



ВОЛОДЬКО СЕРГЕЙ СЕРГЕЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПАКТНЫХ
ЗАГОТОВОК ИЗ ПОРОШКОВЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ
 TiNi И $(\text{Ti,Hf})\text{Ni}$ НА ОСНОВЕ
ГИДРИДНО-КАЛЬЦИЕВОГО СИНТЕЗА**

Специальность

2.6.5 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Работа выполнена на кафедре «Физика металлов и материаловедение»
ФГБОУ ВО Тульского государственного университета

Научный руководитель: Касимцев Анатолий Владимирович
доктор технических наук, г. Тула (ООО Метсинтез)

Официальные оппоненты: Левинский Юрий Валентинович,
доктор технических наук, г. Москва (ИСМАН)

Дубинский Сергей Михайлович,
кандидат технических наук, г. Москва
(НИТУ МИСиС)

Ведущая организация: Федеральное государственное унитарное предприятие
«Центральный научно-исследовательский институт
черной металлургии им. И.П. Бардина»,
г. Москва

Защита состоится «23» ноября 2022 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.078.02 (Д 002.060.02), созданного на базе ФГБУН Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН) по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский пр., 49, тел. +7(499) 135-20-60

Автореферат диссертации и объявление о защите размещены на официальном сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru>. С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИМЕТ РАН, а также на официальном сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru/> и на сайте ВАК РФ <https://vak.minobrnauki.gov.ru/main>.

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенные печатью, с указанием почтового адреса и контактного телефона) просьба отправлять по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский пр., 49, Диссертационный совет 24.1.078.02 (Д.002.060.02). Копии отзывов в электронном виде направлять по e-mail: andreev.imet.dis@mail.ru.

Автореферат разослан «___» _____ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат технических наук

В.А. Андреев

1. Общая характеристика работы

Актуальность работы. Бинарный интерметаллид TiNi и сплавы на его основе (далее сплавы TiNi) известны с середины 20 века, однако, до сих пор исследования данных сплавов активно развиваются в научном сообществе. Внимание к сплавам TiNi вызвано, в первую очередь, тем, что в них наблюдаются уникальные функциональные свойства – эффект памяти формы (ЭПФ) и сверхупругость (СУ). Благодаря этому TiNi способен накапливать и восстанавливать большие деформации, в несколько раз превосходящие упругие для стандартных конструкционных материалов и сплавов. Описанные выше уникальные эффекты существуют за счёт термоупругого превращения мартенситного типа (МП), протекающем при нагреве и охлаждении.

Благодаря комплексу высоких функциональных и механических свойств сплавы TiNi нашли применение в различных приборах, узлах и конструкциях. Чтобы расширить эксплуатационные возможности TiNi в данный момент активно исследуется влияние легирования в первую очередь на температуры МП. Для удовлетворения потребностей развивающейся авиакосмической сферы необходимо получать сплавы с температурами МП на уровне 150 °С и выше, что достигается легированием TiNi такими элементами, как Pd, Pt, Au, Zr, Hf. Первые три элемента существенно повышают себестоимость изделий из сплавов с памятью формы. Среди систем Ti-Ni-Zr и Ti-Ni-Hf преимущество имеет последняя за счет лучшей технологичности и приемлемого уровня свойств.

Известно, что температура и характер мартенситных превращений в сплавах никелида титана зависят от химического состава матрицы, структуры сплава, а также от наличия/отсутствия напряжений 1 и 2 рода. Данные параметры могут меняться и даже регулироваться в определенных случаях посредством термомеханической и/или термической обработки. Возможность воздействовать на структуру и тем самым на функциональные свойства TiNi при помощи термомеханической и термической обработок показана в работах русских и зарубежных научных коллективов на примере литых сплавов. В основном работы подразделяются на две группы: 1) использование интенсивной пластической деформации (ИПД) с последующей термической обработкой с получением наноразмерного и ультрамелкого зерна; 2) применение «традиционных» схем горячей термомеханической обработки (ТМО) с формированием размера зерна в микрометровом диапазоне. Причем работы из второй группы в последнее время менее распространены. ИПД – отличный инструмент для достижения экстремально высокого уровня свойств никелида титана, однако, данные схемы деформации требовательны к чистоте, качеству материала, высокому ресурсу пластичности и конкретным размерам заготовки деформируемого сплава. Очевидно, что использование схем ИПД на заготовках в несколько десятков (сотен) килограммов невозможно, поэтому обеспечить необходимые размеры и требуемый уровень пластичности исходной заготовки можно применением «традиционных» схем ТМО. При этом уровень свойств, сформированный после «традиционной» ТМО, иногда бывает достаточен для поставленных задач, и она может являться конечным этапом обработки полуфабриката.

Основным способом получения бинарных и тройных сплавов TiNi является вакуумная дуговая и индукционная плавки. Как и другие методы, литьевые технологии имеют

свои недостатки, которые заключаются в ликвации элементов по объему слитка и необходимостью исправления литой структуры. Взаимодействие кислорода с расплавом приводит к образованию соединений Ti_4Ni_2O , что ведет к необратимому изменению химического состава матрицы сплава и ухудшению деформируемости слитка. Процесс взаимодействия кислорода с расплавом носит случайный характер. Вследствие этого количество фазы Ti_4Ni_2O варьируется от плавки к плавке, что является одной из главных проблем производства никелида титана. Особенно данная проблема выражена на крупных заготовках массой десятки килограммов и более, что показано в работах Гусева Д.Е., Коллерова М.Ю. Очевидно, что легирование гафнием сплава никелида титана вызовет еще большие трудности в получении данных сплавов литейными технологиями.

В качестве альтернативного метода получения сплавов никелида титана можно рассматривать порошковую металлургию, которая лишена недостатков литейных технологий. Например, в работах Касимцева А.В. показано, что методом восстановления гидридом кальция смеси из TiO_2 и Ni с последующей изотермической выдержкой при температуре 1150 °С удастся получать порошки интерметаллида $TiNi$ с фазовым составом B2 + B19'. В работе Шуйцева А.В. исследован процесс консолидации и свойства порошкового $TiNi$ в компактном состоянии, полученным спеканием гидридно-кальциевых порошков. Показано, что порошковый сплав поддается горячей пластической деформации и демонстрирует высокие механические свойства, однако, влияние ТМО на структуру, характеристики мартенситных превращений, механические и функциональные свойства гидридно-кальциевого интерметаллида $TiNi$ не было изучено. Также нет работ, посвященных гидридно-кальциевому синтезу и консолидации порошковых сплавов $TiNi$, легированных гафнием (далее сплавы $TiNiHf$). Более того, на данный момент систематические исследования на тему влияния ТМО на структуру и свойства сплавов $TiNiHf$ практически отсутствуют, так как относительно бинарных $TiNi$ они плохо поддаются деформации вследствие низкого ресурса пластичности. Соответственно, нет каких-либо рекомендаций по выбору режимов и схем термомеханической обработки сплавов $TiNiHf$.

Актуальность диссертационной работы подтверждается тем, что она выполнена в рамках грантов РФФИ № 17-03-00360 А; № 18-03-00451 А; № 20-38-90238 Аспиранты, а также гранта Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по договору № 11698ГУ/2017.

Цель работы:

установление общих закономерностей формирования структуры и свойств порошкового бинарного и легированного гафнием $TiNi$ при синтезе, консолидации и горячей пластической деформации, и разработка на их базе технологических основ получения компактных полуфабрикатов.

Задачи:

- 1) изучить процесс синтеза и консолидации трехкомпонентного порошкового интерметаллида $(Ti,Hf)Ni$;
- 2) исследовать деформационное поведение при пластической деформации порошкового сплава $TiNiHf$ и дать рекомендации по выбору схем и режимов ТМО;

3) исследовать влияние различных схем горячей пластической деформации (радиально-сдвиговая прокатка, ротационная ковка и экструзия) на характеристики мартенситного превращения бинарного порошкового сплава TiNi;

4) изучить эволюцию структуры и свойств порошкового сплава TiNi при горячей пластической деформации;

5) сопоставить физические, механические и функциональные свойства деформированного порошкового сплава TiNi, полученного разными технологиями горячей пластической деформации, и выбрать оптимальные схемы ТМО.

Научная новизна работы:

1) впервые установлена возможность синтеза интерметаллида (Ti,Hf)Ni и сплавов системы Ti-Ni-Hf на его основе с гомогенным фазовым составом в условиях гидридно-кальциевого процесса;

2) экспериментально показано, что процесс гидридно-кальциевого синтеза (Ti,Hf)Ni контролируется массопереносом компонентов через жидкую фазу и гетеродиффузией восстановленных металлов (титана и гафния) через межчастичные контакты в твердой фазе с образованием сначала промежуточных соединений бинарных систем Ni-Hf и Ni-Ti, а затем интерметаллида (Ti,Hf)Ni. Расплав кальция выполняет функцию транспортной системы в основном для атомов Ni;

3) установлено влияние горячей пластической деформации (ротационная ковка, радиально-сдвиговая прокатка и экструзия) на структуру и свойства бинарного порошкового TiNi. Показано, что все схемы пластической деформации приводят к развитию процессов динамической рекристаллизации (измельчению зеренной структуры), повышению плотности заготовок, повышению механических и функциональных свойств относительно исходного спеченного состояния;

4) для порошковых сплавов на основе интерметаллидов TiNi и (Ti,Hf)Ni показано, что после гидридно-кальциевого синтеза порошка и последующего вакуумного спекания гомогенное распределение элементов в матрице сплава полностью не достигается. Неоднородное распределение элементов влияет как на характер (стадийность), так и на величину температурного интервала МП;

5) впервые экспериментально установлены области температурно-скоростных параметров деформации для сплава $Ti_{29,7}Ni_{50,3}Hf_{20}$ % ат, где наименее вероятно образование различных дефектов структуры.

