кристалла повышается упругая энергия системы, что может привести к прекращению роста данного кристалла. Для дальнейшего увеличения размеров кристаллов необходимо дополнительное охлаждение. Упругая энергия влияет также и на их форму.

ТМП всегда происходит путем формирования иерархии самоаккомодирующих групп мартенситных пластин (до 6 в одном зерне исходной фазы), состоящих из четырех ориентационных вариантов, а в целом получается 24 кристаллографических варианта мартенситных пластин [11]. Границы между отдельными пластинами в группе могут иметь обычную габитусную ориентировку, то есть такую же, как между мартенситной и аустенитной фазой, и двойниковые (между соседними пластинами). При сопряжении по габитусной плоскости происходит сдвиг, который в двух соседних пластинах направлен не точно в противоположных направлениях, что приводит к некоторой результирующей деформации. Ее можно скомпенсировать за счет появления по соседству другой аналогичной пары пластин. В результате такого процесса образуется упруго самоаккомодированная система мартенситных пластин, обеспечивая эффективное термоупругое равновесие, и этот процесс является более предпочтительным, чем рост отдельных мартенситных кристаллов на начальной стадии ТМП. Важно, что когерентные границы между отдельными пластинами в группе мобильны, обладая низкой энергией, обеспечивая при формировании такой самоаккомодированной группы ее термоупругое или механоупругое поведение.

Механизм образования самоаккомодирующих групп требует выполнения трех условий для их возникновения: *кристаллогеометрического* (за счет появления более чем двух вариантов мартенситных пластин); *макроскопического* (условия минимума деформации формы); *микроскопического* (или кристаллографического), определяющих необходимые плоскости стыковки между вариантами. Эти критерии в общем случае приводят к появлению 16 групп ориентировок треугольных образований вокруг каждого полюса $\{100\}_{B2}$ и возникновению 48 комбинаций таких образований, что было подтверждено наблюдениями [11]. В целом описанные особенности формирования морфологии кристаллов присущи ТМП во всех материалах [1-11].

В сталях и сплавах на основе железа, как это установлено во многих микроструктурных работах, та или иная форма нетермоупругих мартенситных кристаллов и их образований также в значительной степени определяется химическим составом (концентрацией углерода, никеля, марганца и других легирующих добавок), температурой МП и скоростью охлаждения (и МП), энергией дефектов упаковки. Обнаружены следующие морфологические виды: рейки, тонкие и широкие пластины, клино- и линзообразные кристаллы [1, 2, 9]. В процессе МП могут возникать различные комбинации α -мартенситных кристаллов: группы параллельных пластин или реек,

фермы, ленто- или зигзагообразные сочленения (молнии). Часто нельзя установить строгие различия между морфологическими видами и их определение в основном базируется на микроскопических особенностях.

Некоторые отличия морфологии мартенсита наблюдаются в нержавеющих хромоникелевых и марганцевых сталях, что связано с особенностями механизмов МП в них и низкой энергией дефектов упаковки. В зависимости от содержания хрома или марганца мартенситная α -фаза возникает в виде пластин или реек, а ε -фаза - в виде пластин, ε -фаза образуется как внутри γ -пластин, так и на их пересечении или между ними.

Внутренняя структура кристаллов мартенсита, как правило, содержит дефекты. Их появление обусловлено самим деформационным механизмом МП. Природа и тип дефектов установлены методами просвечивающей электронной микроскопии. Вид субструктуры определяется типом МП (термоупругое, нетермоупругое атермическое или изотермическое), его объемным эффектом $\Delta V/V$, механизмом перестройки, интервалом температур, в котором оно происходит, механическими свойствами (упругими, прочностными и пластическими) исходной и мартенситной фаз, контролирующими способы, механизмы и скорость релаксации напряжений, что также влияет на конечную субструктуру мартенсита. В кристаллах термоупругого мартенсита могут образовываться следующие виды дефектов: тонкие нанодвойники, дефекты упаковки (ДУ), антифазные границы (АФГ), если мартенситная фаза возникает из упорядоченной фазы аустенита.

В сплавах железа при охлаждении возникает несколько морфологических типов нетермоупругих мартенситных кристаллов, которые различаются тонкой субструктурой. В реечном мартенсите наблюдается высокая плотность дислокаций. В мартенсите, образовавшемся в форме линз и пластин, происходит преобразование от смешанной субструктуры (состоящей из дислокаций и тонких двойников в средней части кристаллов) к преимущественно двойниковой. Однако, нетермоупругий мартенсит не может быть только двойникован. Двойники в мартенсите образуются по системе $\{112\}\langle 11\bar{1}\rangle_{\alpha}$. Наблюдающиеся на периферии кристалла мартенсита дислокации являются винтовыми и также принадлежат к системе $\{112\}\langle 11\bar{1}\rangle_{\alpha}$. Кроме тонких двойников ("двойников превращения") в мартенсите наблюдаются и широкие, так называемые "деформационные двойники" по той же системе двойникования $\{112\}\langle 11\bar{1}\rangle_{\alpha}$. Полагают, что деформационные двойники образуются вследствие релаксации напряжений, возникающих при МП. В мартенсите сплава Fe – 31,5% Ni обнаружено два типа дислокаций с различными векторами Бюргерса. Вектор Бюргерса дислокаций первого типа совпадает с направлением двойникования в средней области кристалла и эти дислокации, по-видимому, генерируются двойниками превращения. Другой тип дислокаций возникает только в периферийной части кристалла, возможно в результате пластической релаксации напряжений на межфазной границе. В остаточном аустените при МП плотность дислокаций повышается до $(10^9\text{--}10^{10})\text{ см}^{-2}$, а в ревертированном, после обратного превращения она достигает 10^{11} см^{-2} и наблюдаются сложные дислокационные сплетения. В мартенсите сплавов Fe-Mn и Fe-Mn-Si в ε -фазе образуются ДУ, а α -фазе дислокации и нанодвойники.

