

Влияние видов термической обработки, величины и температуры наводящей деформации на характеристики проявления эффекта памяти формы в сплаве $43\text{Ti}-46\text{Ni}-9\text{Nb}-2\text{Zr}$

**Н. Н. Попов, Т. И. Сысоева,
Е. В. Щедрина, Д. В. Пресняков,
Е. Н. Гришин**

Изучено влияние видов и режимов термической обработки, величины и температуры наводящей эффект памяти формы деформации на структурные изменения, мартенситные превращения, параметры кристаллической решетки и субструктуры, механические и термомеханические характеристики в новой композиции сплава с памятью формы $43\text{Ti}-46\text{Ni}-9\text{Nb}-2\text{Zr}$. Определены условия возникновения и реализации эффекта памяти формы. Установлена взаимосвязь структурных особенностей с термомеханическими характеристиками сплава. Определен режим термической обработки и условия наводящей эффект памяти формы деформации, обеспечивающие высокие термомеханические характеристики сплава.

Введение

Ранее авторами проводился ряд исследований по определению термомеханических характеристик (ТМХ) сплавов с памятью формы (СПФ) систем $\text{Ti}-\text{Ni}-\text{Fe}$ и $\text{Ti}-\text{Ni}-\text{Nb}$ для дальнейшей разработки различных технологий на их основе [1–4]. Однако в настоящее время возникает необходимость расширить диапазон исследуемых систем СПФ и возможности их практического применения за счет поиска новых композиций и режимов обработки СПФ [5, 6]. Это определило цель данной работы – исследование структуры и мартенситных превращений новой композиции сплава с памятью формы $43\text{Ti}-46\text{Ni}-9\text{Nb}-2\text{Zr}$ (ат. %), поиск режимов его термической обработки и температурно-скоростных условий наведения деформации, которые обеспечат получение требуемых термомеханических характеристик для определенных условий эксплуатации. Решение

этих проблем будет способствовать широкому инновационному внедрению уникальных материалов с памятью формы в промышленность, в частности в бурно развивающуюся атомную энергетику. Отметим, что в [5] приведены некоторые результаты сравнительного исследования вышеуказанного сплава после прессования и сплава подобного состава в литом состоянии.

Материал и методики исследования

Исследования проводили на сплаве с памятью формы 43Ti–46Ni–9Nb–2Zr партии № 16-08-п. Прутки данного сплава находились в состоянии после прессования. В табл. 1 приведен химический состав сплава по данным поставщика. Из прессованных прутков электроискровым способом вырезали образцы. Образцы для проведения рентгеноструктурных исследований имели цилиндрическую форму с резьбовыми головками М4, общую длину 26 мм, длину и диаметр рабочей части 14 мм и 3 мм соответственно; на всей рабочей части образца выполняли две симметричные лыски на расстояние 2 мм друг от друга. Для устранения наклёпа поверхностного слоя, возникающего в процессе изготовления образцов, использовали глубокое химическое травление в растворе кислот ($1/3\text{HNO}_3 + 1/3\text{HF} + 1/3\text{H}_2\text{O}$). Образцы для проведения исследований механических и термомеханических характеристик имели цилиндрическую форму с резьбовыми головками М4, общую длину 26 мм, длину и диаметр рабочей части 14 мм и 2 мм соответственно. Количество образцов в каждом эксперименте – от 3 до 5 штук. Для проведения микроструктурных исследований из образцов изготавливали шлифы, которые перед проведением исследований полировали, а затем подвергали химико-механической обработке в растворе коллоидного кремнезема и травлению ионами аргона.

Таблица 1

Химический состав сплава по данным поставщика

Заказанный состав сплава		Состав сплава по данным поставщика (атомная концентрация), %			
атомная концентрация, %	массовое содержание, %	Ti	Ni	Nb	Zr
43Ti–46Ni–9Nb–2Zr	35,6Ti–46,7Ni–14,5Nb–3,2Zr	42,9	45,9	9,2	2,0

Термическую обработку (ТО) образцов проводили закалкой или отжигом по следующим режимам:

- 1) режим ТО № 1 – закалка от 800 °С, выдержка 0,5 ч, охлаждение в воду;
- 2) режим ТО № 2 – отжиг при температуре 600 °С в течение 1 ч, охлаждение с печью;
- 3) режим ТО № 3 – отжиг в вакууме при 850 °С в течение 4 ч, охлаждение с печью.

Деформацию образцам сплава с целью последующего проявления эффекта памяти формы (ЭПФ) наводили растяжением: 1) при различной заданной общей деформации ε_0 (6, 11, 15, 25 %) при постоянных температуре $T_d = -60 \dots -70$ °С и скорости $\dot{\varepsilon} \approx 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ наведения деформации; 2) при различной температуре деформации T_d ($-60 \dots -70$) °С, $0 \dots -5$ °С, 24 °С при постоянном значении $\varepsilon_0 = 11$ % и скорости $\dot{\varepsilon} \approx 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Определение локального фазового состава и микроструктуры образцов сплава в исходном состоянии и после ТО по различным режимам проводили на сканирующем автоэмиссионном электронном микроскопе MIRA/LMU методами микрорентгеноспектрального анализа. Определение фазового состава, параметров кристаллической решетки и субструктуры, а также характеристики

мартенситного превращения образцов сплава в исходном состоянии, после ТО, а также до и после реализации ЭПФ выполняли методами рентгеноструктурного анализа на дифрактометре, обладающем рентгеновским CuK_α -излучением мощностью 18 кВт. При исследовании характеристик мартенситного превращения дифрактометр оснащали температурной камерой с рабочим диапазоном от $-200\text{ }^\circ\text{C}$ до $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Механические и термомеханические характеристики определяли на образцах в исходном состоянии, после ТО по различным режимам и при реализации ЭПФ и эффекта обратимой памяти формы (ЭОПФ) с использованием ранее разработанной экспериментально-методической базы [7].

Для определения механических характеристик сплава на испытательной машине UTS-100K при температуре от -55 до $-70\text{ }^\circ\text{C}$ образцы подвергали испытаниям на растяжение со скоростью деформации $\dot{\epsilon} \approx 1,2 \cdot 10^{-3}\text{ с}^{-1}$. По диаграммам растяжения в координатах «напряжение σ – деформация ϵ » определяли основные механические характеристики: фазовый предел текучести σ_ϕ , предел текучести материала с памятью формы $\sigma_T^{\text{МПФ}}$, предел прочности σ_b , максимальную деформацию образца перед разрывом ϵ_0^{max} . Относительное удлинение $\delta_{\text{ост}}$ определяли по результатам измерения при комнатной температуре первоначальной длины рабочей части образцов и длины рабочей части после разрушения.