Практическая значимость:

1) показано, что в зависимости от схемы и режимов ТМО возможно получать порошковый бинарный сплав TiNi как с наибольшей величиной сверхупругости, так и с наибольшей величиной одностороннего эффекта памяти формы в сочетании с узким интервалом формовосстановления. Показано, что для бинарных порошковых сплавов TiNi структура с размером зерна менее 40 мкм формирует уровень механических свойств, удовлетворяющих требованиям ТУ 1-809-215-85 на литой горячедеформированный сплав ТН-1;

2) исследовано деформационное поведение порошкового сплава $\text{Ti}_{29,7}\text{Ni}_{50,3}\text{Hf}_{20}$ % ат. в условиях горячей деформации методом одноосного сжатия. Построены карты деформации, где показано, что для исследуемого сплава область, где величина диссипации энергии (η -критерий) достигает наибольших значений, лежит в диапазоне температур 850 – 1000 °С и скоростей деформации 0,003 – 0,05 с⁻¹. На основе полученных карт предложены возможные схемы и температурно-скоростные параметры термомеханической обработки сплава $\text{Ti}_{29,7}\text{Ni}_{50,3}\text{Hf}_{20}$, обеспечивающие деформируемость материала;

3) на созданную технологию получения заготовок сплава TiNiHf получен патент РФ № 2708487 от 29.05.2019 на изобретение «Способ получения заготовок сплавов TiHfNi ».

Основные положения, выносимые на защиту:

1) возможность получения интерметаллида $(\text{Ti,Hf})\text{Ni}$ и сплавов на его основе методом металлотермического восстановления смеси $\text{TiO}_2 + \text{HfO}_2 + \text{Ni}$ гидридом кальция с последующей изотермической выдержкой при температуре 1200 °С;

2) гидридно-кальциевый синтез интерметаллида $(\text{Ti,Hf})\text{Ni}$ контролируется гетеродиффузией компонентов в твердой фазе;

3) результаты влияния термомеханической обработки на структуру, характеристики мартенситных превращений, механические и функциональные свойства порошкового TiNi ;

4) экспериментальные данные о деформационном поведении порошкового сплава $\text{Ti}_{29,7}\text{Ni}_{50,3}\text{Hf}_{20}$ % ат.

Апробация работы. Основные результаты исследования доложены и обсуждены на следующих конференциях: «Наука России: Цели и задачи» VI международная научно-практическая конференция (г. Екатеринбург, 10 декабря 2017 г.); «Многомасштабное моделирование структур, строение вещества, наноматериалы и нанотехнологии» IV международная конференция (г. Тула, 18-21 сентября 2017 г.); «Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности» (Беларусь, г. Могилев, 25-26 октября 2018 г.); «Синтез и консолидация порошковых материалов» (г. Черногоровка, 23-26 октября 2018 г.); «Механические свойства современных конструкционных материалов» (г. Москва, 6-7 сентября 2018 г.); «Новые материалы и перспективные технологии» (г. Москва, 27-30 ноября 2018 г.); «XXIII Петербургские чтения по проблемам прочности» (г. Санкт-Петербург, 10-12 апреля 2018 г.); «Прочность неоднородных структур» (г. Москва, 24-26 апреля 2018 г.); «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (г. Черногоровка, 29 октября – 2 ноября 2018 г.); «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (г. Суздаль, 1-5 октября 2018 г.); «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов» (г. Москва, 22-25 октября 2019 г.); «Перспективные материалы и технологии» (Беларусь, г. Брест, 27-31 мая 2019 г.); «Актуальные проблемы прочности» (Беларусь, г. Витебск, 25-29 мая 2020 г.); «Физико-химия и технология неорганических материалов» (г. Москва, 10-13 ноября 2020 г.); «Перспективные материалы и технологии», (Беларусь, г. Минск, 23-27 августа 2021 г.); «Сплавы с памятью формы 2021» (г. Москва, 13-17 сентября 2021 г.).

Публикации:

Основное содержание работы отражено в 9 печатных работах, 8 из которых в изданиях, рекомендованных ВАК, 7 из которых входят в базу цитирования «Scopus» (6 статей в виде переводных версий журналов ВАК).

2. Основное содержание работы

Глава 1. Рассмотрены основные функциональные свойства сплавов TiNi. Описаны технологии, позволяющие получать сплавы TiNi, а также показаны их основные преимущества и недостатки. Рассмотрены технологии порошковой металлургии, позволяющие получать компактные полуфабрикаты из сплавов TiNi.

На основе анализа научно-технической литературы показано, что технология литья на данный момент является ведущей среди известных способов получения никелида титана. Выделены два основных недостатка литейной технологии. Первым недостатком является неконтролируемое выделение фазы Ti_4Ni_2O в процессе кристаллизации из-за взаимодействия расплава с кислородом. Данный аспект приводит к изменениям в химическом составе матрицы сплава, в результате чего необратимо изменяется температурный интервал проявления функциональных свойств и снижается пластичность слитков, что приводит к рискам разрушения при термомеханической обработке. Другим недостатком является нестабильность химического состава сплава от плавки к плавке вследствие случайных процессов при приготовлении шихты, плавке и кристаллизации, что не позволяет стабильно воспроизводить функциональные свойства для различных партий. Данные недостатки в основном проявляются на массивных слитках, полученных в условиях серийного или полупромышленного производства. Дополнительно показана необходимость в получении высокотемпературных сплавов с памятью формы системы Ti-Ni-Hf.

На данный момент не исследовано влияние ТМО на структуру, механические и функциональные свойства порошкового бинарного сплава никелида титана. Также в литературе не обнаружено исследований по тематике гидридно-кальциевого синтеза порошковых сплавов на основе интерметаллида TiNi, легированных Hf. Не изучен процесс их консолидации и термомеханической обработки.

На основании приведенного анализа научно-технической литературы сформированы цель и задачи настоящей работы.

Глава 2. В данной главе представлены используемые материалы и описаны методики исследования.

Исследуемые сплавы были получены по технологии гидридно-кальциевого синтеза. Методика гидридно-кальциевого синтеза состоит из следующих технологических этапов: 1) прокаливание и смешивание исходных компонентов шихты; 2) загрузка шихты в контейнер и ее уплотнение; 3) создание предварительного вакуума в контейнере (глубина вакуума 13-1,3 Па (10^{-1} - 10^{-2} мм рт. ст.)); 4) создание избыточной атмосферы аргона в контейнере на уровне 20-30 кПа (0,2-0,3 атм.); 5) установка контейнера в предварительно разогретую до 700 °С печь; 6) нагрев контейнера с шихтой до температуры синтеза с последующей изотермической выдержкой. В качестве исходных компонентов использовали диоксид титана марки РК ($TiO_2 \geq 99$ % мас.), диоксид гафния марки ГФО-1 ($HfO_2 \geq 99,3$ % мас.) и порошок электролитического никеля марки ПНЭ-1 ($Ni \geq 99,5$ % мас.), а также гидрид кальция ($CaH_2 \geq 93$ % мас., $CaO \leq 5,5$ % мас.).

Консолидацию осуществляли прессованием порошков на гидростатическом прессе холодного изостатического прессования CIP 62330 фирмы Avure Technologies. Прессованные заготовки спекали в вакуумной печи ЭСКВЭ-3/16ГМ12 при температуре 1250 - 1300 °С с последующим охлаждением с печью. Вакуум составлял $6,66 \cdot 10^{-2}$ - $6,66 \cdot 10^{-3}$ Па ($5 \cdot 10^{-4}$ - $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.).

Фазовый состав образцов исследовали на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3. Морфологию порошков, структуру образцов и локальный химический состав (энергодисперсионный анализ) изучали на электронном сканирующем микроскопе TESCAN VEGA 3 LMH. Микроструктуры образцов также исследовали на оптическом микроскопе Axio Observer D1m.1600 фирмы Carl Zeiss.

Химический состав полученных порошков определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Содержание газообразующих примесей определяли на оборудовании фирмы «Лесо».

Исследование температур мартенситных превращений интерметаллида (Ti,Hf)Ni проводили с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и дилатометрии. Исследование температур и характеристик мартенситных превращений бинарного TiNi проводили методом внутреннего трения на установке РКМ-ТПИ. Измерения температурных зависимостей внутреннего трения (ТЗВТ) и резонансной частоты (f^2) образцов после спекания и ТМО проводили в интервале температур от -150 до 150 °С при скорости нагрева и охлаждения 2...5 °С/мин, частоте колебаний ~1,5 Гц и амплитуде деформаций $5 \cdot 10^{-5}$.