Предмартенситные явления

Внимание к сплавам, способным испытывать ТМП, обусловлено не только их исключительными физическими свойствами в мартенситном состоянии, но и особым характером глобальных изменений свойств в предпереходной области. В них в области температур и химических составов, предшествующей началу ТМП, наряду с уникальным механическим поведением (памятью формы, сверхупругостью, сверхпластичностью, демпфированием) были обнаружены аномалии целого ряда других физических свойств: электронных (удельной теплоемкости, магнитной восприимчивости, электросопротивления, оптических свойств) и решеточных (проявляющихся в размягчении модулей упругости, внутреннем трении, поведении

тонких структурных дифракционных эффектов: брэгговских отражений и диффузного рассеяния, твидового контраста на электронно-микроскопических изображениях, упругого и неупругого рассеяния нейтронов и т.д.) [3-11].

Как известно, упругий характер деформации твердых тел определяется сопротивлением сил межатомного взаимодействия их взаимному удалению, сближению или сдвигу. В области упругих деформаций поведение изотропного поликристаллического твердого тела характеризуется модулями нормальной упругости E , сдвига G , объемного сжатия K и коэффициентом Пуассона μ , связанными соотношениями: $E = 2G(1+\mu) = 3K(1-2\mu)$.

Многочисленные измерения на поликристаллах метастабильных сплавов показывают, что при температурах выше точки начала мартенситного перехода M_s модули E и G имеют, как правило, небольшие значения и с понижением температуры испытывают аномальное уменьшение вплоть до M_s , а затем некоторый рост (см. рис. 1). Измерения на поликристаллических образцах позволяют установить лишь общую тенденцию изменения упругих свойств аустенита или мартенсита сплавов в предмартенситном или, соответственно, преаустенитном состоянии. Информацию о конкретных кристаллографических системах в кристаллической решетке, по которым уменьшается сопротивление упругим деформациям, как продольным, так и сдвиговым, дает определение модулей упругости на монокристаллах. Модули сдвига кубического кристалла C_{44} , $C' = \frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})$, $C_s = \frac{1}{3}(C_{44}+2C')$ являются мерой сопротивления решетки упругим сдвиговым деформациям типа $\{100\}\langle 010\rangle$, $\{110\}\langle 1\bar{1}0\rangle$ и $\{112\}\langle 11\bar{1}\rangle$, соответственно. Сопротивление продольным упругим деформациям вдоль $\langle 100\rangle$, $\langle 110\rangle$ и $\langle 111\rangle$ описывается модулями C_{11} , $\frac{1}{2}(C_{11}+C_{12}+2C_{44})$, $\frac{1}{3}(C_{11}+2C_{12}+4C_{44})$, соответственно.

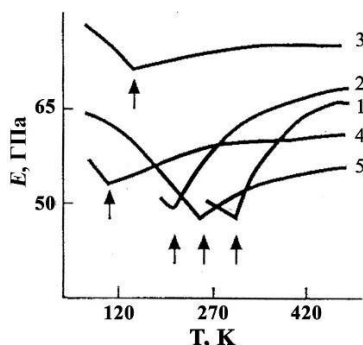


Рисунок 1 – Модуль нормальной упругости E сплавов титана и никелида титана от температуры [8] 1-Ti₅₀Ni₅₀, 2-Ti₄₉Ni₅₁, 3-Ti-10V-5Al, 4-Ti-15V-10Al, 5-Ti-7Cr-10Al, стрелкой показаны M_s

Надежно установлено, что подавляющее большинство метастабильных материалов проявляют в преддверии прямого и обратного МП размягчение модуля сдвига C' и/или рост упругой анизотропии, или, говоря иначе, «размягчение» решетки преимущественно по одной Зинеровской системе сдвига $\{110\}\langle 1\bar{1}0\rangle$ [5-11]. При этом наибольшее размягчение C' обнаруживается в металлических материалах, испытывающих ТМП (рис. 2) [7, 8]. Во многих случаях наблюдалось смягчение и модуля нормальной упругости C_{11} , ответственного за сопротивление решетки Бейновской продольной деформации $\{100\}\langle 100\rangle$. Необычный вид глобальной предмартенситной нестабильности, характеризующийся одновременным изотропным размягчением всех модулей, как продольных, так и сдвиговых, был обнаружен на монокристаллах сплавов систем Ti-Ni, TiNi-TiFe и TiNiFeCu (рис. 3) [5-11].

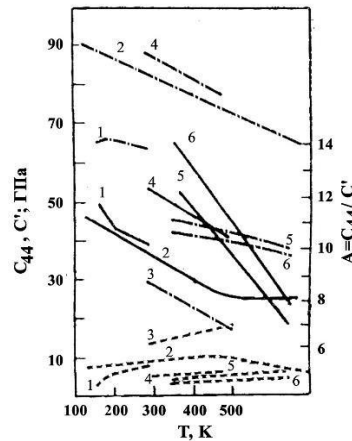


Рисунок 2 – Модули упругости C_{44} (штрих-пунктирные линии), C' (штриховые) и параметра упругой анизотропии A (сплошные) OLCK-монокристаллов (1-AuZnCu, 2-CuZn, 3-NiAl, 4-CuAlZn, 5-Au-50ат.%Cd, 6-Au-47,5ат.%Cd) [7]