При проведении исследований термомеханических характеристик сплава сначала на испытательной машине UTS-100K при температуре от -55 до $-70\text{ }^\circ\text{C}$ образцам навели деформацию растяжением со скоростью деформации $\dot{\epsilon} \approx 1,2 \cdot 10^{-3}\text{ с}^{-1}$ при заданной одинаковой общей деформации $\epsilon_0 = 11\%$. Сразу же после наведения деформации исследуемые образцы при отрицательной температуре поочередно устанавливали в предварительно охлажденную до такой же температуры термокамеру устройства для исследования термомеханических характеристик материалов с памятью формы и производили нагрев образцов до $T \sim 110\text{ }^\circ\text{C}$ и последующее охлаждение. По результатам исследований строили диаграммы формовосстановления и формоизменения образцов сплава при проявлении ЭПФ и ЭОПФ соответственно. По этим диаграммам методом касательных определяли температуру начала $A_s^{\text{ЭПФ}}$ и окончания $A_f^{\text{ЭПФ}}$ формовосстановления в свободном состоянии при проявлении ЭПФ и температуру начала $M_s^{\text{ЭОПФ}}$ и окончания $M_f^{\text{ЭОПФ}}$ формоизменения при проявлении ЭОПФ в свободном состоянии во время охлаждения после проявления ЭПФ. Касательные проводили к участку наиболее интенсивного изменения деформации от температуры. По диаграммам также определяли наведенную образцу деформацию растяжением ϵ_p , термически обратимую деформацию восстановления $\epsilon_{\text{ЭПФ}}$ при отсутствии противодействия при проявлении ЭПФ, а также обратимую деформацию при проявлении ЭОПФ $\epsilon_{\text{ЭОПФ}}$ в диапазоне прямого мартенситного превращения. Степень восстановления формы $\eta_{\text{ЭПФ}}$ при проявлении ЭПФ в диапазоне обратного мартенситного превращения определяли как отношение $\epsilon_{\text{ЭПФ}}/\epsilon_p$, а степень проявления эффекта обратимой памяти формы $\eta_{\text{ЭОПФ}}$ в диапазоне прямого мартенситного превращения – как отношение $\epsilon_{\text{ЭОПФ}}/\epsilon_p$.

Результаты и обсуждение

1. Структура, мартенситные превращения, механические и термомеханические свойства сплава в исходном состоянии и после термической обработки

Микроструктурные исследования. Исследование распределения элементов в структуре образцов сплава 43Ti–46Ni–9Nb–2Zr в исходном состоянии и после различных режимов ТО, проведенное по изображениям, полученным в режиме обратноотраженных электронов методом микро-рентгеноспектрального анализа, показало наличие четырех областей с разным атомным контрастом (табл. 2). Анализ этих областей позволил выделить в исследуемом сплаве несколько фаз:

- 1) TiNi, легированный ниобием и цирконием;
- 2) Nb, легированный титаном, никелем и цирконием;
- 3) Ti₂Ni, легированный ниобием и цирконием;
- 4) карбид титана и ниобия (Ti, Nb)C, который в сплаве после отжига по режиму ТО № 3 не зафиксирован.

Таблица 2

Элементный и фазовый состава сплава 43Ti–46Ni–9Nb–2Zr после различных режимов ТО

Область атомного контраста	Атомная концентрация, %	Фазы	Атомное соотношение Ni/Ti
Исходное состояние			
Серая	Ti _{43,8} Ni _{48,4} Nb _{4,8} Zr _{2,9}	TiNi, легированный Nb и Zr	1,10
Темно-серая размером до 25 мкм	Ti _{56,2} Ni _{33,4} Nb _{8,8} Zr _{1,6}	Ti ₂ Ni, легированный Nb и Zr	–
Белая размером до 15 мкм	Ti _{8,6} Ni _{5,8} Nb _{84,7} Zr _{0,9}	Nb, легированный Ti, Ni и Zr	–
Черная размером до 15 мкм	Ti _{59,4} Nb _{3,9} C _{35,9} Zr _{0,2}	Карбид (Ti, Nb)C	–
После закалки по режиму ТО № 1			
Серая	Ti _{43,7} Ni ₅₀ Nb ₄ Zr _{2,2}	TiNi, легированный Nb и Zr	1,14
Темно-серая размером до 25 мкм	Ti _{58,3} Ni _{32,3} Nb _{8,2} Zr _{1,2}	Ti ₂ Ni, легированный Nb и Zr	–
Белая размером до 15 мкм	Ti ₇ Ni _{4,4} Nb _{87,5} Zr _{1,1}	Nb, легированный Ti, Ni и Zr	–
Черная размером до 15 мкм	Ti _{62,1} Nb ₄ C _{33,1} Zr _{0,8}	Карбид (Ti, Nb)C	–
После отжига по режиму ТО № 2			
Серая	Ti _{44,5} Ni _{49,1} Nb _{4,0} Zr _{2,4}	TiNi, легированный Nb и Zr	1,10
Темно-серая размером до 20 мкм	Ti _{57,1} Ni _{33,2} Nb _{8,4} Zr _{1,3}	Ti ₂ Ni, легированный Nb и Zr	–
Белая размером до 15 мкм	Ti _{16,6} Ni _{4,5} Nb _{77,4} Zr _{1,5}	Nb, легированный Ti, Ni и Zr	–
Черная размером до 10 мкм	Ti _{56,2} Nb _{3,8} C _{38,2} Zr _{0,7}	Карбид (Ti, Nb)C	–

После отжига по режиму ТО № 3			
Серая	$Ti_{44,4}Ni_{48,9}Nb_{4,5}Zr_{2,1}$	TiNi, легированный Nb и Zr	1,10
Темно-серая размером до 25 мкм	$Ti_{57,1}Ni_{33,1}Nb_{8,7}Zr_{1,1}$	Ti ₂ Ni, легированный Nb и Zr	–
Белая размером до 20 мкм	$Ti_{12,6}Ni_{8,5}Nb_{77,9}Zr_1$	Nb, легированный Ti, Ni и Zr	–

Основная фаза сплава TiNi «заникелена» (атомное соотношение Ni/Ti > 1,07) за счет ухода титана в твердый раствор на основе ниобия, а также формирования богатых титаном интерметаллидной (Ti₂Ni) и карбидной фаз.