Исследование функциональных свойств проводили методом кручения. Для исследования одностороннего эффекта памяти формы образцы нагружали в фазовом состоянии В2 + мартенсит. После нагружения и разгрузки образцы нагревали до температур выше A_k . По результатам измерений угла закручивания строили график зависимости $\gamma(T)$, при помощи которого определяли характеристики формовосстановления: сверхупругую деформацию ($\gamma_{СУ}$), восстановленную при нагреве деформацию ($\gamma_{ОЭПФ}$) и невосстановленную (γ_n) деформацию при прямом и обратном мартенситном превращении, а также степень формовосстановления:

$$K = \frac{\gamma_{пред} - \gamma_v}{\gamma_{пред}} \cdot 100,$$

где γ_v – общая восстановленная деформация, то есть сумма $\gamma_{СУ}$ и $\gamma_{ОЭПФ}$.

Для исследования сверхупругости деформацию проводили при температуре $A_k + 15^\circ\text{C}$. После снятия нагрузки определяли восстановленную деформацию по механизму сверхупругости. Определяли критическую степень деформации, как величину полностью обратимой деформации, после которой с увеличением $\gamma_{пред}$ наблюдалась невосстановленная деформация. Ошибка метода определения характеристик ЭПФ не превышает 5 %.

Термомеханическую обработку спеченных заготовок порошкового TiNi проводили посредством ротационнойковки (РК), радиально-сдвиговой прокатки (РСП) и экструзии (ЭК). Величину деформации (ϵ) во всех случаях оценивали, как натуральный логарифм отношения начального диаметра заготовки к конечному.

Измерение механических свойств осуществляли на разрывной машине Instron 5581. Измерения микротвердости проводили при нагрузке 100 г (0,98 Н). Испытания на одноосное сжатие (осадку) образцов сплава TiNiHf проводили на комплексе физического моделирования термомеханических процессов Gleeble system 3800. Для контроля температуры к поверхности образца приваривали термопары. Испытания проводили в вакууме глубиной 10^{-2} Па ($\sim 7,5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.).

Глава 3. В третьей главе исследован гидридно-кальциевый синтез интерметаллида (Ti,Hf)Ni и предложен механизм синтеза, а также показаны особенности структурообразования при консолидации. Технологическая схема получения порошка и компактной заготовки из него представлена на рис. 1. В целом технология делится на два основных этапа. Первый этап – синтез, конечным продуктом которого является порошок интерметаллида (Ti,Hf)Ni. Второй этап - консолидация порошка. После консолидации конечным продуктом является спеченная заготовка.



Рисунок 1 – Технологическая схема получения заготовки из интерметаллида (Ti,Hf)Ni

В качестве модельного сплава был выбран состав $\text{Ti}_{28}\text{Ni}_{50}\text{Hf}_{22}$ ат. %. Концентрация элементов выбрана исходя из получения температур МП в диапазоне 200 – 300 °С.

На рис. 2 схематически показано, как эволюционирует фазовый состав синтезированного порошка по мере роста температуры гидридно-кальциевого процесса. Процесс

синтеза интерметаллида $(\text{Ti,Hf})\text{Ni}$ можно разделить на три основных этапа. На первом этапе происходит нагрев шихты, и при достижении температуры $600 - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ гидрид кальция начинает диссоциировать на кальций и водород. На втором этапе кальций плавится при $\sim 842\text{ }^{\circ}\text{C}$, и начинается процесс восстановления оксидов TiO_2 и HfO_2 . С появлением расплава кальция Ni начинает в нем растворяться, при этом растворимость Ni в жидком кальции повышается с температурой (при $900\text{ }^{\circ}\text{C} - 52,9\text{ \% мас.}$, при $1200\text{ }^{\circ}\text{C} - 83,1\text{ \% мас.}$). На третьем этапе происходит формирование различных интерметаллидных фаз. При температуре синтеза $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ образуются только промежуточные интерметаллиды типа Ni_3Ti , HfNi и Hf_2Ni , параметры решеток которых близки к литературным данным.

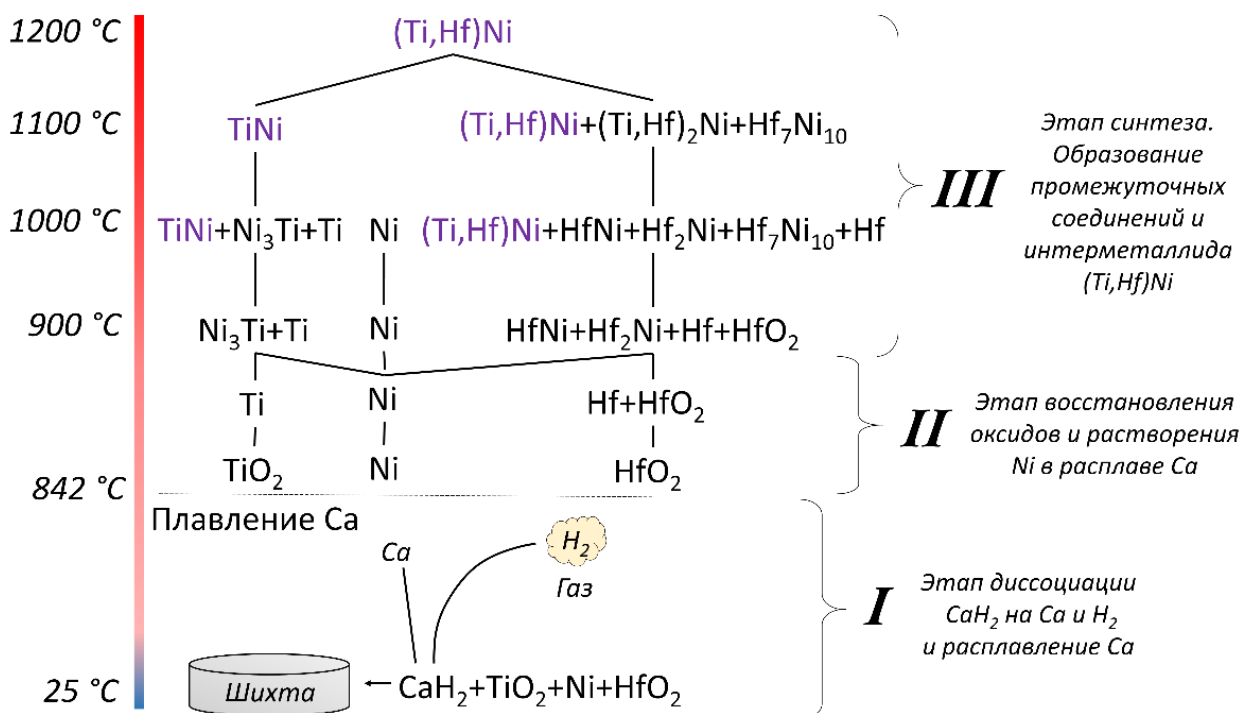


Рисунок 2 – Схема эволюции фазового состава при гидридно-кальциевом синтезе интерметаллида $(\text{Ti,Hf})\text{Ni}$

При температуре $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ начинается формирование фаз TiNi и $(\text{Ti,Hf})\text{Ni}$. При $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ количество фаз TiNi и $(\text{Ti,Hf})\text{Ni}$ возрастает, а доля промежуточных интерметаллидов уменьшается. При достижении температуры $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ формируется практически $100\text{ \% мас.}$ фазы $(\text{Ti,Hf})\text{Ni}$ с моноклинной решеткой B19' ($a = 0,3070$, $b = 0,4068$, $c = 0,4921\text{ нм}$, $\beta = 103,792\text{ }^{\circ}$), однако, присутствуют «следы» B2 -фазы, $(\text{Ti,Hf})_2\text{Ni}$ и HfC .

На основе результатов сканирующей микроскопии, характера прироста доли фаз от температуры, а также формирующихся фаз при синтезе показано, что процесс синтеза контролируется диффузией компонентов сплава в твердой фазе. Никель диффундирует из жидкого кальция в твердую фазу (титан и гафний) через поверхность восстановленных металлов с образованием сначала промежуточных соединений, в основном TiNi , TiNi_3 и HfNi , Hf_2Ni , $\text{Hf}_7\text{Ni}_{10}$, а затем требуемого соединения $(\text{Ti,Hf})\text{Ni}$. Расплав кальция выполняет функцию транспортной среды в основном для атомов Ni из-за его гораздо большей растворимости в Ca по сравнению с Ti и Hf . Таким образом, диффундируя через расплав кальция, никель образует интерметаллические соединения с гафнием и титаном согласно

бинарным фазовым диаграммам систем Ti-Ni и Hf-Ni. Затем бинарные соединения взаимодействуют между собой диффузионным путем через межчастичные контакты, образуя интерметаллид (Ti,Hf)Ni. То, что никель активно диффундирует в жидком кальции подтверждает его равномерное распределение в частицах синтезированного порошка (рис. 3).