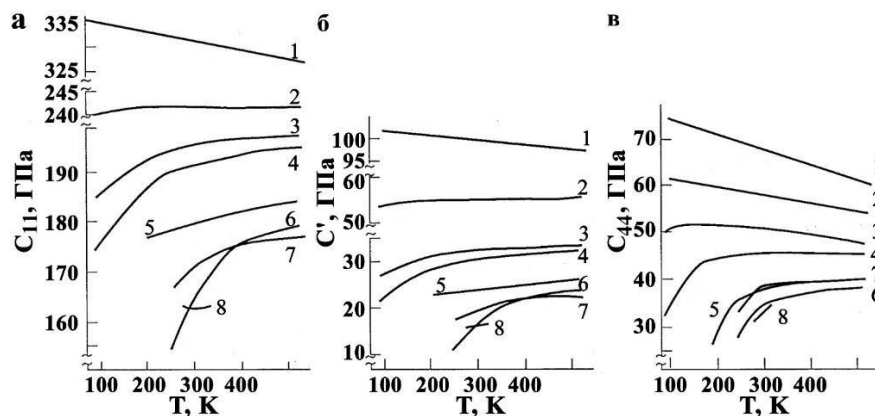


Рисунок 3 – Модули упругости C_{11} (а), C' (б), C_{44} (в) монокристаллов разных сплавов от температуры [7]: а-в: $Ti_{50}Ni_{50-x}Fe_x$ (x, %: 1 – 50; 2 – 25; 3 – 15; 4 – 10; 5 – 5; 6 – 2; 7 – 0), $Ti_{30}Ni_{38}Cu_{10}Fe_2$ (8)

Уже первые данные по неупругому рассеянию нейтронов на монокристаллах ряда метастабильных по отношению к ТМГ металлов и сплавов показали, что в них происходит размягчение акустических поперечно-поляризованных фононных мод и прежде всего всей ветви $TA_2 < \xi \xi 0 >_k < 1 \bar{1} 0 >_e$ и это находится в соответствии наклона при $\xi \rightarrow 0$ с изменением C' . Важным новым обстоятельством является наличие резкого уменьшения частот акустических фононов в окрестности волновых векторов k при $\xi \approx 1/3$, а иногда и $\xi \approx 1/2$ при приближении к M_s [7, 8]. В Zr и сплавах Zr и Ti с $\beta \leftrightarrow \omega$ МГ частоты имеют минимум и в окрестности ω -точки $2/3 < 111 > \approx 1/3 < 112 >$.

Снижение устойчивости решетки к смещениям атомов проявляется в рентгеноструктурных экспериментах *insitu* в аномальном изменении температурного хода интенсивностей брэгговских отражений, интегральной $I_{инт}$ и максимальной $I_{макс}$, их уширении и появлении диффузного рассеяния (см. [7-8]). Более сильные изменения испытывают рефлексы с большей суммой квадратов индексов hkl В2-фазы. При циклировании температуры в интервале выше точек начала мартенситного перехода M_s или M_s' изменения $I_{инт}$ и $I_{макс}$ обратимы. По температурным зависимостям интенсивностей брэгговских отражений и упругих постоянных C_{ij} , измеренных на одних образцах, могут быть определены температуры Дебая θ_D , динамические $\langle u_s^2 \rangle_{дин}$ и статические $\langle u_s^2 \rangle_{ст}$ среднеквадратичные смещения атомов. Очевидно, что размягчение модулей упругости при изменении химического состава и снижении температуры по мере приближения к M_s приводит к уменьшению θ_D и, соответственно, к аномальному поведению $\langle u_s^2 \rangle_{дин}$, сопровождаемому к тому же нарастанием $\langle u_s^2 \rangle_{ст}$.

Электронномикроскопические эксперименты на просвет (ПЭМ), в том числе *in situ*, являясь локальными методами высокого разрешения, позволяют вскрыть кристаллоструктурные аспекты предпереходных состояний в метастабильных материалах (рис. 4) [7, 8]. Во-первых, как и рентгенографически, в многочисленных сплавах обнаруживается сложная картина диффузного рассеяния, реконструкция которого в обратном пространстве выявляет наличие, как правило, плоских слоев диффузного рассеяния, проходящих через рефлексы, исключая центральные плоскости (которые проходят через 000). Наиболее интенсивные диффузные тяжи в ОЦК-кристаллах располагаются вдоль $\langle 110 \rangle^*$ и $\langle 112 \rangle^*$, в ГЦК-вдоль $\langle 110 \rangle^*$ и $\langle 111 \rangle^*$. Особенностью рассеяния при увеличении угла дифракции является то, что по сравнению с брэгговскими рефлексами оно остается достаточно интенсивным. Такое рассеяние имеет место уже при температурах выше M_s на 100-150°. При уменьшении температуры или концентрации стабилизаторов аустенитной фазы по мере приближения к M_s интенсивность тяжей по $\langle 110 \rangle^*$ и $\langle 112 \rangle^*$ начинает нарастать и, кроме того, во многих сплавах с ТМП на них усиливаются экстрарефлексы (или сателлиты) в положениях, близких $\frac{1}{3} \langle 110 \rangle^*$ и $\frac{1}{3} \langle 112 \rangle^*$. В ряде таких сплавов появляются, кроме того, эффекты типа $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle^*$ и $\frac{1}{2} \langle 112 \rangle^*$. В других, напротив, обнаружены лишь сателлиты типа "1/2". Типичные черты наблюдаемого диффузного рассеяния электронов (как и рентгеновских лучей) – его периодичность, закономерные погасания и усиления – дают возможность отождествить его с волнами смещений атомов, достаточно периодически искажающих (модулирующих) исходную кристаллическую решетку и визуализируемых в твидовом контрасте (рис. 4).