На изображениях микроструктуры, полученных на электронном сканирующем микроскопе (рис. 1), четко проявляется гетерофазный характер структуры, которая в образцах сплава в исходном состоянии и после различных ТО одинакова. Основная фаза, представленная в виде вытянутых мелких зерен серого цвета, – интерметаллид TiNi (B2), в которой атомы титана и никеля частично

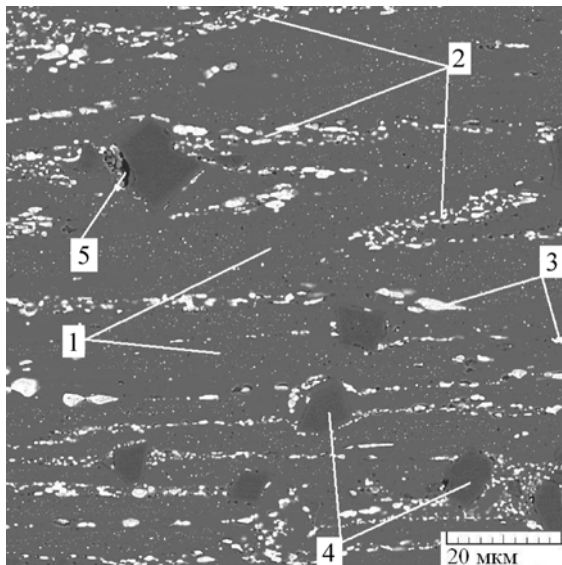


Рис. 1. Типичное изображение микроструктуры сплава 43Ti–46Ni–9Nb–2Zr, полученное в режиме вторичных электронов: 1 – TiNi; 2 – эвтектика (Ti, Ni, Nb); 3 – Nb; 4 – Ti₂Ni; 5 – карбиды (Ti, Nb)C

заменены атомами ниобия (до 4,8 % в исходном состоянии; от 4 до 4,5 % после различных ТО) и циркония (до 2,9 % в исходном состоянии; от 2,1 до 2,4 % после различных ТО). В межзеренном пространстве наблюдается эвтектика пластинчатой или скелетообразной формы, представляющая собой чередование прослоек интерметаллида TiNi и твердого раствора на основе Nb. Границы зерен окаймлены включениями Nb белого цвета округлой или пластинчатой формы, в которых атомы ниобия частично заменены атомами титана, никеля и циркония. Также в структуре сплава присутствуют отдельные включения темно-серого цвета, которые расположены в более мягкой составляющей структуры – эвтектике – и идентифицированы как Ti₂Ni с примесью ниобия и циркония, и вкрапления черного цвета – карбиды титана и ниобия (Ti, Nb)C, расположенные преимущественно внутри включений Ti₂Ni. Однако есть и различия в микроструктуре: в сплаве после отжига по режиму ТО № 3 отсутствуют карбиды титана и ниобия, а в сплаве, находящемся в исходном состоянии, в структуре отдельных областей фазы никелида титана NiTi (B2) выделяются области мартенситного состояния.

Рентгеноструктурные исследования. По данным рентгеноструктурного анализа [8] исследуемый сплав в исходном состоянии и после ТО по различным режимам состоит из трех фаз (рис. 2): никелида титана TiNi в состоянии (B2) с упорядоченной кристаллической оцк-решеткой, ниобия Nb с оцк-решеткой, фазы Ti₂Ni с гцк-решеткой. Содержание частиц фазы Ti₂Ni, определенное методом полуколичественного фазового анализа, значительно больше в образцах сплава после закалки по режиму ТО № 1 (табл. 3). Это может вызвать затруднение прораствания мартенситного

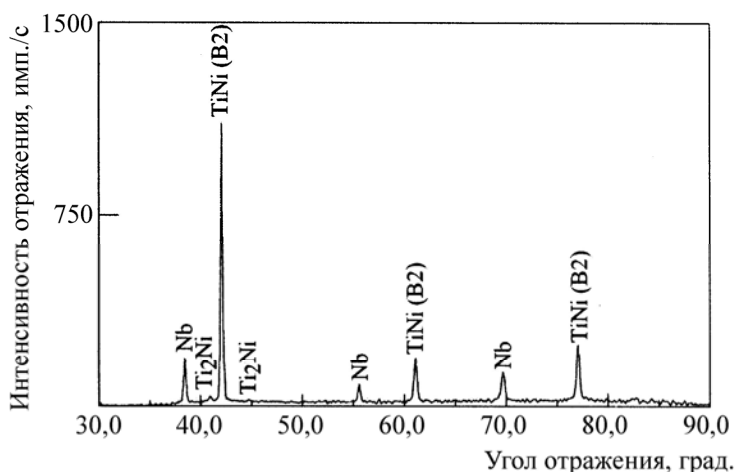


Рис. 2. Типичная дифрактограмма сплава 43Ti–46Ni–9Nb–2Zr, характеризующая его фазовый состав в исходном состоянии и после различных режимов ТО

кристалла как внутри зерен этих образцов, так и на их границе и, как следствие, привести к уменьшению эффекта памяти формы. Параметр кристаллической решетки фазы TiNi (B2) в образцах сплава после отжига по режиму ТО № 3 близок к известному значению для TiNi с учетом легирования Nb и Zr. Увеличение параметра кристаллической решетки фазы TiNi (B2) в образцах в исходном состоянии, после закалки по режиму ТО № 1 и отжига по режиму ТО № 2 объясняется влиянием остаточных напряжений исследуемой фазы.

Таблица 3

Процентное соотношение фаз и параметр кристаллической решетки фазы TiNi (B2) в образцах сплава 43Ti–46Ni–9Nb–2Zr после различных режимов ТО

Режим ТО	TiNi (B2), %	Nb, %	Ti ₂ Ni, %	a, Å
Исходное состояние	59,1	30,0	10,9	3,0381
Закалка по режиму ТО № 1	56,7	21,9	21,4	3,0258
Отжиг по режиму ТО № 2	62,6	27,9	9,5	3,0356
Отжиг по режиму ТО № 3	76,4	16,1	7,5	3,0218

Дислокационная субструктура сплава, рассчитанная с помощью методов рентгеноструктурного анализа [8], в исходном (прессованном) состоянии характеризуется сильно неравновесными границами, содержащими дислокации плотностью $\times 10^{11} \text{ см}^{-2}$, размером блоков 30 нм и степенью микродеформации кристаллической решетки $\times 10^{-3}$. Это приводит к дополнительному упрочнению сплава и созданию препятствий для распространения мартенситного превращения. Последующая термическая обработка в виде закалки по режиму ТО № 1 и отжига по режиму ТО № 2 приводит к аннигиляции дислокаций и их перераспределению, росту блоков, их взаимному поглощению и понижению микродеформации кристаллической решетки. Отжиг сплава по режиму ТО № 3 полностью устраняет дислокационные субструктуры. Получение такой внутренней структуры сплава в результате ТО служит предпосылкой к снижению уровня прочностных свойств сплава по сравнению с исходным состоянием и, как следствие, повышению свойств памяти формы.

Исследование характеристик мартенситного превращения сплава 43Ti–46Ni–9Nb–2Zr показало, что ни в образцах, находящихся в исходном состоянии, ни в образцах после различных видов

и режимов ТО термически активируемое мартенситное превращение не происходит вплоть до температуры охлаждения $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Это связано с формированием в сплаве «заникеленной» матрицы, вызывающей смещение интервала термоактивированного прямого мартенситного превращения в область субкриогенных температур.