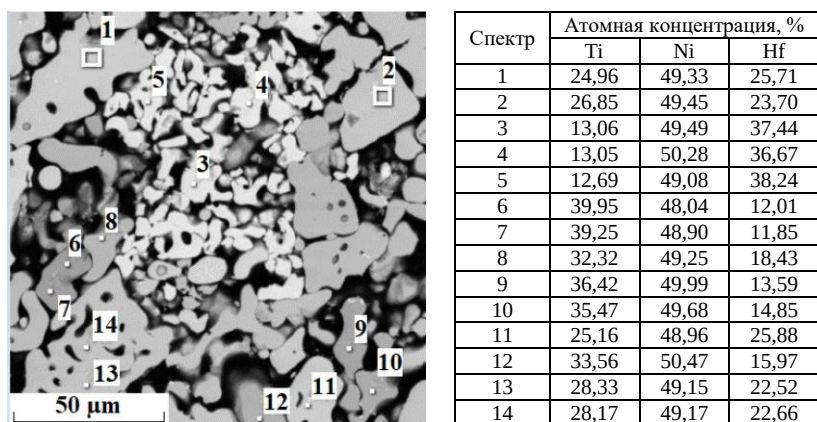


Рисунок 3 – Энергодисперсионный анализ (ЭДС) частиц порошка сплава $\text{Ti}_{28}\text{Ni}_{50}\text{Hf}_{22}$, синтезированного по режиму 1200 °C, 8 ч

Обратная ситуация наблюдается для распределения Ti и Hf, перераспределение которых через жидкий кальций не происходит, и их концентрация в локальном объеме шихты (сформированная при смешивании шихтовых компонентов) определяет их концентрацию в частице порошка сплава, формирующуюся в этом же объеме. Разница в концентрации Ti и Hf, в зависимости от исследуемой частицы порошка, существенна (до 27 % ат.). Однако в пределах отдельных частиц распределение элементов гораздо однороднее (спектры 6, 7 и 13, 14 на рис. 3) вследствие выравнивающей диффузии компонентов в объеме частицы порошка.

Соответственно, процессы гомогенизации протекают только в пределах отдельных частиц, так как в отличие от Ni перераспределение Ti и Hf через жидкий кальций не происходит вследствие их малой растворимости. Таким образом, даже при длительных временах изотермической выдержки (8 часов) и температуре 1200 °C синтезируются порошки с неоднородным распределением Ti и Hf от частицы к частице, однако, фазовый состав однороден и представляет собой B19'-мартенсит в количестве ~ 100 % мас. Это объясняется формированием в каждой частице порошка около квазиэквивалентного сплава $(\text{Ti,Hf})_{100-x}\text{Ni}_x$, где $x \sim 50$ % ат. (см. рис. 3), что обеспечивает формирование решетки B19'-мартенсита при комнатной температуре, несмотря на неравномерное распределение Ti и Hf.

Показано, что зависимость количества фазы (Ti,Hf)Ni от корня квадратного из времени синтеза при 1000 °C описывается линейным законом (рис. 4), что по классическим соображениям указывает на диффузию компонентов в твердой фазе. Аналогичные зависимости наблюдаются при получении сплавов методом реакционного твердофазного спекания.

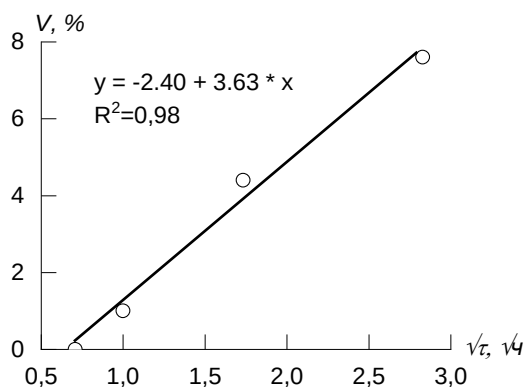


Рисунок 4 – Зависимость объемной доли фазы (Ti,Hf)Ni от корня квадратного из времени изотермической выдержки при температуре 1000 °С

При исследовании компактного состояния после спекания установлено, что негомогенное распределение основных элементов в порошке от частицы к частице сохраняется после вакуумного спекания, что требует проведения дополнительных гомогенизационных отжигов компактных образцов. Обнаружено, что при спекании образуются выделения HfO_x , которые преимущественно располагаются на границе пора-матрица, что связано с взаимодействием материала матрицы с газом в объеме пор. Объемная доля данных включений не превышает 1 %. На рис. 5 показано как меняется однородность распределения элементов при переходе от одной технологической операции к другой (синтез порошка сплава → вакуумное спекание при 1250 °С (0,96Тпл.) или 1300 °С (0,99Тпл.) → вакуумный отжиг при 1000 °С различной длительности спекённых образцов), а также как влияет критерий однородности на температурный интервал обратного мартенситного превращения (ΔA). В качестве критерия однородности использовали отношение размаха концентрации Ti и Hf ($\Delta C = C_{\max} - C_{\min}$) в матрице к средней концентрации элементов ($\bar{C}$) в сплаве.

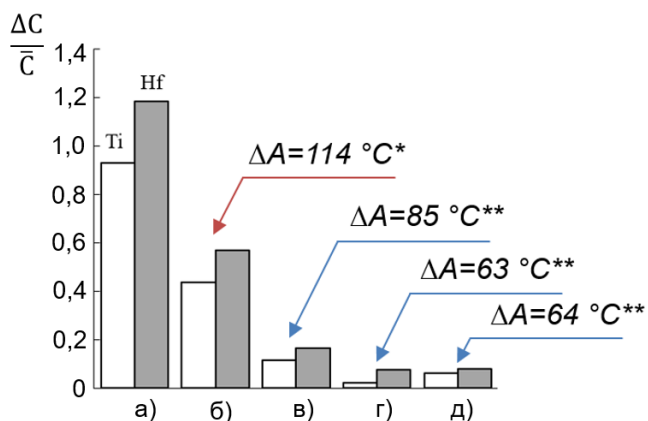


Рисунок 5 – Гомогенность сплава в зависимости от технологического этапа:

- а – порошок;
- б – спекание 1250 °С, 2 часа;
- в – спекание 1300 °С, 3 часа;
- г – спекание 1300 °С, 3 часа + отжиг 1000 °С, 4 часа;
- д – спекание 1300 °С, 3 часа + отжиг 1000 °С, 16 часов

* – согласно дилатометрии;
** – согласно ДСК.

Известно, что температуры начала и конца МП в сплавах на основе интерметаллида TiNi зависят от концентрации Ni, а в случае трехкомпонентных сплавов системы Ti-Ni-Hf дополнительно зависят от содержания Hf. Набор твердых растворов с разной концентрацией Hf и Ti в спекенной заготовке приводит к мнимому уширению температурного интервала МП. Например, в образце с высокой неоднородностью химического состава (спекание 1250 °С, 2 ч) интервал обратного МП (ΔA) может достигать 100 °С ($M_H = 263$ °С, $M_K = 181$ °С, $A_H = 214$ °С, $A_K = 328$ °С, $\Delta A = 114$ °С). По мере повышения однородности сплава в ходе термических обработок интервал МП (ΔA) уменьшается до 63-64 °С.

Таким образом, методом гидридно-кальциевого синтеза удастся получать трехкомпонентный сплав на основе интерметаллида (Ti,Hf)Ni с однородным фазовым составом. Процесс синтеза контролируется гетеродиффузией элементов в твердой фазе. За счет низкой растворимости Ti и Hf в жидком кальции их распределение в синтезированном порошке и в заготовке после спекания неоднородное. При последующих термических обработках (спекание и гомогенизационные отжиги) распределение компонентов становится более однородным. С увеличением однородности компактных образцов уменьшается интервал мартенситного превращения. Методом вакуумного твердофазного спекания при температуре $0,99T_{пл.}$ сплава удалось получить заготовки с закрытой пористостью, однако, в теле заготовки доля пор находится на уровне $\sim 6\%$ об., что обуславливает необходимость пластической деформации для повышения плотности и улучшения структуры.

Глава 4. Известно, что сплавы системы Ti-Ni-Hf с высокой концентрацией гафния (10 % ат. и более) плохо поддаются термомеханической обработки из-за низкого ресурса пластичности, что делает невозможным применение к ним промышленных схем термомеханической обработки с целью повышения уровня механических и функциональных свойств, что активно используется для бинарных сплавов никелида титана. В случае порошковых сплавов дополнительная необходимость в ТМО присутствует из-за наличия остаточной пористости в теле спеченной заготовки. Для того чтобы установить способность порошкового сплава TiNiHf к деформации и выбрать подходящие температурно-скоростные параметры процесса в данной главе методом одноосного сжатия было исследовано деформационное поведение сплава $Ti_{29,7}Ni_{50,3}Hf_{20}$ % ат. (далее без % ат.) в диапазоне температур 700 – 1000 °C и скоростей деформации 0,003 – 30 с⁻¹. На основе полученных результатов разработаны карты деформации, согласно которым даны рекомендации по выбору режимов термомеханической обработки.

Для исследования деформационного поведения была получена опытная партия порошка сплава $Ti_{29,7}Ni_{50,3}Hf_{20}$ при помощи гидридно-кальциевого синтеза по режиму, разработанному в главе 3 – температура синтеза 1200 °C, время выдержки 8 ч. На основе литературных данных состав сплава был скорректирован относительно модельного сплава, использованного в главе 3, в сторону большего содержания Ni и чуть меньшего содержания Hf. Согласно литературным данным данный состав является оптимальным с точки зрения уровня функциональных свойств. Спекание проводили при температуре 1300 °C ($0,99T_{пл.}$). Пористость заготовки после спекания и гомогенизационного отжига по данным металлографических исследований составляет 8 % об. В таблице 1 показано содержание основных компонентов и примесей в исходном порошке сплава $Ti_{29,7}Ni_{50,3}Hf_{20}$.

Таблица 1 – Содержание основных элементов и примесей в порошке исследуемого сплава (% мас.)