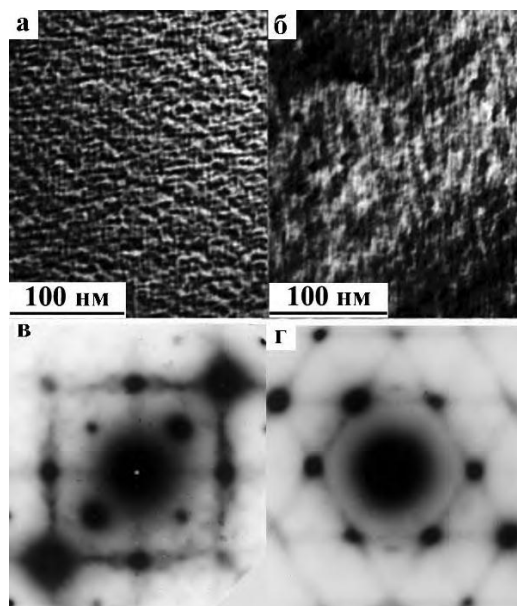


Рисунок 4 – Твидовый контраст на светло- (а) и темнопольном (б) электронномикроскопическом изображении и диффузное рассеяние на микроэлектронogramмах (в, г) никелида титана

Интерпретация полученных данных дает возможность построить физическую модель реальной микроструктуры метастабильных сплавов. В металлах, сплавах и соединениях с ОЦК решеткой рассеяние между рефлексами в виде плоских диффузных слоев $\{111\}^*$ обусловлено коротковолновыми акустическими, преобладающими в спектре колебаний, нескоррелированными смещениями плотноупакованных по $\langle 111 \rangle$ цепочек атомов. Соответственно, в ГЦК-кристаллах диффузные слои по $\{110\}^*$ являются Фурье-образом нескоррелированных смещений плотноупакованных цепочек атомов по $\langle 110 \rangle$, а в ГПУ-кристаллах $(100)^*$ -слои – цепочек по $[100]$. По мере размягчения модулей упругости сплавов амплитуды и корреляции таких своеобразных линейных дефектов типа смещений нарастают в плотноупакованных плоскостях. Если корреляции смещений атомов в этих плоскостях

выше, чем плоскостей друг относительно друга, диффузное рассеяние имеет вид сплошных тяжей. Корреляционная длина, отвечающая протяженности когерентных объектов - плоских слоев по $\{111\}^*$ или $\{110\}^*$, составляет значения порядка единицы. Такие атомные смещения локализованы в нанобластях, структура и симметрия которых может быть описана ближним порядком смещений атомов (БПС) [5, 7, 8, 10, 11]. Характеризующие их $\langle u_s^2 \rangle_{\text{дин}}$ на порядок выше, чем в стабильных сплавах.

При охлаждении сплавов ниже некоторой температуры $T_{\text{нс}}$ (стадия несоизмерных сателлитов) дифракционная картина начинает характеризоваться разновидностями сателлитов: в основном типа "1/3" и/или "1/2". В связи с этим соответствующие промежуточные субструктуры сдвига были названы ПСС-1 (для сателлитов типа "1/3") и ПСС-2 (для сателлитов типа "1/2"). "Сателлитная" стадия может быть выделена как самостоятельное состояние, сменяющее БПС и характеризующее ПСС. Поскольку существуют все кристаллографически эквивалентные варианты ПСС - нанодоменов (ориентационных и антифазных), расположенных по объему аустенитной фазы статистически, структура сплавов в среднем сохраняет исходную кубическую симметрию. Но появление порядка в перетасовочных преимущественно плоскостных смещениях, локализованных в нанодоменах, следует рассматривать как близкий к второродному внутрифазовый переход. Его аналогом могут являться ранние стадии старения (зонная стадия) или атомного упорядочения (по типу ближнего нанодоменного атомного порядка) при относительно низких температурах. Внутренняя структура и симметрия ПСС-доменов отличается от исходной и может приближаться, насколько это возможно при сохранении когерентной связи в условиях локальной неустойчивости решетки аустенитной фазы и ее ангармонизма, к структуре будущих мартенситных фаз [6-8]. Аналогичные процессы имеют место и в метастабильном мартенсите.

В физическом и кристаллоструктурном смысле ПСС-домены являются наноструктурными зародышами (со структурой, неидентичной структуре будущей фазы) и могут играть роль возможных физических центров зарождения кристаллов мартенсита. Так, при реализации моды продольной волны типа $2/3\langle 111 \rangle_k$ (или ей эквивалентной поперечной типа $2/3\langle 11 \bar{2} \rangle_k \langle 111 \rangle_e$) возникает $\bar{\sigma}$ -фаза в ряде сплавов Ti и Zr. При синхронизации трех поперечных волн статических смещений атомов, описывающих структуру доменов ПСС-1, $1/3\langle 110 \rangle_k \langle 1 \bar{1} 0 \rangle_e$ образуются структуры, которые с учетом атомного упорядочения в гексагональных координатах близки элементарной ячейке R-мартенсита в TiNi и η_2' -мартенсита в AuCd [8]. Сочетание соответствующей однородной дисторсии с одной модой периодических перетасовочных смещений типа удвоения $1/2\langle 110 \rangle_k \langle 1 \bar{1} 0 \rangle_e$, формирующих структуру доменов ПСС-2, обеспечивает перестройку $\beta \rightarrow \beta'$ (БПУ) или B2 \rightarrow B19. Сложнее модель перетасовочных атомных смещений для описания B2 \rightarrow B19' перестройки: она предполагает при совмещении с однородной дисторсией суперпозицию мягких поперечных мод типа удвоения $(01 \bar{1})[011]$ и $(011)[100]$, характерных для ПСС-2, а также наличие развитой субструктуры ПСС-1 [8].