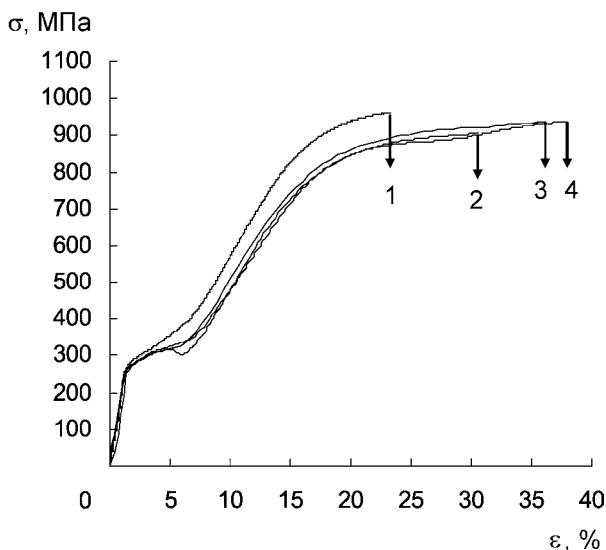


Рис. 3. Типичные диаграммы растяжения образцов сплава 43Ti–46Ni–9Nb–2Zr после различных режимов ТО: 1 – исходное состояние; 2 – после закалки по режиму ТО № 1; 3 – после отжига по режиму ТО № 2; 4 – после отжига по режиму ТО № 3

Определение механических и термомеханических характеристик. Механические характеристики сплава (табл. 4), определенные по диаграммам растяжения (рис. 3), сильно зависят от режима ТО. Выявлено, что применение термической обработки приводит к незначительному снижению прочностных свойств по сравнению с исходным состоянием; пластические свойства при этом улучшаются в 1,5–2 раза. Лучшим набором пластических свойств обладает сплав после отжига по режиму ТО № 3, что связано с формированием в нем структуры, в которой кристаллическая решетка практически совершенна и не искажена, т. е. количество препятствий для скольжения дислокаций минимально, параметр кристаллической решетки не изменен, содержание частиц фазы Ti_2Ni минимально. Это ведет к увеличению максимально наводимой деформации, от которой зависят реактивное напряжение [9], обратимая деформация, степень восстановления формы и температурный интервал формовосстановления [10]. Причем чем больше будет наведенная деформация, тем выше уровень перечисленных характеристик.

Таблица 4

Основные механические свойства образцов прессованного сплава 43Ti–46Ni–9Nb–2Zr после различных режимов ТО

Режим ТО	$\sigma_{\text{ф}}$, МПа	$\sigma_{\text{Т}}^{\text{МПФ}}$, МПа	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	$\varepsilon_0^{\text{max}}$, %	$\delta_{\text{ост}}$, %
Исходное состояние	315	930	970	23,5	14
Закалка по режиму ТО № 1	250	890	910	30,5	23
Отжиг по режиму ТО № 2	240	860	910	37,0	24
Отжиг по режиму ТО № 3	280	870	930	40,5	25

Средние значения наиболее важных термомеханических характеристик ($A_s^{\text{ЭПФ}}$, $A_f^{\text{ЭПФ}}$, $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$, $\eta_{\text{ЭПФ}}$, $M_s^{\text{ЭОПФ}}$, $M_f^{\text{ЭОПФ}}$, $|A_s^{\text{ЭПФ}} - M_f^{\text{ЭОПФ}}|$), определенные по диаграммам формовосстановления и формоизменения образцов при нагреве и охлаждении (рис. 4), имеют более высокие показатели после отжига образцов по режиму ТО № 3 (табл. 5).

Таким образом, термическая обработка прессованного сплава 43Ti–46Ni–9Nb–2Zr в виде отжига по режиму ТО № 3 приводит к существенному изменению структуры: растворению карбидной

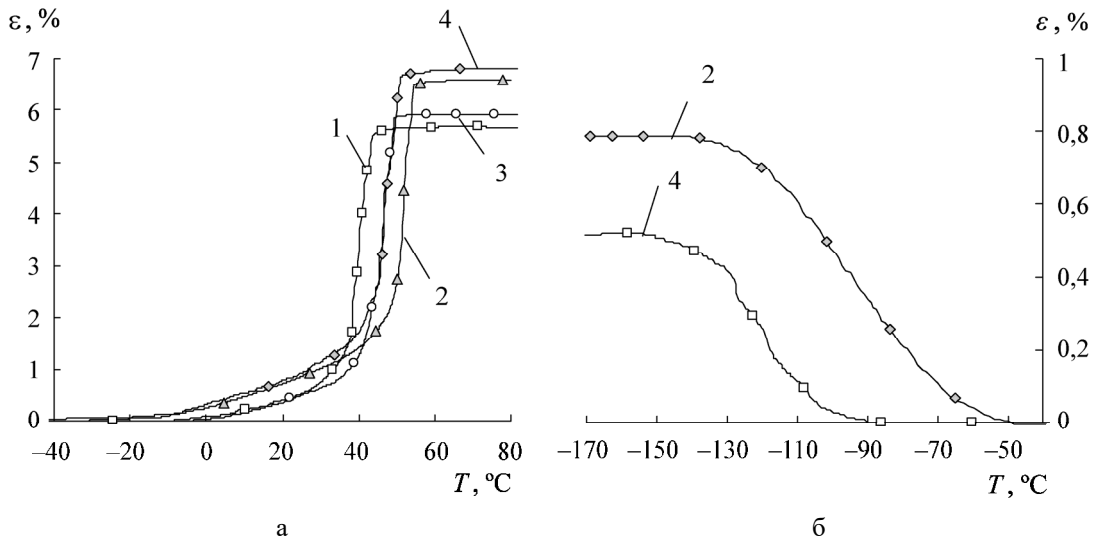


Рис. 4. Типичные диаграммы формовосстановления (а) при проявлении ЭПФ и формоизменения (б) при проявлении ЭОПФ образцов сплава 43Ti–46Ni–9Nb–2Zr после различных ТО: 1 – исходное состояние; 2 – закалка по режиму ТО № 1; 3 – отжиг по режиму ТО № 2; 4 – отжиг по режиму ТО № 3

фазы, снятию микродеформации кристаллической решетки, уменьшению количества дефектов, препятствующих распространению деформации и мартенситному превращению. Формирование такой структуры приводит к улучшению комплекса механических свойств, особенно пластических, и свойств памяти формы, что является очень важным фактором в управлении технологическими свойствами сплавов с памятью формы.