Ti	Ni	Hf	O	C	N	H	Ca
15,7 (27,2 % ат.)	35,6 (50,3 % ат.)	48,6 (22,5 % ат.)	0,090	0,045	0,012	0,0015*	0,15

* - после вакуумного отжига.

Испытание на одноосное сжатие было выполнено при температурах 700, 800, 900, 1000 °C и скоростях деформации 0,003, 0,03, 0,3, 3 и 30 с⁻¹. Типичные диаграммы

деформации в координатах напряжение (σ) – логарифмическая деформация (ϵ) представлены на рис. 6. На кривых деформации можно выделить три участка. На первом участке происходит упругая деформация, при этом напряжения резко нарастают при малом изменении степени деформации. В области упругопластического перехода наблюдается пик напряжений (σ_p), который может быть связан с началом процесса динамической рекристаллизации. Характер хода кривой $\sigma(\epsilon)$ на третьем участке зависит от скорости деформации. При скоростях деформации $\dot{\epsilon} = 0,003 - 0,3 \text{ с}^{-1}$ наблюдается установившаяся стадия течения металла, при которой величина напряжений практически не меняется с ростом деформации.

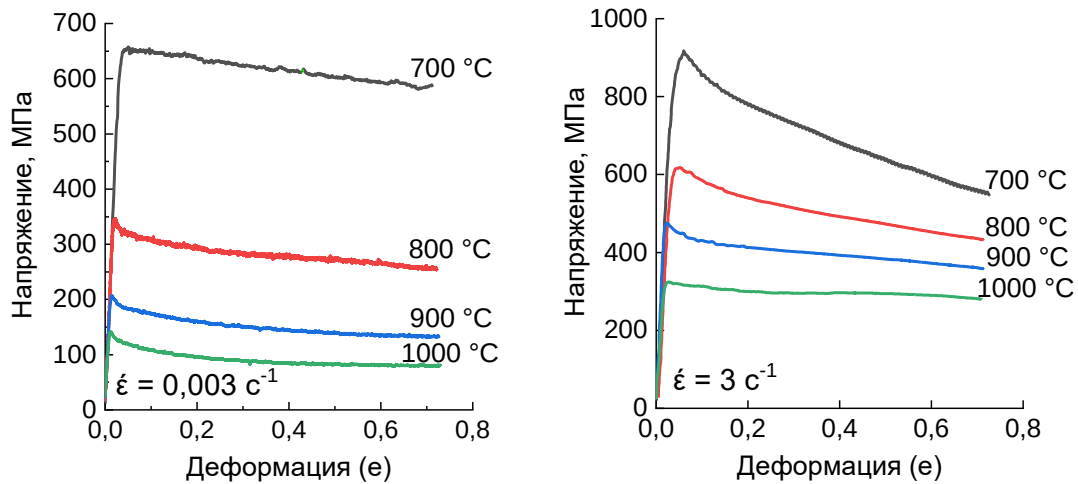


Рисунок 6 – Экспериментальные диаграммы деформации при различных температурно-скоростных параметрах

При увеличении скорости деформации до $\dot{\epsilon} = 3 - 30 \text{ с}^{-1}$ на третьем участке наблюдается заметное разупрочнение, что отражается в нисходящем ходе кривых $\sigma(\epsilon)$. Наибольшее разупрочнение с ростом деформации наблюдается при температуре деформации 700 °C и скорости деформации 3 и 30 с^{-1} . Эффект разупрочнения связан с явлением «деформационного нагрева», вследствие чего процессы разупрочнения преобладают над процессами упрочнения. За величину деформационного нагрева (ΔT) принимали разницу между максимальным значением температуры образца в момент испытания и заданной температурой нагрева под деформацию (рис. 7,а).

На рис. 7,а также показан характер изменения температуры в зависимости от накопленной в образце деформации. Можно выделить три основных типа изменения температуры образца при деформации: 1 - стационарное состояние, например, при 1000 °C и 0,003 с^{-1} ; 2 - изменение температуры с максимумом, кривая 800 °C и 3 с^{-1} ; 3 - монотонный рост температуры образца с ростом степени логарифмической деформации, кривая 700 °C и 3 с^{-1} . Характер изменения температуры образца во время деформации зависит от температуры и скорости деформации (рис. 7,б).

Нагрев при деформировании образца (ΔT) начинает быть явно выражен при скоростях деформации 0,3 с^{-1} и выше. Максимальную величину $\Delta T = 120 \text{ °C}$ наблюдали для скорости деформации 3 с^{-1} при температуре деформации 700 °C. Таким образом, с увеличением скорости деформации от $\dot{\epsilon} = 0,003 - 0,03 \text{ с}^{-1}$ до $\dot{\epsilon} = 0,3 - 30 \text{ с}^{-1}$ характер деформационного воздействия претерпевает условный переход от квазиизотермического про-

цесса в сторону квазиadiaбатического, что отражается на характере кривых $\sigma(\epsilon)$. Следовательно, эффект деформационного нагрева необходимо учитывать при построении карты деформаций.

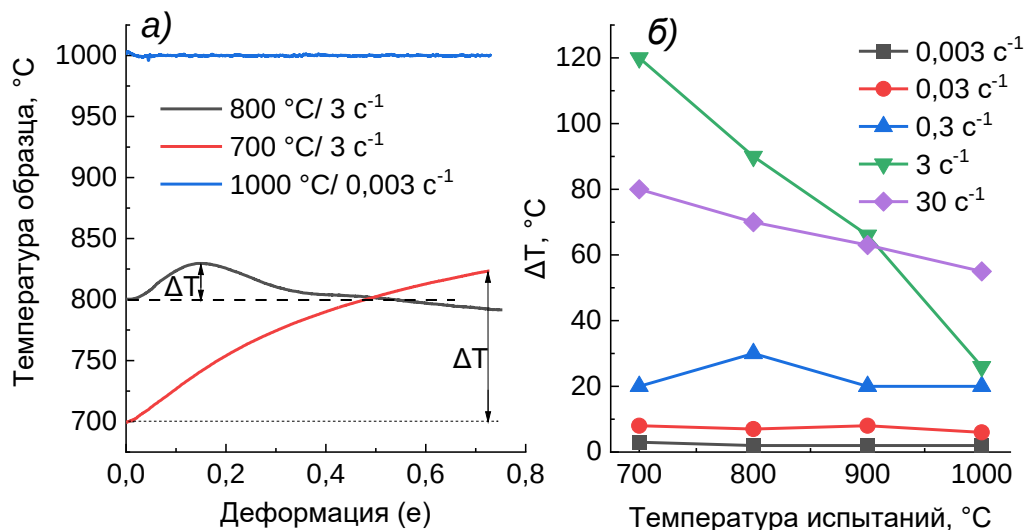


Рисунок 7 – Влияние накопленной деформации на разогрев образца при испытаниях (а) и зависимость величины эффекта деформационного нагрева (ΔT) от температуры испытаний при различной скорости деформирования (б)

В работе с учетом эффекта деформационного разогрева построены карты деформаций, пример которых представлен на рис. 8. Изоконтурные с нанесенными цифрами указывают на величину η -критерия, который отражает диссипацию энергии путем изменения структуры материала во время деформации. Следовательно, η -критерий в первом приближении отражает способность материала к пластической деформации. В свою очередь, характер распределения коэффициента диссипации энергии (η) при всех степенях логарифмической деформации очень схож. Область максимальных значений η -критерия находится в области высоких температур и низких скоростей деформации. В среднем скорость деформации и температура оказывают сопоставимое влияние на η -критерий, но по действию они разнонаправлены.

Голубые области на рис. 8 показывают зону значений ξ -критерия меньше 0 (критерий неустойчивости пластического течения). При использовании температурно-скоростных параметров из этой области возрастает вероятность разрушения деформируемого тела за счет локализации деформации, образование полос адиабатического сдвига, строчечности и др. дефектов. Соответственно, можно выделить область наиболее благоприятных температурно-скоростных параметров ТМО. Величина диссипации энергии (η -критерий) достигает наибольших значений и находится вне зоны неустойчивости пластического течения в диапазоне температур 850 – 1000 °C и скоростей деформации 0,003 – 0,05 c⁻¹, следовательно, данные температурно-скоростные параметры могут быть рекомендованы при выборе схем и режимов термомеханической обработки интерметаллида (Ti,Hf)Ni.

При $\epsilon = 0,6$ наблюдается самая большая область неустойчивости пластического течения из всего набора значений логарифмических деформаций. На данной карте нанесены

области температурно-скоростных параметров, в которых возможно применение некоторых промышленных схем термомеханической обработки (ТМО) в зависимости от скоростей деформации, реализующихся в той или иной схеме (рис. 8).