Эффекты памяти формы

В сплавах с ТМП наиболее яркими и практически важными особенностями их уникального механического поведения, являются следующие эффекты [1-11]: ЭПФ – способность сплава при нагреве возвращать приобретенную в мартенситном состоянии деформацию и, соответственно, восстанавливать первоначальную форму (рис. 5 а); эффект сверхэластичности (сверхупругости, псевдоупругости) - способность сплава испытывать при ТМП в процессе нагружения значительную по величине неупругую деформацию, которая возвращается полностью или частично при снятии нагрузки (рис. 5 б); эффект сверхпластичности – способность сплава к значительной псевдоупругой и пластической деформации (до 100%) при нагружении в интервале температур ТМП; эффект обратимого запоминания формы (ЭОЗФ) – способность сплава при определенных условиях во внешне ненапряженном, но предварительно

структурно подготовленном состоянии при термоциклировании через температурный интервал прямых и обратных мартенситных превращений $M_f-M_s(A_s)-A_f$ испытывать самопроизвольную деформацию при охлаждении и обратное восстановление исходной формы при нагреве; высокое внутреннее трение и демпфирование; силовые эффекты генерации и релаксации напряжений и ряд других.

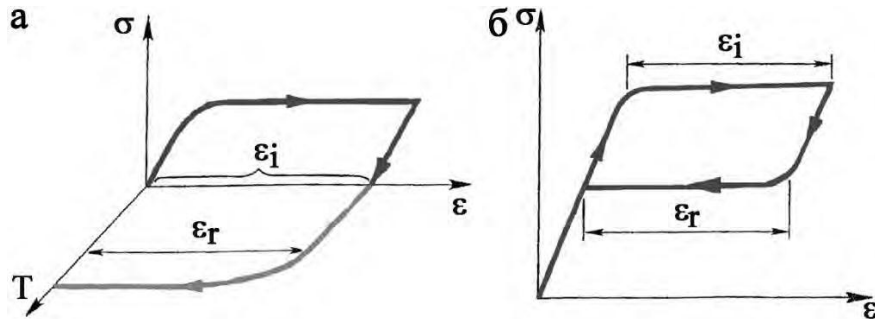


Рисунок 5 – Эффекты памяти формы и сверхупругости в сплавах

Как показали рентгеноструктурные исследования *in situ* при съемке на разных стадиях деформации и при различных температурах, данные эффекты обусловлены прямыми и обратными ТМП, обладающими сильной текстурой, то есть ориентированными зарождением и ростом кристаллов мартенсита, что и обеспечивает макроскопическую деформацию образцов. При нагреве или по мере снятия нагрузки ТМП идет в обратной последовательности и накопленная деформация в итоге полностью возвращается. Наконец, возможна активация ТМП при деформировании после достаточно глубокого развития пластической деформации обычными механизмами скольжения и двойникового в исходной аустенитной фазе (ПНП-эффект). В таком случае реализуется эффект сверхпластичности, который полностью механически обратимым не является. Разновидность данного эффекта – сверхпластичность за счет дополнительного механического нанодвойникового в мартенситном состоянии (ПНД-эффект).

Нано- и субмикроструктурные ультрамелкозернистые (УМЗ) сплавы с ЭПФ

В последние годы были впервые сформулированы, всесторонне исследованы и доведены до практического опробования и внедрения принципы создания УМЗ состояний в объемных металлических материалах с эффектами памяти формы, позволяющие на качественно новом уровне изменять их конструкционные и функциональные свойства [12-30]. Работы по созданию научных основ получения объемных УМЗ металлических материалов, разработке и внедрению осуществляющих их высокоэффективных нанотехнологий, повышающих качество и комплекс свойств материалов с ЭПФ, носят приоритетный характер, отличаются своей принципиальной мировой новизной, оригинальностью теоретических и технологических подходов и решений, высокой эффективностью. В результате проведенных систематических исследований был обнаружен и объяснен эффект одновременного увеличения прочности и пластичности практически важных для техники и медицины сплавов с памятью на основе никелида титана [22].

Показано, что в объемных УМЗ сплавах могут быть одновременно достигнуты рекордно высокие значения пределов прочности (до 3,0 ГПа), текучести (до 2,5 ГПа), относительного удлинения (до 80%), относительного сужения (до 70%), обратимой деформации (9-15%), реактивного напряжения (до 2,0 ГПа) при реализации 100% памяти формы в узком температурном интервале/ Установлены природа эффекта, его физические условия и структурные механизмы, влияние легирования, фазового состава и структурообразующих внешних воздействий. Ряд разработанных способов упрочнения запатентован.

Контролируемое легирование сплавов на основе TiNi, позволяющее регулировать их стабильность по отношению к распаду и МП, применение разных

методов термической и термомеханической обработки обеспечивает достаточно эффективное целенаправленное изменение их структуры и физико-механических свойств и открыло новые уникальные возможности изменения микроструктуры, влияния на фазовые превращения и связанные с ними физико-механические свойства сплавов на основе TiNi.

Так, материалы, синтезированные методами сверхбыстрой закалки расплава (БЗР), принципиально отличаются по своему физическому состоянию и структуре от материалов, полученных при обычных процессах затвердевания в условиях, когда скорости охлаждения составляют 10^3 -1 К/с. В методах БЗР возможно осуществить скорости охлаждения 10^3 - 10^6 К/с и более высокие. При спиннинговании или сплэттинге струи расплава в экстремальных режимах охлаждения могут быть достигнуты предельные скорости 10^7 - 10^8 К/с. Метод спиннингования был использован для разработки высокопрочных наноструктурных металлических сплавов на основе никелида титана, а на их основе был создан ряд высокоэффективных сенсоров и актюаторов. Возможны два способа формирования БЗР-сплавов, которые приводят либо к нано- и субмикроструктурной структуре, либо к аморфной. Отжиг последней позволяет контролировать создание нанозернистой структуры [27-30].