Таблица 5

Средние основные термомеханические характеристики сплава 43Ti–46Ni–9Nb–2Zr после различных режимов ТО

Режим ТО	$A_s^{\text{ЭПФ}}$, °C	$A_f^{\text{ЭПФ}}$, °C	$\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$, %	$\eta_{\text{ЭПФ}}$	$M_s^{\text{ЭОПФ}}$, °C	$M_f^{\text{ЭОПФ}}$, °C	$\varepsilon_{\text{ЭОПФ}}$, %	$\eta_{\text{ЭОПФ}}$	Гистерезис $ A_s^{\text{ЭПФ}} - M_f^{\text{ЭОПФ}} $, °C
Исходное состояние	36	45	5,8	0,75	*	*	*	*	*
Закалка по режиму ТО № 1	45	52	6,6	0,84	-73	-124	0,6	0,08	169
Отжиг по режиму ТО № 2	42	50	5,9	0,72	*	*	*	*	*
Отжиг по режиму ТО № 3	47	58	6,9	0,87	-100	-146	0,4	0,06	193

Примечание: * – значения не определены в связи с отсутствием проявления ЭОПФ.

2. Исследование структурных особенностей, характеристик мартенситного превращения и формовосстановления при реализации эффекта памяти формы

Рентгеноструктурные исследования. Методом рентгеноструктурного анализа исследовано обратное мартенситное превращение в образцах сплава 43Ti–46Ni–9Nb–2Zr после отжига по режиму ТО № 3 при проявлении ими ЭПФ в результате нагрева после наведения предварительной деформации растяжением при различных условиях (изменяемая наводимая деформация ε_0 при постоянной температуре наводящей ЭПФ деформации T_d или изменяемая T_d при фиксированной ε_0).

Исходя из полученных данных о характеристиках мартенситного превращения (табл. 6), можно видеть, что при деформации образцов сплава растяжением при $-60\dots-70$ °C на 6 % образуется мартенсит типа B19'. По мере повышения наводящей ЭПФ деформации с 6 до 15 % количество мартенсита увеличивается. Однако даже в случае большой деформации ($\varepsilon_0 = 15$ %) сохраняется довольно высокая доля непревращенного B2-аустенита (18 %). И лишь при 25 %-ной наводящей ЭПФ деформации фаза TiNi из аустенитного состояния (B2) полностью переходит в мартенситное состояние (B19'). В результате последующего нагрева в интервале температур от -60 до 100 °C проявляется эффект памяти формы и фаза TiNi претерпевает обратное мартенситное превращение, которое в образцах, деформированных на 6, 11 и 15 %, происходит полностью и развивается по схеме (B19' + B2) → B2. В образцах, деформированных на 25 %, превращение происходит не полностью и развивается по схеме B19' → (B2 + B19'). Отметим, что нагрев в этом случае осуществлялся только до 100 °C, что связано с ограниченными возможностями применяемого оборудования.

Таблица 6

Схемы и температура начала и окончания обратного мартенситного превращения в образцах сплава 43Ti–46Ni–9Nb–2Zr при проявлении ими ЭПФ после наведения деформации при различных условиях

Условия наведения деформации	Схема мартенситного превращения, содержание B2-аустенита и B19'-мартенсита, %	Температура начала и окончания обратного мартенситного превращения при проявлении ЭПФ, °C		Ширина интервала $ A_s^{\text{ЭПФ}} - A_f^{\text{ЭПФ}} $, °C
		$A_s^{\text{ЭПФ}}$	$A_f^{\text{ЭПФ}}$	
$T_d = -60\dots-70$ °C, $\dot{\varepsilon} \approx 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$				
$\varepsilon_0 = 6$ %	62 % B19' + 38 % B2 → 100 % B2	-15	15	30
$\varepsilon_0 = 11$ %	80 % B19' + 20 % B2 → 100 % B2	25	40	15
$\varepsilon_0 = 15$ %	82 % B19' + 18 % B2 → 100 % B2	40	60	20
$\varepsilon_0 = 25$ %	100 % B19' → 31 % B2 + 69 % B19'	60	>100	>40
$\varepsilon_0 = 11$ %, $\dot{\varepsilon} \approx 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$				
$T_d = -60\dots-70$ °C	80 % B19' + 20 % B2 → 100 % B2	25	40	15
$T_d = 0\dots-5$ °C	73 % B19' + 27 % B2 → 100 % B2	30	50	20
$T_d = 24$ °C	27 % B19' + 73 % B2 → → 20 % B19' + 80 % B2	50	>100	>50

При деформации образцов сплава растяжением при различных температурах (при постоянной наводящей ЭПФ деформации 11 %) также образуется мартенсит В19'. По мере повышения температуры деформации от $-60...-70$ °С до 24 °С его количество уменьшается. В случае наводящей ЭПФ деформации при температуре 24 °С доля образовавшегося мартенсита мала (27 %). В результате последующего нагрева от -60 °С до 100 °С фаза TiNi в результате проявления ЭПФ претерпевает обратное мартенситное превращение, которое в образцах, деформированных при температурах $-60...-70$ °С и $0...-5$ °С, происходит полностью и развивается по схеме $(В19' + В2) \rightarrow В2$. В образцах, деформированных при температуре 24 °С и нагреваемых до 100 °С, превращение происходит не полностью и развивается по схеме $(В19' + В2) \rightarrow (В2 + В19')$.

По результатам проведенного исследования определена температура обратного мартенситного превращения (погрешность измерения ± 5 °С) сплава 43Ti–46Ni–9Nb–2Zr в результате проявления им ЭПФ при наведении деформации растяжением при различных условиях. Можно видеть (см. табл. 6), что с ростом наводящей ЭПФ деформации от 6 до 25 % температура обратного мартенситного превращения увеличивается. Это связано с наличием в фазовом составе образцов перед началом обратного мартенситного превращения В2-аустенита. Согласно [11], когда в момент смены направления изменения температуры в материале присутствуют обе фазы (В2-аустенит и В19'-мартенсит) и зарождения новой фазы не требуется, обратное мартенситное превращение начинается раньше, чем в случае однофазного материала; при этом чем больше В2-аустенита, тем раньше начинается превращение.

По результатам исследования влияния температуры наведения деформации на температуру обратного мартенситного превращения выявлено два температурных интервала. В первом интервале температур наведения деформации, от $-60...-70$ °С до $0...-5$ °С, температура обратного мартенситного превращения при проявлении ЭПФ практически не зависит от температуры деформации T_d . Во втором интервале температур наведения деформации, от $0...-5$ °С до 24 °С, температурный интервал обратного мартенситного превращения $|A_s^{\text{ЭПФ}'} - A_f^{\text{ЭПФ}'}|$ расширяется, а температура обратного мартенситного превращения при проявлении ЭПФ заметно смещается в сторону больших значений. Особенно сильно смещается температура $A_f^{\text{ЭПФ}'}$, что является результатом проявления высокотемпературного ЭПФ, связанного со стабилизацией пластически деформированного мартенсита [12].