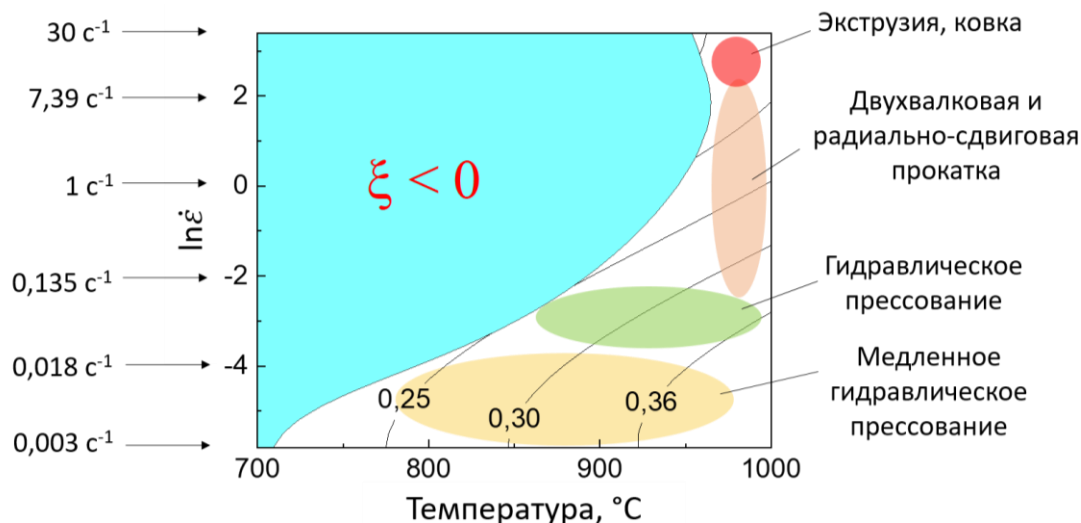


Рисунок 8 – Области применения некоторых промышленных схем деформации на примере карты деформации для $\epsilon = 0,6$

Таким образом, чем выше скорость деформации в той или иной схеме ТМО, тем уже температурная область, где применение данной схемы возможно. Наиболее узкий диапазон температур деформации занимает экструзия, далее идет деформация прокаткой, а в наиболее широком диапазоне скоростей и температур деформации можно осуществлять гидравлическое прессование. Все данные схемы необходимы для повышения плотности, измельчения зеренной структуры и улучшения механических и функциональных свойств исходной спеченной заготовки.

Глава 5. В данной главе исследовано влияние трех схем термомеханической обработки (экструзия, ротационная ковка, радиально-сдвиговая прокатка), которые были рекомендованы для трехкомпонентного сплава TiNiHf, на структуру, пористость (плотность), характеристики мартенситных превращений, механические и функциональные свойства порошкового сплава TiNi. В отличие от сплавов TiNiHf сплавы TiNi обладают хорошей способностью к горячей деформации, что позволило применить рекомендованные в главе 4 промышленные схемы ТМО на практике.

Порошки сплавов TiNi, состав которых представлен в табл. 2, были получены в опытно-промышленных условиях (масса порошка партии 1 – 2,3 кг, партии 2 – 11 кг). Фазовый состав порошков, определенный методом рентгеноструктурного анализа, следующий: партия 1 – 100 % об. В2-фазы; партия 2 – 80 % об. В2-фазы + 20 % об. R-мартенсита. Других примесных фаз обнаружено не было.

В структуре спеченных заготовок методом СЭМ обнаружены включения TiO_x , которые преимущественно образуются на границе раздела пора-матрица по аналогии с HfO_x в TiNiHf сплавах. Доля включений TiO_x мала (1-1,5 % об.) и стабильна от партии к партии.

В табл. 3 обобщены механические свойства и средний размер зерна порошкового сплава TiNi двух партий после спекания и пластической деформации. Заготовки, полученные из порошка партии 1, подвергали ротационной ковке и радиально-сдвиговой прокатке, а из партии 2 - экструзии.

Таблица 2 – Химический состав гидридно-кальциевых порошков сплава TiNi (% мас.)

Ni	Ti	Примеси (не более)							
		C	Co	Fe	Si	N	O	H	Сумма других примесей
ТУ 1-809-394-84									
53,5-56,5	Осн.	0,1	0,2	0,3	0,15	0,05	0,2	0,013	0,3
Партия 1									
55,5	Осн.	0,067	-	0,1	0,02	0,015	0,1	0,0028*	Са – 0,13
Партия 2									
55,4	Осн.	0,061	-	0,075	0,02	0,025	0,074	0,0031*	Са – 0,11

* - после вакуумного отжига 800 °С, 30 мин ($P = 10^{-3}$ Па)

Все виды и режимы термомеханической обработки приводят к развитию динамической рекристаллизации. В результате средний размер зерна уменьшается после любых режимов и схем ТМО относительно исходного спеченного состояния. На примере ротационнойковки показано, что снижение температуры деформации от 1000 до 600 °С приводит к уменьшению среднего размера зерна от 71 до 6 мкм, вместе с чем растет относительное удлинение (δ) с 5,4 до 17,8 %. Однако предел прочности и условный предел текучести падают до значений, сопоставимых со спеченным состоянием. Показано, что наилучший комплекс механических свойств и пластичности удастся получать методом РК, РСП и ЭК при температуре 900 °С. При этом независимо от схемы и степени деформации формируется структура с практически одинаковым размером (~32-38 мкм) зерна (образцы РСП900, РК900, ЭК900). В свою очередь, структура с размером зерна 32-38 мкм обеспечивает комплекс механических свойств, удовлетворяющий ТУ 1-809-215-85 на литой деформированный сплав никелида титана марки ТН-1.

Таблица 3 – Механические свойства и размер зерна порошкового никелида титана после спекания и ТМО

Вид сплава TiNi	Температура деформации, °С	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	E, ГПа	Микро твердость, HV	Размер зерна (d_{cp}), мкм
Литой деформированный ТУ 1-809-215-85	-	539	294	≥ 10	-	> 140	-
Порошковый, спеченный Партия 1 (РК и РСП) Партия 2 (ЭК)	-	980	480	3,6	45	420±15	92±7
	-	1078	422	4,1	57	399±4	150±5
Порошковый, ротационная ковка (РК)	1000 °С, $e = 0,6$	1120	890	5,4	62	391±5	71±7
	900 °С, $e = 0,6$	1390	600	14,5	53	398±5	38±4
	600 °С, $e = 0,6$	820	480	17,8	69	295±4	4±1
Порошковый, радиально-сдвиговая прокатка (РСП)	1000 °С, $e = 0,1$	-	-	-	-	365±6	92±3
	1000 °С, $e = 0,3$	-	-	-	-	386±10	98±3
	1000 °С, $e = 0,6$	-	-	-	-	400±8	72±4
	1000 °С, $e = 0,8$	1140	820	5,1	77	384±8	64±2
	900 °С, $e = 1,4$	1160	810	11,3	89	419±7	34±2
Порошковый, экструзия (ЭК)	900 °С, $e = 0,8$	1250	780	13,1	68	419±10	32±2

Все виды ТМО приводят к повышению плотности сплава (рис. 9). Исключение составляет радиально-сдвиговая прокатка, которая при температуре деформации 1000 °С

при повышении степени логарифмической деформации от $\epsilon = 0,3$ до $0,8$ повышает пористость деформированной заготовки за счёт разрыхления в центральной части прутка. При одновременном снижении температуры РСП до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ и увеличении степени деформации до $\epsilon = 1,4$ удается повысить плотность до $99,3\%$ от теоретической. Повышение плотности и измельчение зеренной структуры при ТМО приводит к росту предела текучести и прочности порошкового сплава TiNi относительно спеченного состояния. Наилучший комплекс механических свойств демонстрируют образцы после экструзии, ротационнойковки и радиально-сдвиговой прокатки при температуре $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ТМО приводит к изменению фазового состава порошкового сплава TiNi, однако, B2-фаза всегда доминирует в структуре. Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что сплав после радиально-сдвиговой прокатки в структуре имеет в основном B2-фазу. При температуре РСП $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ и степени деформации до $\epsilon = 0,8$ достоверно идентифицируется мартенситная R-фаза, количество которой не превышает 10% об. С увеличением степени деформации до $\epsilon = 1,4$ при температуре $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ в структуре сохраняется фазовое состояние B2 + R.

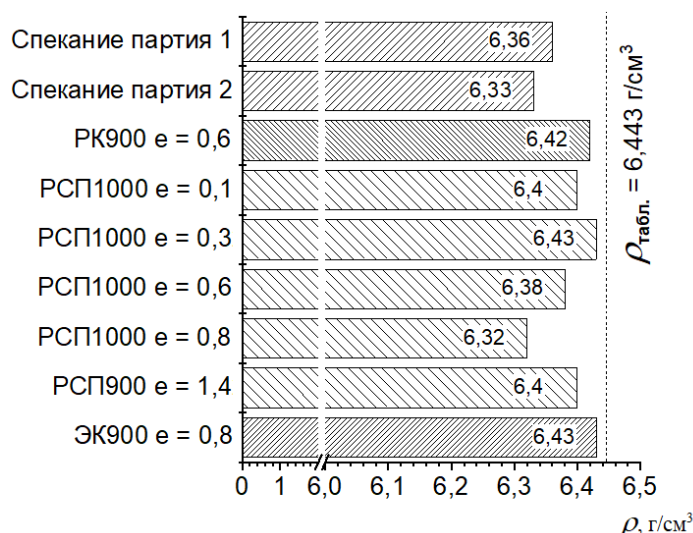


Рисунок 9 – Плотность (ρ) заготовок порошкового сплава TiNi после спекания и ТМО

После РК при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ структура характеризуется наличием только B2-фазы. Понижение температуры РК до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к появлению R-мартенсита. После РК при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в структуре сплава обнаруживается фаза Ti_2Ni_3 , появление которой может быть обусловлено тем, что температура деформации соответствует температуре изотермического распада B2-фазы на B2-фазу и Ti_2Ni_3 .