Все кристаллические БЗР-сплавы на основе никелида титана проявляют ряд характерных особенностей механического поведения. Если они находятся в мартенситном состоянии или при механических испытаниях в них происходит деформационно индуцированный МП, они имеют весьма низкий предел сдвиговой мартенситной (фазовой) псевдотекучести с площадкой легкой псевдоупругой (обратимой) мартенситной деформации $\varepsilon = 3$ -5%. Величина предела псевдотекучести практически соответствует критическому напряжению мартенситного сдвига σ_m . Затем следует стадия «линейного» деформационного упрочнения до «верхнего» предела нормальной текучести φ (до 1,2-1,5 ГПа), которую сменяет относительно короткая стадия параболического упрочнения вплоть до разрушения. Предел прочности σ_b нанокристаллических БЗР-сплавов на основе TiNi может достигать 2-3 ГПа. Вдвое выше величина реактивного напряжения φ при реализации ЭПФ. Установлено, что БЗР-сплавы обладают особо узкогистерезисными ЭПФ, однократным и спонтанно обратимым.

Установлен ряд принципов достижения сверхвысокой прочности сплавов на основе метастабильного TiNi с ЭПФ за счет мегапластической деформации кручением под высоким давлением (МПДК). Максимально эффективна МПДК в целях предельного измельчения всех структурных составляющих, и прежде всего зерна, в сплавах на основе TiNi при пониженных температурах деформации ($0,2-0,3 < T_{пл}$), когда накопление дефектов максимально, а развитие релаксационных процессов заторможено. Техника МПДК обеспечивает в условиях высокого давления $p=3$ -8 ГПа предельные режимы пластической деформации ($e=5$ -7 единиц за один полный оборот). Деформация на 5-10 оборотов приводит к атомному разупорядочению, а затем и к практически полной аморфизации сплавов [12-26].

Варьирование давления в пределах 3-8 ГПа практически не повлияло на процесс аморфизации никелида титана. Однако повышение температуры МПДК от комнатной до 200-250°C формирует в данных сплавах нанокристаллическое состояние со средним размером зерен в пределах 10-20 нм, а аморфное состояние получить уже не удастся, так же как при МПДК даже при комнатной температуре в сплавах TiNi, стабильных по отношению к ТМП. Нагрев аморфных МПДК-сплавов до неожиданно низких температур (~200°C в отличие от 450-500°C для аморфных БЗР-сплавов), приводит к началу процесса нанокристаллизации. При низкотемпературном отпуске аморфных сплавов на основе TiNi легко удастся реализовать УМЗ и высокооднородные по размеру зерен и объему сплавов состояния. В близких по температурам ТМП и ЭПФ сплавах, бинарных и тройных, легированных, например, железом или медью, аморфных после МПДК, наноструктуры после аналогичных отжигов отличаются незначительно. Этот результат, очень важный особенно в практическом отношении, обусловлен тем, что после МПДК аморфная сильно

наклепанная матрица уже содержит центры для последующей тотальной нанокристаллизации в виде включений с искаженной, но близкой к В2-решетке атомной структурой. Нанокристаллизация приводит к рекордным значениям прочностных свойств и обеспечивает привлекательные структурную стабильность и свойства также при повышенных температурах испытаний (до 400-500°C), в том числе прочность (до 1,5 МПа) и деформируемость (до 100-120%). Вместе с тем, для таких материалов критически важным становится снижение их пластичности и смена механизма разрушения на хрупкий межкристаллитный и поэтому требуется оптимизация УМЗ структуры, позволяющая повысить их пластичность.

Равноканальное угловое прессование (РКУП) объемных образцов бинарных сплавов TiNi успешно осуществлено при температурах 350-500°C, которые составляют 0,3-0,4 $T_{пл}$ [12]. Использование нескольких проходов по разным оптимальным технологическим маршрутам позволило создать в данных сплавах наноструктурное высокооднородное одно- или двухмодальное зеренно-субзеренное состояние со средними размерами зерен, близкими к 100-200 нм. Показано, что основными механизмами структурных превращений при этом являются динамическая полигонизация, фрагментация и рекристаллизация при РКУП. При этом вдвое возросли прочностные характеристики (σ_B до 1,5 ГПа, σ_T до 1,4 ГПа, σ_c до 1 ГПа). Установлены высокие деформационные характеристики ($\delta = 40-50\%$, $\epsilon_r \sim 9\%$), превышающие свойства прототипов. Наряду с однократным ЭПФ объемные наноструктурные РКУП-сплавы приобрели узкогистерезисные эффекты многократно обратимых ЭПФ и сверхупругости [12-18].

При разработке технологий обработки сплавов давлением, ориентированных на их разнообразное практическое использование, необходимо учесть требования конструкторов-разработчиков новой техники не только к свойствам материалов, но и к геометрическим размерам полуфабрикатов. В ряде важных технических и социально значимых направлений применения сплавов с ЭПФ в промышленности, спецтехнике и медицине необходимы материалы в виде прутков, полос, проволоки различных типоразмеров. Как способы дальнейшего улучшения механических характеристик и в качестве формообразующей обработки массивных наноструктурных сплавов TiNi с ЭПФ разработаны комбинированные методы деформационно-термических воздействий с большой накопленной деформацией, например многократной холодной (при $T_{деф} < 0,2-0,3T_{пл}$) прокаткой или волочением. Сплавы на основе TiNi с ЭПФ обладают наряду с высокими прочностными и деформационными характеристиками большими реактивными усилиями, необходимыми при создании объемных силовых элементов конструкций с памятью формы, и обратимыми мартенситными псевдоупругими деформациями. С учетом их высокой надежности, долговечности, коррозионной стойкости и биосовместимости, следует заключить, что данные УМЗ сплавы представляют собой новое поколение сплавов на основе никелида титана с ЭПФ, отличающихся замечательным комплексом практически важных характеристик.