Замечено, что параметр кристаллической решетки фазы TiNi (В2), рассчитанный после проявления образцами сплава памяти формы, имеет более высокое значение при наведении сплаву деформации $\varepsilon_0 = 25$ % (при $T_d = -60...-70$ °С, $\dot{\varepsilon} \approx 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$) и при температуре $T_d = 24$ °С (при $\varepsilon_0 = 11$ %, $\dot{\varepsilon} \approx 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$), чем при других условиях наведения деформации. Это вызвано тем, что при вышеуказанных деформационных условиях фаза TiNi находится в промежуточном двухфазном состоянии, т. е. кристаллическая решетка фазы В19' сопряжена с кристаллической решеткой В2-фазы и атомы на межфазной границе подчинены кристаллическому порядку обеих фаз. Сопряженность двух решеток требует некоторой упругой деформации в месте сопряжения, что обуславливает упругое поле когерентных напряжений. Возникновение напряжений и является причиной, приводящей к изменению параметра кристаллической решетки.

Дислокационная субструктура сплава, сформировавшаяся после проявления им эффекта памяти формы в результате наведения предварительной деформации растяжением в интервалах ε_0 от 6 до 11 % и температуры T_d от $-60...-70$ °С до $0...-5$ °С, характеризуется минимальным количеством дефектов структуры в виде дислокаций, т. е. сплав содержит меньшее количество препятствий для распространения мартенситного превращения (табл. 7).

Таблица 7

Параметры субструктуры в образцах сплава 43Ti–46Ni–9Nb–2Zr после проявления ЭПФ при наведении деформации растяжением при различных условиях

Условия деформации		Степень микродеформации решетки, $\times 10^{-3}$	Средний размер блока, нм	Плотность дислокаций, см^{-2}	
				на границах блоков, $\times 10^{11}$	внутри блоков, $\times 10^{11}$
$T_d = -60 \dots -70 \text{ }^\circ\text{C}$, $\dot{\varepsilon} \approx 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$	$\varepsilon_0 = 6 \%$	1,4	25	5,1	0,2
	$\varepsilon_0 = 11 \%$	2,1	20	7,3	0,4
	$\varepsilon_0 = 15 \%$	3,2	15	11,2	1,0
	$\varepsilon_0 = 25 \%$	3,3	15	14,2	1,0
$\varepsilon_0 = 11 \%$, $\dot{\varepsilon} \approx 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$	$T_d = -60 \dots -70 \text{ }^\circ\text{C}$	2,1	20	7,3	0,4
	$T_d = 0 \dots -5 \text{ }^\circ\text{C}$	1,9	20	8,6	0,3
	$T_d = 24 \text{ }^\circ\text{C}$	2,9	15	12,7	1,2

Исследования термомеханических характеристик. Характер влияния величины и температуры деформации на ТМХ исследовали по диаграммам формовосстановления (рис. 5) образцов сплава 43Ti–46Ni–9Nb–2Zr после отжига по режиму ТО № 3 в результате проявления ими ЭПФ при наведении деформации растяжением при различных условиях. Средние значения термомеханических характеристик, полученные экспериментально и в результате статистической обработки (с учетом инструментальных погрешностей для характеристических температур и гистерезиса превращения $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, для ε_p , $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$ – $\pm 0,1 \%$, для степени $\eta_{\text{ЭПФ}}$ – $\pm 0,01 \%$), представлены в табл. 8.

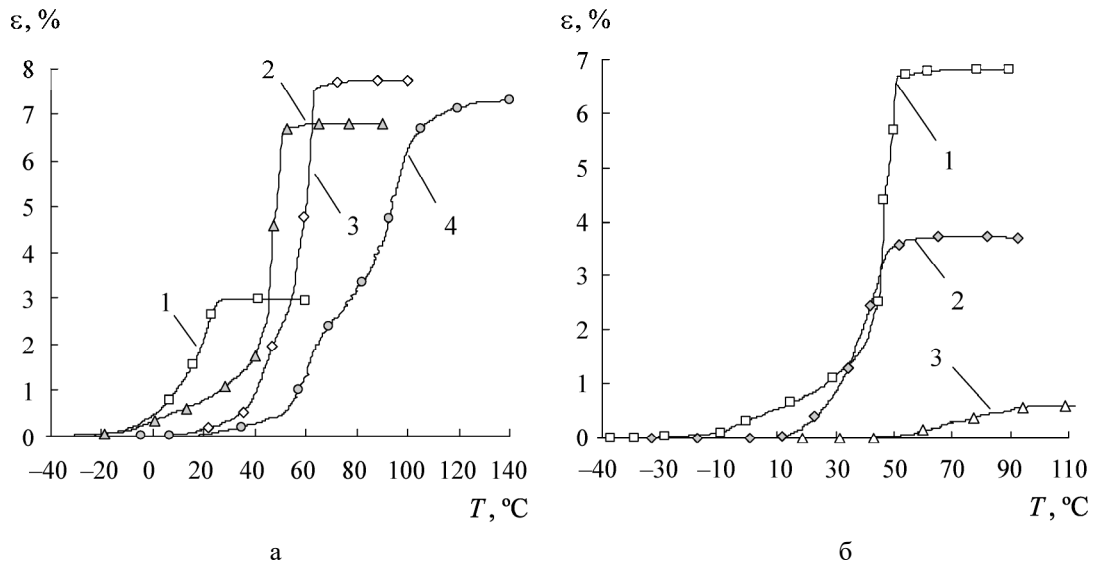


Рис. 5. Диаграммы формовосстановления образцов сплава 43Ti–46Ni–9Nb–2Zr, полученные после наведения деформации: а – при различных значениях общей деформации (1 – $\varepsilon_0 = 6 \%$; 2 – $\varepsilon_0 = 11 \%$; 3 – $\varepsilon_0 = 15 \%$; 4 – $\varepsilon_0 = 25 \%$) при постоянных $T_d = -60 \dots -70 \text{ }^\circ\text{C}$ и $\dot{\varepsilon} \approx 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$; б – при различных температурах деформации T_d (1 – $T_d = -60 \dots -70 \text{ }^\circ\text{C}$; 2 – $T_d = 0 \dots -5 \text{ }^\circ\text{C}$, 3 – $T_d = 24 \text{ }^\circ\text{C}$) при постоянных $\varepsilon_0 = 11 \%$ и $\dot{\varepsilon} \approx 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$

Таблица 8

Средние значения термомеханических характеристик сплава 43Ti–46Ni–9Nb–2Zr при проявлении ЭПФ после наведения деформации при различных условиях