Экструдированию подвергали спеченную заготовку, изготовленную из порошка партии 2. В спеченном состоянии помимо B2-аустенита обнаруживается R фаза, что, вероятно, вызвано выделением фазы Ti_3Ni_4 при охлаждении заготовки после спекания, которая обнаружена в структуре сплава. Заготовка под экструзию наиболее массивная из всех исследуемых ($\sim 4\text{ кг}$), следовательно, скорость охлаждения будет ниже, чем у заготовок под РК и РСП ($\sim 1\text{ кг}$), что может способствовать выделению метастабильной фазы Ti_3Ni_4 . После экструзии рефлексy кристаллической решетки R-мартенсита не наблюдаются, что может косвенным образом свидетельствовать о понижении температур МП. Это, скорее всего, вызвано отсутствием фазы Ti_3Ni_4 из-за повышенной скорости охлаждения.

ния на воздухе после экструдирования, о чем говорят СЭМ-исследование структуры после спекания и экструзии. Таким образом, термомеханическая обработка порошкового никелида титана приводит к некоторому изменению фазового состава сплава в основном за счёт изменения соотношения высокотемпературной и мартенситной фаз.

Методом внутреннего трения (ВТ) исследованы характеристики мартенситных превращений до и после ТМО порошкового TiNi. На основе результатов ВТ определены температуры МП. Результаты представлены в табл. 4. Термомеханическое воздействие приводит к изменению температур МП, однако, какие-либо закономерности не обнаруживаются.

Таблица 4 – Температуры МП, определенные по ТЗВТ

		$M_n, ^\circ\text{C}$	$M_k, ^\circ\text{C}$	$A_n, ^\circ\text{C}$	$A_k, ^\circ\text{C}$	$A_n - A_k, ^\circ\text{C}$	$M_n - M_k, ^\circ\text{C}$	$ A_k - M_n , ^\circ\text{C}$
Порошок партии 1	Спекание	40	-56	-62	33	95	96	7
	РСП900	25	-16	-9	37	46	41	12
	РК600	28	-17	9	50	41	45	22
	РК900	42	-27	10	57	47	69	15
Порошок партии 2	Спекание	-2	-97	-41	26	67	95	28
	ЭК900	-12	-84	-68	2	70	72	14

На рис. 10 представлены спектры ВТ образца после спекания (партия 1) и ротационнойковки при 900 °С. В образце после спекания (партия 1) на температурной зависимости внутреннего трения (ТЗВТ – Q^{-1}) наблюдается два асимметричных широких пика, которые можно разделить на 5 парциальных пиков, 4 из которых соответствуют минимумам на кривой резонансной частоты (f^2) и связаны с развитием МП («мартенситные пики»), а последний – широкий пик связан с двойниковой структурой мартенсита и имеет релаксационный характер (рис. 10,а). Его присутствие также наблюдается в литых сплавах. Исследование ТЗВТ образцов после ТМО показало, что все схемы пластической деформации, за исключением экструзии, приводят к сужению интервала мартенситного превращения, и на температурной зависимости ВТ наблюдается один асимметричный пик, связанный с МП и один широкий «релаксационный пик», как показано на примере ротационнойковки (рис. 10,б). В свою очередь асимметричный пик является совокупностью двух «мартенситных пиков», а «релаксационный пик» дифференцирован. Вид спектра ВТ после ротационнойковки типичен для литых сплавов никелида титана.

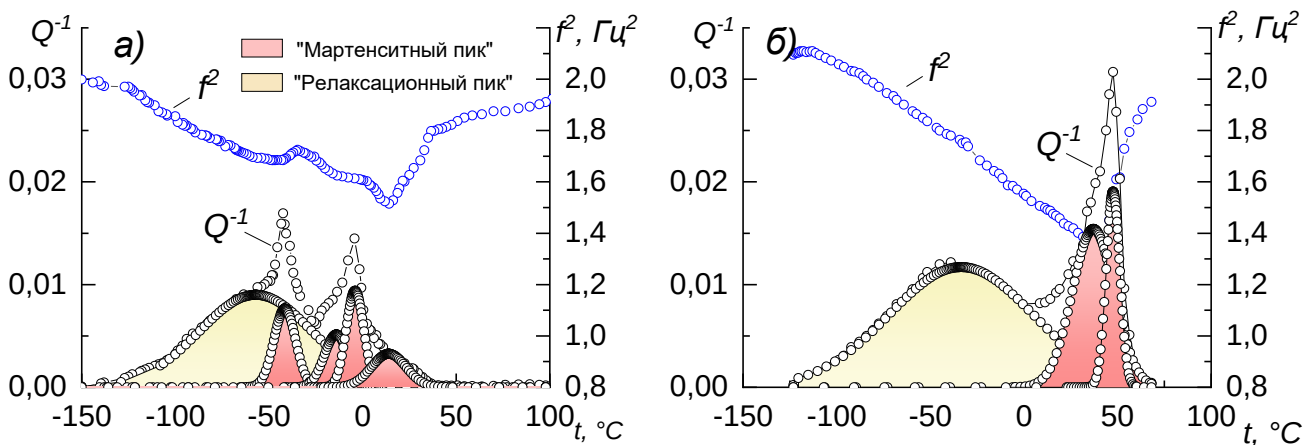


Рисунок 10 – Температурные зависимости внутреннего трения при нагреве образцов после спекания (а) и ротационнойковки при 900 °С (б)

Ширина пика ВТ (совокупная ширина «мартенситных пиков» (рис. 10,а), обусловленного протеканием мартенситного превращения, коррелирует с интегральной шириной пика интенсивности линии (101) В2-фазы (S) (рис. 11) дифракционного спектра (излучение CoK_α), которая, в свою очередь, зависит от химической однородности сплава. Чем больше S (выше химическая неоднородность), тем шире интервал обратного мартенситного превращения ($\Delta A = A_K - A_H$) и наоборот. Наиболее широким интервалом МП обладает образец после спекания (партия 1), а наиболее узким - образцы после ротационнойковки при 600 и 900 °С и радиально-сдвиговой прокатки 900 °С. Таким образом, наличие четырех пиков ВТ, соответствующих отдельным МП, обусловлена химической неоднородностью спеченной заготовки. Это приводит к мнимому уширению интервала МП, как это наблюдалось в главе 3 в сплаве TiNiHf.

При помощи энергодисперсионного анализа определили химический состав матрицы сплава в различных полях зрения. Показано, что разброс концентрации Ni ($\Delta C = C_{\text{Ni max}} - C_{\text{Ni min}}$) в матрице сплава после спекания (партия 1) составляет 1,6 % ат., а для образцов после РК и РСП при температуре 900 °С – 0,8 и 0,6 % ат. соответственно. По мере уменьшения химической неоднородности (ΔC) и интегральной ширины (S) уменьшается ширина интервала МП (ΔA). Следовательно, ротационнаяковка и радиально-сдвиговая прокатка приводят к гомогенизации сплава, что демонстрирует зависимость $\Delta A(S)$. Однако экструзия не приводит к сужению интервала МП, что можно объяснить высокой скоростью деформации, в результате чего не происходит перераспределения элементов.

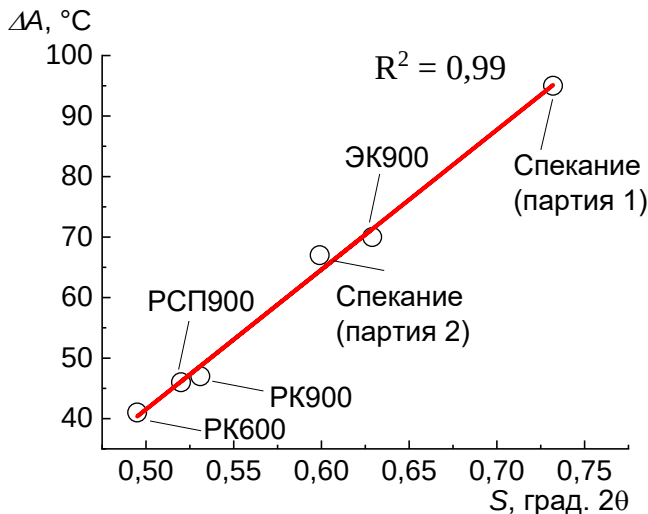


Рисунок 11 – Влияние интегральной ширины (S) линии (101) высокотемпературной В2-фазы на величину температурного интервала (ΔA)

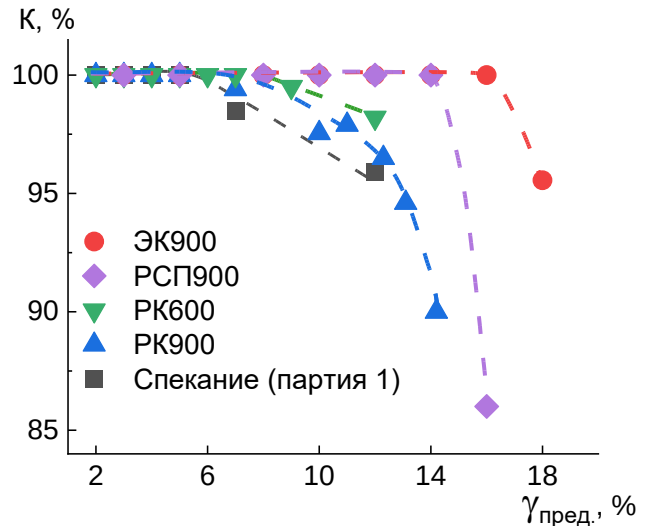


Рисунок 12 – Зависимость коэффициента формовосстановления (K) от предварительной степени деформации ($\gamma_{\text{пред.}}$)

Проведены исследования функциональных свойств при деформации образцов по схеме кручение. Максимальная величина сверхупругости (СУ) при задающей деформации в В2-области составила для образцов после спекания (партия 1), РК600 и РК900 –

12 %, а для ЭК900 и РСП900 – 14 %. Следовательно, только экструзия и радиально-сдвиговая прокатка при температуре 900 °С повышают величину СУ относительно спеченного состояния.