Применение сплавов с эффектами памяти формы

Разработка и использование сплавов с ЭПФ в различных отраслях осуществляется в технологически развитых странах мира достаточно высокими темпами. Первый патент на температурный переключатель из сплава с ЭПФ на основе системы Au-Ag-Cd был выдан в США в 1960 г. Интенсифицировалась разработка устройств с применением сплавов с ЭПФ после опубликования в 1963 г. данных о рекордных, а во многом и уникальных свойствах никелида титана. К настоящему времени зарегистрировано огромное количество патентов на сплавы с ЭПФ, устройства и изделия на их основе. Однако из большого числа таких материалов только сплавы на основе двух систем Ti-Ni и Cu-Zn-Al пригодны для практического использования, причем если первые имеют лучшие свойства, основанием для применения вторых пока являются лишь экономические предпосылки. Поэтому для изготовления высоконадежных и длительно функционирующих ответственных устройств используют только сплавы никелида титана. Конкретный выбор сплавов определяется с учетом комплекса различных требований: конструкционных,

функциональных, технологических, эстетических, экономических, коррозионных, биологических и клинико-биомеханических (если сплав предназначен для медицины).

В технике сплавы с ЭПФ используются, прежде всего, в качестве однонаправленных элементов. Так, свыше 100 тысяч муфт из никелида титана с ЭПФ для герметичного не сварного соединения трубопроводов было использовано в гидросистемах реактивных истребителей F-14 только в 70-80 годах. Их преимуществами наряду с высокой надежностью являются отсутствие нагрева, в отличие от сварки, и возможность при необходимости легко выполнить разборку соединения при понижении температуры. Муфты такого типа устанавливаются в трубопроводах самолетов, подводных лодок, надводных кораблей, для ремонта и сборки трубопроводов, предназначенных для перекачки нефти и газа, в том числе со дна моря, причем для этих целей используются муфты большого диаметра, порядка 150 мм и выше. Из материалов с ЭПФ изготавливаются стопоры и фиксаторы для неподвижного соединения деталей (вместо заклепок и болтов), когда выполнение сборочно-монтажных операций на противоположной стороне скрепляемых деталей затруднительно или просто невозможно (например, в герметичных пустотелых конструкциях). В качестве зажимных приспособлений при креплении неподвижных деталей разработаны различные скобы или уплотнения. Элементы двунаправленного действия с ЭПФ применяются в качестве электрических соединителей, датчиков температуры, установочных или исполнительных устройств. Их характерной особенностью является миниатюрность и надежность. В России 10 лет устанавливаются и успешно эксплуатируются противопожарные датчики температуры с ЭОЗФ. Широко известны примеры использования сплавов с ЭПФ в бытовой технике (кондиционерах, сушильных устройствах, термостатах, другой технике).

Высокие коррозионная стойкость и биологическая совместимость наряду с другими уникальными свойствами сплавов на основе никелида титана с ЭПФ обуславливают широкие возможности их практического применения в медицине в качестве имплантатов, инструментов, других устройств различного назначения [19]. Медицина предъявляет строгие требования к регламентации характеристик новых материалов. Центральной здесь является проблема взаимодействия материалов с живыми организмами, как с внешней, так и с внутренней средой организмов. В целом применение в медицине развивается в нескольких направлениях. Первое из них связано с эндопротезированием имплантатов – элементов и устройств, которые в течение длительного времени или пожизненно находятся в прямом контакте с биологическими тканями, костными или мягкими (мышцами, нервами, сухожилиями). Второе важное направление – в основном стоматологическое и ортодонтическое, в котором имплантируемые устройства, как правило, находятся в длительном непосредственном контакте с биологическими поверхностями (зубами, кожей, слизистыми оболочками). В данных случаях уровень требований к имплантатам наиболее высок. Следует учитывать их взаимодействие с лекарственными препаратами, в том числе и при применении имплантатов - контейнеров для введения лекарств внутрь человека. Третье важное направление ориентировано на создание медицинского оборудования и инструментария, когда непосредственный контакт с биологическими тканями кратковременный.

Детальные и систематические исследования сплавов никелида титана показали, что они обеспечивают надежное и долговечное выполнение механических функций, химическую стойкость (сопротивление ухудшению свойств в биологической среде, разложению, растворению, коррозии), биологическую совместимость, биоинертность, нетоксичность, отсутствие канцерогенности, сопротивление образованию тромбов и антигенов). В России сплавы с ЭПФ на основе никелида титана прошли государственные клинические и технические испытания и более 20 лет официально разрешены к применению в качестве имплантатов к производственному выпуску.

Заключение

В представленном кратком обзоре рассмотрены ключевые разработки и исследования перспективных сплавов в основном цветных металлов с термоупругими

мартенситными превращениями (ТМП) и эффектами памяти формы (ЭПФ) различного конструкционного и функционального назначения, а также технологии их получения. Предложена классификация сплавов, природа и механизмы формирования предпереходных явлений и собственно ТМП. Проанализированы принципы и технологические подходы создания различных высокопрочных и пластичных состояний в сплавах с ЭПФ. Показано, что к эффективным способам их получения относятся наряду с комплексным легированием методы мегапластической деформации (МПД) и быстрой закалки расплава (БЗР) в сочетании с термическими и термомеханическими обработками. Установлено, что у большинства поликристаллических материалов с ЭПФ высоким значениям пределов текучести и прочности отвечает пониженная пластичность (менее 10% относительного удлинения). Отмечено, что бинарные сплавы никелида титана среди всех сплавов с ЭПФ проявляют наибольшую необычно высокую способность к деформированию и, что особенно важно, высокое равномерное удлинение и сужение (до 80%) при растяжении, а также износостойкость, что делает их незаменимыми при различных применениях. Чрезвычайно полезным в фундаментальном аспекте изучения экстремальных внешних воздействий является использование МПД. Обнаружено, что МПД, как и БЗР, может обеспечить предельное измельчение зерна, вплоть до аморфизации метастабильных сплавов на основе никелида титана. Важно, что при этом их аморфная матрица содержит в большом количестве нанообласти размером в несколько нанометров с сильно искаженной, но близкой к В2-решетке структурой, которые становятся центрами последующей УМЗ кристаллизации В2-фазы уже при низкотемпературном отпуске. Тогда сплавы отличаются рекордными значениями пределов прочности, текучести, реактивного напряжения при удовлетворительной пластичности и могут сохранять высокую термостабильность структуры и свойств, температурные, деформационные и силовые параметры ЭПФ. Наиболее эффективными в практическом плане являются сплавы с УМЗ структурами, в которых могут быть реализованы повышенные прочностные и пластические свойства.