Термомеханические характеристики	Условия деформации						
	$T_d = -60...-70 \text{ }^\circ\text{C}, \dot{\epsilon} \approx 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$				$\epsilon_0 = 11 \%, \dot{\epsilon} \approx 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$		
	$\epsilon_0 = 6 \%$	$\epsilon_0 = 11 \%$	$\epsilon_0 = 15 \%$	$\epsilon_0 = 25 \%$	$T_d = -60...-70 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_d = 0...-5 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_d = 24 \text{ }^\circ\text{C}$
$\epsilon_p, \%$	4,3	8,0	11	18,4	8,0	6,8	6,0
$A_s^{\text{ЭПФ}}, \text{ }^\circ\text{C}$	8	47	50	72	47	32	51
$A_f^{\text{ЭПФ}}, \text{ }^\circ\text{C}$	25	58	64	104	58	51	97
$\epsilon_{\text{ЭПФ}}, \%$	3,0	6,9	7,7	7,3	6,9	4,5	0,6
$\eta_{\text{ЭПФ}}$	0,70	0,87	0,7	0,40	0,87	0,65	0,10
$ A_s^{\text{ЭПФ}} - A_f^{\text{ЭПФ}} , \text{ }^\circ\text{C}$	17	11	14	32	11	19	46

Статистическая обработка и корреляционный анализ результатов экспериментов [13, 14] выявили значимое влияние величины и температуры наведения деформации на каждую термомеханическую характеристику сплава 43Ti–46Ni–9Nb–2Zr. Так, при повышении наводимой предварительной деформации растяжением от 6 до 25 % выявлена линейная зависимость – увеличение значений $\epsilon_p, A_s^{\text{ЭПФ}}, A_f^{\text{ЭПФ}}$, а также параболическая зависимость – увеличение и последующее уменьшение параметров $\epsilon_{\text{ЭПФ}}, \eta_{\text{ЭПФ}}$. При увеличении температуры наведения предварительной деформации растяжением от $-60...-70 \text{ }^\circ\text{C}$ до $24 \text{ }^\circ\text{C}$ выявлена линейная зависимость – увеличение параметров $A_f^{\text{ЭПФ}}, |A_s^{\text{ЭПФ}} - A_f^{\text{ЭПФ}}|$ и уменьшение параметров $\epsilon_p, \epsilon_{\text{ЭПФ}}, \eta_{\text{ЭПФ}}$, а также параболическая зависимость – уменьшение и последующее увеличение параметра $A_s^{\text{ЭПФ}}$.

Зависимости термомеханических характеристик исследуемого сплава от величины и температуры наведения деформации тесно связаны со структурой, а именно с параметрами субструктуры, состоянием основной фазы перед проявлением ЭПФ и ее количеством. Так, наведение деформации растяжением образцам сплава проводилось при температуре $-60...-70 \text{ }^\circ\text{C}$. Указанная температура деформации расположена выше температуры M_s данного сплава. Деформация при такой температуре приводит к получению в структуре основной фазы TiNi двухфазного состояния – В19'-мартенсита и остаточного В2-аустенита – и обеспечивается двумя механизмами: зарождения новых мартенситных кристаллов и переориентации имеющихся мартенситных кристаллов под действием внешней нагрузки. С повышением степени деформации содержание остаточного В2-аустенита уменьшается, а содержание В19'-мартенсита увеличивается, механизм деформации меняется, и происходит только переориентация мартенситных кристаллов. Разница в состоянии основной фазы TiNi перед проявлением ЭПФ приводит к различной температуре обратного мартенситного превращения. Там, где основная фаза TiNi находится в двухфазном состоянии (В19'-мартенсит и остаточный В2-аустенит), зарождения кристаллов новой фазы (В2-аустенита) не требуется, поэтому обратное мартенситное превращение начинается раньше, чем там, где фаза TiNi находится в однофазном состоянии В19' и требуется зарождение кристаллов новой фазы В2 (см. табл. 6).

Как следует из табл. 8, наведенная деформация после снятия нагрузки несколько меньше, чем в нагруженном состоянии ($\varepsilon_p < \varepsilon_0$), и это различие нарастает по мере повышения деформирующего напряжения. Частичный возврат деформации при разгрузке обусловлен обратимым перемещением межкристаллитных и двойниковых границ в цикле разгрузка/нагрузка, очевидно, вследствие изменения термодинамических условий термоупругого равновесия в ненапряженном и напряженном состояниях. Когда после деформирования образцы сплава нагревают вплоть до температуры $A_f^{\text{ЭПФ}}$, он проявляет ЭПФ, при этом степень формовосстановления $\eta_{\text{ЭПФ}}$ с повышением степени деформации ε_0 растет до какого-то значения $\varepsilon_{\text{кр}}$ (согласно табл. 8 оно составляет 15 %), а затем уменьшается. Полученная закономерность хорошо согласуется с данными, приведенными в [15]. Снижение степени формовосстановления $\eta_{\text{ЭПФ}}$ при деформации выше 15 % связано с накоплением необратимых носителей деформации, прежде всего дислокаций. Как следует из табл. 7, при наведении предварительной деформации растяжением от 6 до 11 % в сплаве происходит образование субструктуры, характеризующейся малоугловыми и неравновесными границами, содержащими дислокации плотностью порядка $\times 10^{11} \text{ см}^{-2}$, наличием микроискажений кристаллической решетки порядка $\times 10^{-3}$ и размером блоков 20–25 нм. Формирование такой структуры служит предпосылкой к повышению дислокационного предела текучести и увеличению разности между ним и фазовым пределом текучести, но при этом структура не содержит высокой плотности дислокаций внутри блоков. Препятствия обратному движению носителей обратимой деформации в пределах зерна минимальны, что обеспечивает максимально полную реализацию формовосстановления $\eta_{\text{ЭПФ}}$ (от 0,7 до 0,87). Наведение предварительной деформации растяжением от 15 до 25 % приводит к увеличению на порядок плотности как свободных дислокаций, так и дислокаций в границах (до $\times 10^{12} \text{ см}^{-2}$). Формирование такой дислокационной субструктуры создает препятствия для обратного движения «носителей» обратимой деформации, т. е. для восстановления формы ($\eta_{\text{ЭПФ}}$ снижается до 0,40).

По результатам исследования влияния температуры деформации на ТМХ было выявлено два температурных интервала (см. табл. 8). В первом интервале температур деформации, от $-60 \dots -70 \text{ }^\circ\text{C}$ до $0 \dots -5 \text{ }^\circ\text{C}$, значения памяти формы постепенно уменьшаются, но находятся еще на довольно высоком уровне. Во втором интервале температур деформации, от $0 \dots -5 \text{ }^\circ\text{C}$ до $24 \text{ }^\circ\text{C}$, значения памяти формы резко снижаются. Такое изменение ТМХ связано с количеством мартенситной фазы В19' и плотностью дислокаций, которые удалось получить при наведении деформации при определенной температуре. При этом выявлено, что чем меньше количество фазы В19' и больше плотность дислокаций, полученных при деформации, тем хуже ТМХ. Так, наведение деформации при температуре $-60 \dots -70 \text{ }^\circ\text{C}$ и $0 \dots -5 \text{ }^\circ\text{C}$ позволяет получать в сплаве содержание мартенситной фазы В19' соответственно 80 и 73 %, плотность дислокаций порядка $\times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ и высокие свойства памяти формы: $\varepsilon_{\text{ЭПФ}} = 4,5\text{--}6,9 \%$ и $\eta_{\text{ЭПФ}} = 0,65\text{--}0,87$. При наведении деформации при температуре $24 \text{ }^\circ\text{C}$ удастся получить в сплаве только около 27 % мартенситной фазы В19', высокую плотность дислокаций (порядка $\times 10^{12} \text{ см}^{-2}$) и низкие свойства памяти формы: $\varepsilon_{\text{ЭПФ}} = 0,6 \%$, $\eta_{\text{ЭПФ}} = 0,10$.