Наибольшую величину (ОЭПФ) до ~ 5 – 7 % в сочетании с узким интервалом формовосстановления (40-50 °С) демонстрируют образцы после радиально-сдвиговой прокатки и ротационнойковки соответственно. На рис. 12 представлены зависимости величины коэффициента формовосстановления (К) от предварительной деформации образцов в двухфазной области (В2 + мартенсит). Максимальной величиной критической деформации 14 и 16 % (СУ+ОЭПФ) обладают образцы РСП900 и ЭК900, что, вероятно, связано с их наибольшей величиной предела текучести В2-фазы среди остальных образцов (см. табл. 2).

Полученные данные позволяют выбрать оптимальную технологию термомеханической обработки из использованных в работе для обеспечения максимального уровня функциональных свойств в зависимости от основного критерия функциональности. Если от конструктивного элемента требуется сверхупругость, то, в зависимости от уровня деформационного воздействия при эксплуатации, необходимо использовать технологии радиально-сдвиговой прокатки или экструзии, которые в свою очередь обеспечивают максимально высокие значения критической деформации в В2-состоянии. Если требуется односторонний эффект памяти формы, то оптимальной технологией является ротационнаяковка и радиально-сдвиговая прокатка, так как в совокупности с высокими функциональными свойствами, образцы, полученные по данным технологиям ТМО, обладают сравнительно узким интервалом формовосстановления.

Таким образом, любая схема ТМО, из использованных в работе, при температурах 900 °С приводит к повышению прочности, пластичности и повышению функциональных свойств порошкового никелида титана относительно исходного спеченного состояния. Ротационнаяковка и радиально-сдвиговая прокатка приводят к гомогенизации сплава, за счет чего уменьшается ширина температурного интервала мартенситного превращения.

Выводы по работе

1. В результате проведенных исследований предложена опытная технология получения полуфабрикатов сплавов в виде прутков на основе интерметаллида TiNi с высоким уровнем функциональных и механических свойств, включающая следующие технологические этапы: гидридно-кальциевый синтез порошка; прессование и вакуумное спекание порошка; ТМО спеченной заготовки при температуре 900 °С методами ротационнойковки, радиально-сдвиговой прокатки и экструзии.

2. Показано, что ТМО порошкового бинарного никелида титана при температуре 900 °С повышает плотность, механические и функциональные свойства относительно спеченного состояния. Все схемы ТМО, использованные в работе, при температуре деформации 900 °С формируют структуру со средним размером зерна 32-38 мкм, что обеспечивает лучшее сочетание прочностных свойств ($\sigma_{0,2}$ = 600 – 810 МПа, σ_b = 1160 – 1390 МПа) и пластичности (δ = 11,3 – 14,5 %), которые, в свою очередь, удовлетворяют ТУ 1-809-215-85 на деформированный литой сплав ТН-1.

3. Установлено, что использование радиально-сдвиговой прокатки и экструзии в качестве схем ТМО позволяет получать заготовки бинарного порошкового TiNi с высоким уровнем сверхупругости (14 %). В свою очередь только радиально-сдвиговая прокатка и ротационная ковка обеспечивают высокий уровень обратимой деформации при одностороннем эффекте памяти формы (~ 5 – 7 %) в сочетании с узким интервалом формовосстановления (40 – 50 °C).

4. Впервые экспериментально установлено, что методом гидридно-кальциевого синтеза удастся получать порошок интерметаллида (Ti,Hf)Ni с гомогенным фазовым составом, а также компактные заготовки из него методом прессования и вакуумного спекания. В свою очередь, процесс синтеза (Ti,Hf)Ni более сложный, чем для TiNi, и контролируется гетеродиффузией восстановленных металлов (титана и гафния) в твердой фазе через межчастичные контакты и диффузией никеля из жидкого кальция в твердую фазу (титан и гафний) через поверхность восстановленных металлов с образованием сначала промежуточных соединений TiNi, TiNi₃ и HfNi, Hf₂Ni, Hf₇Ni₁₀, а затем требуемого соединения (Ti,Hf)Ni.

5. Установлено, что после вакуумного спекания распределение компонентов в матрице сплавов как на основе бинарного TiNi, так и тройного интерметаллида (Ti,Hf)Ni неоднородное, что приводит к уширению температурных интервалов мартенситного превращения до ~ 100 – 120 °C. Повысить однородность можно путем гомогенизационного отжига или использованием таких схем пластической деформации как ротационная ковка и радиально-сдвиговая прокатка. Повышение однородности распределения элементов в матрице приводит к сужению температурных интервалов мартенситного превращения до 40 – 60 °C и обеспечивает относительно узкий интервал формовосстановления при одностороннем эффекте памяти формы.

6. В работе экспериментально исследовано деформационное поведение порошкового сплава Ti_{29,7}Ni_{50,3}Hf₂₀ % ат. в условиях горячей деформации методом одноосного сжатия. Впервые построены карты деформации для сплава Ti_{29,7}Ni_{50,3}Hf₂₀. Установлены области температурно-скоростных параметров деформации неустойчивости пластического течения, в которых наиболее вероятно разрушение материала. Для сплава Ti_{29,7}Ni_{50,3}Hf₂₀ показано, что наиболее благоприятными параметрами ТМО являются температура деформации 850 – 1000 °C и скорость деформации 0,003 – 0,05 с⁻¹, следовательно, данные температурно-скоростные параметры могут быть рекомендованы при выборе схем и режимов термомеханической обработки сплавов на основе интерметаллида (Ti,Hf)Ni.

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях.

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Касимцев А.В., Маркова Г.В., Шуйцев А.В., Свиридова Т.А., Володько С.С. Изменение структуры и свойств порошкового гидридно-кальциевого никелида титана при ротационной ковке // Технология лёгких сплавов. 2016. № 3. С. 44-52.

2. Маркова Г.В., Касимцев А.В., Володько С.С., Бубненко Б.Б. Влияние поперечно-винтовой прокатки на структуру и свойства порошкового сплава TiNi. Часть 1 // Цветные металлы. 2018. № 11. С. 75-82.

3. Маркова Г.В., Касимцев А.В., Володько С.С., Алимов И.А. Влияние поперечно-винтовой прокатки на структуру и свойства порошкового сплава TiNi. Часть 2 // Цветные металлы. 2018. № 12. С. 75-81.

4. Касимцев А.В., Володько С.С., Юдин С.Н., Свиридова Т.А., Чеверикин В.В. Гидридно-кальциевый синтез порошков сплавов на основе системы Ti-Ni-Hf // Неорганические материалы. 2019. Т. 55. № 5. С. 486-495.

5. Маркова Г.В. Касимцев А.В., Володько С.С., Юдин С.Н. Алимов И.А. Гончаров С.С., Свиридова Т.А. Влияние экструзии порошкового сплава TiNi на его структуру и свойства // Технология лёгких сплавов. 2019. № 3. С. 34-42.

6. Володько С.С., Юдин С.Н., Чеверикин В.В., Касимцев А.В., Маркова Г.В., Свиридова Т.А., Карпов Б.В., Гончаров С.С., Алимов И.А. Структура и свойства порошкового сплава $Ti_{28}Ni_{50}Hf_{22}$ // Перспективные материалы. 2020. № 1. С. 33-42.

7. Касимцев А.В., Маркова Г.В., Володько С.С., Юдин С.Н., Карпов Б.В., Алимов И.А. Порошковые никелиды титана: технология и свойства // Металлы. 2020. № 6. С. 31-40.

8. Володько С.С., Коротицкий А.В., Маркова Г.В., Касимцев А.В. Деформационное поведение порошкового сплава $Ti_{29,7}Ni_{50,3}Hf_{20}$ в условиях высокотемпературного одноосного сжатия // Цветные металлы. 2021. № 9. С. 80-89.

Другие публикации:

1. Shuitcev A., Markova G., Kasimtcev A., Volod`ko S. The influence of deformation on the structure and properties of TiNi sintered powder // Materials Today: Proceedings. 2017. Vol. 4. P. 4685-4689.

2. Способ получения заготовок сплавов TiHfNi: пат. 2705487 Рос. Федерация: В22F 3/16 (2006.01), В22F 9/18 (2006.01), С22С 14/00 (2006.01), С22С 19/03 (2006.01) / Касимцев А.В., Юдин С.Н., Володько С.С., Алимов И.А.; заявитель и патентообладатель ООО «Метсинтез»; заявл.28.05.2019; опубл. 07.11.2019, Бюл. № 31. – 11 с.