Список литературы:

1. Курдюмов, Г.В. Превращения в железе и стали / Г.В. Курдюмов, Л.М. Утевский, Р.И. Энтин - М.: Наука, 1977. - 238 с.
2. Shape Memory Effects in alloys // Ed. J. Perkins. - NY, London: Plenum Press. 1975. - 480 p.
3. Варлимонт, Х. Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра, золота / Х. Варлимонт, Л. Дилей. – М.: Наука, 1980. - 205 с.
4. Ооцука, К. Сплавы с эффектом памяти формы / К. Ооцука, К. Симидзу, Ю. Судзуки и др. - М.: Металлургия, 1990. - 224 с.
5. Хачин, В.Н. Никелид титана, структура и свойства / В.Н. Хачин, В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев - М., Наука, 1992. - 161 с.
6. Материалы с эффектом памяти формы / Справ. изд. в 4-х томах под ред В. А. Лихачева. – СПб.: НИИХ СПбГУ, 1997, 1998.
7. Пушин, В.Г. Предпереходные явления и мартенситные превращения / В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев, В.Н. Хачин - Екатеринбург: УрО РАН, 1998. - 368 с.
8. Пушин, В.Г. Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч. I. Структура, фазовые превращения и свойства / В.Г. Пушин, С.Д. Прокошкин, Р.З. Валиев и др. - Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2006. - 440 с.
9. Лободюк, В.А. Мартенситные превращения / В.А. Лободюк, Э.И. Эстрин - М.: Физматлит. 2009. - 352 с.
10. Pushin V.G. // PhMM, 2000. V.90, Suppl. 1. P. 568-595.
11. Лободюк В.А., Пушин В.Г., Коваль Ю.Н. // ФММ. 2011. Т.111. №2. С. 169-194.
12. Pushin V.G., Stolyarov V.V., Valiev R.Z., et.al. // Ann.Chim.Sci.Mat. 2002. V. 27 P. 77-88.
13. Pushin V.G., Stolyarov V.V., Valiev R.Z., Kourov N.I., Kuranova N.N., Prokofiev E.A., Yurchenko L.I. // Phys. Met. Metallogr. 2002. V. 94, Suppl. 1. P. S54–S68.

14. Pushin V.G., Valiev R.Z., Yurchenko L.I. // J. Phys. IV France. 2003. V.112. P. 659–662.
15. Pushin V.G., Valiev R.Z. // Sol. St. Phenom. 2003. V. 94. P. 12–21.
16. Валиев Р.З., Пушин В.Г., Гундеров Д.В., Попов А.Г. // ДАН. 2004. Т. 398. №1. С. 54-56.
17. Prokoshkin S.D., Khmelevskaya I.Yu., Dobatkin S.V., Trubitsina I.B., Tat'yanin E.V., Stolyarov V.V., Prokof'ev E.A. // Phys. Met. Metallogr. 2004. V. 97. P. 619–626.
18. Brailovski V., Khmelevskaya I.Yu., Prokoshkin S.D., Pushin V.G., Ryklina E.P., Valiev R.Z. // Phys. Met. Metallogr., 2004. V. 97, Suppl. 1. P. S3-S55.
19. Prokoshkin S.D., Pushin V.G., Ryklina E.P., Khmelevskaya I.Yu. // Phys. Met. Metallogr. 2004. V.97, Suppl. 1. P. S56-S96.
20. Prokoshkin S.D., Khmelevskaya I.Yu., Dobatkin S.V., Trubitsyna I.B., Tatyatin E.V., Stolyarov V.V., Prokofiev E.A. // Acta Mater. 2005. V.53. P. 2703–2714.
21. Valiev R., Gunderov D., Prokofiev E., Pushin V., Zhu Yu // Mater. Trans. 2008. V.49. P. 97–101.
22. Пушин В.Г., Лотков А.И., Колобов Ю.Р., Валиев Р.З., Дударев Е.Ф., Куранова Н.Н., Дюпин А.П., Гундеров Д.В., Бакач Г.П. // ФММ. 2008. Т.106, №5. С.537-547.
23. 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.
24. Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Пушин А.В., Коуров Н.И., Пилюгин В.П., // ФММ. 2011. Т.112. №6. С. 636-646.
25. 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.
26. Pushin V.G., Kuranova N.N., Pushin A.V., Valiev E.Z., Kourov N.I., Teplykh A.E., Uksusnikov A.N. // Phys. Met. Metallogr. 2012. V.113. 271-282.
27. Pushin V.G., Kourov N.I., Kuntsevich T.E., Matveeva N.M., Popov V.V., // Phys. Met. Metallogr. 2001. V.92. P.58–62, 63-69.
28. Pushin V.G., Kourov N.I., Kuntsevich T.E., et.al. // Phys. Met. Metallogr. 2002. V.94. P. S107-S119.
29. Пушин А.В., Попов А.А., Пушин В.Г. // ФММ. 2013. Т.114, №8. С.753-764.
30. Пушин А.В., Попов А.А., Пушин В.Г. // ФММ. 2012. Т.113, №3. С.299–311.