Выводы

1. Проведено исследование структуры, мартенситных превращений, механических и термомеханических характеристик выбранной новой композиции сплава с памятью формы 43Ti–46Ni–9Nb–2Zr, комплексная информация о котором отсутствует в литературе. Определены условия возникновения и реализации эффекта памяти формы. Установлена взаимосвязь структурных особенностей со значениями термомеханических характеристик сплава.

2. Выявлено, что отжиг прессованного сплава 43Ti–46Ni–9Nb–2Zr в вакууме при температуре 850 °С в течение 4 ч и последующее охлаждение с печью приводит к существенному изменению структуры: растворению карбидной фазы, снятию микродеформации кристаллической решетки, уменьшению количества дефектов, препятствующих распространению деформации и мартенситному превращению. Формирование такой структуры приводит к улучшению комплекса механических свойств, особенно пластических, и свойств памяти формы, что является очень важным фактором в управлении технологическими свойствами сплавов с памятью формы.

3. Показано, что наведение деформации образцам указанного сплава в интервале от 11 до 15 % при температуре от –60...–70 °С до 0...–5 °С и скорости деформации $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ позволяет получить в составе сплава максимальное количество мартенситной фазы В19' перед проявлением ЭПФ и специфическую субструктуру с минимальным количеством дефектов в виде дислокаций. Формирование такой структуры приводит к достижению в данном сплаве высоких свойств памяти формы ($\varepsilon_{\text{ЭПФ}} = 6,9\text{--}7,7\%$ и $\eta_{\text{ЭПФ}} = 0,70\text{--}0,87$), что делает возможным его использование в различных устройствах, в частности в сфере атомной энергетики.

Список литературы

1. Попов Н. Н. Разработка прогрессивных технологий на основе материалов, обладающих эффектом памяти формы. – Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2008.

2. Попов Н. Н., Прокошкин С. Д., Сидоркин М. Ю. и др. Исследование влияния термомеханической обработки на структуру и функциональные свойства сплава 45Ti–45Ni–10Nb // *Металлы*. 2007. № 1. С. 71–77.

3. Попов Н. Н., Сысоева Т. И., Прокошкин С. Д. и др. Исследование механических свойств и реактивных напряжений сплавов с памятью формы системы Ti–Ni–Nb // *Металлы*. 2007. № 4. С. 62–70.

4. Попов Н. Н., Ларькин В. Ф., Пресняков Д. В. и др. Исследование термомеханических характеристик сплавов системы Ti–Ni–Nb с памятью формы и влияния термической обработки на них // *Физика металлов и материаловедение*. 2013. Т. 114, № 4. С. 380–390.

5. Попов Н. Н., Ларькин В. Ф., Сысоева Т. И. и др. Исследование структурных особенностей, термомеханических и механических характеристик новых сплавов с памятью формы системы Ti–Ni–Nb–Zr с целью определения возможности их использования в технологии термомеханического соединения трубопроводов // *Сб. докл. Международ. науч.-техн. конф. «Инновационные проекты и технологии ядерной энергетики»*. – М.: ОАО «НИКИЭТ», 2012. С. 211–222.

6. Абрамов В. Я., Александрова Н. М., Боровков Д. В. и др. Реализация обратимой деформации, генерация и релаксация реактивного напряжения в сплавах Ti–Ni–Nb(-Zr) с широким мартенситным гистерезисом // *Материаловедение*. 2007. № 7. С. 5–11.
7. Попов Н. Н. Экспериментально-методическая база для исследования термомеханических свойств материалов с эффектом памяти формы // *Заводская лаборатория. Сер. Диагностика материалов*. 2006. Т. 72, № 12. С. 34–39.
8. Попов Н. Н., Коршунов А. И., Аушев А. А. и др. Влияние наноструктурирования и скорости наведения деформации на структурные и термомеханические характеристики сплава на основе никелида титана // *Физика металлов и металловедение*. 2006. Т. 102, № 4. С. 460–466.
9. Захарова Н. Н., Кузьмин С. Л., Лихачев В. А. Большие обратимые деформации и пластичность превращения в композициях TiNiCu // *Металлофизика*. 1981. Т. 3, № 5. С. 84–88.
10. Лихачев В. А., Шиманский С. Р. Влияние состава композиции TiNiNb на ее свойства и работоспособность. – Л., 1984. Деп. в ВИНТИ 10.12.84, № 7865-84.
11. Гюнтер В. Э., Ходоренко В. Н., Ясенчук Ю. Ф. и др. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. – Томск: Изд-во МИЦ, 2006.
12. Brailovski V., Prokoshkin S., Terriault P., Trochu F. Shape memory alloys: fundamentals, modeling and applications. – Montreal: ETS Publ., 2003.
13. Кулаичев А. П. Универсальный программный статистический пакет STADIA (версия 7.0) для Windows. – М.: НПО «Информатика и компьютеры», 2007.
14. Кулаичев А. П. Методы и средства комплексного анализа данных. – М.: Форум-Инфра-М, 2006.
15. Материалы с эффектом памяти формы / Под ред. В. А. Лихачева. – С.-Пб.: НИИХ СПбГУ, 1998. Т. 4.

Effects of the Regimes of Heat Treatment and the Magnitude and Temperature of the Inducing Deformation on the Characteristics of the Shape-Memory Effect in the 43Ti–46Ni–9Nb–2Zr Alloy

N. N. Popov, T. I. Sysoeva, Ye. V. Shchedrina, D. V. Presnyakov, Ye. N. Grishin

Being studied are the types and modes of thermal treatment, as well as the level and temperature of strain inducing shape memory effect, from the standpoint of their influence on structural changes, martensite transformations, parameters of crystal lattice and substructure, along with mechanical/thermomechanical characteristics of the novel composition of 43Ti–46Ni–9Nb–2Zr (at. %) shape memory alloy. The conditions stipulating manifestation and realization of shape memory effect are identified. Interaction between structural peculiarities and the values of thermomechanical characteristics of the alloy is stated. The mode of thermal treatment and the conditions of strain inducing shape memory effect, which, in case of the above alloy, ensure high-level thermomechanical characteristics, is determined.