

Министерство образования и науки РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тульский государственный университет»

На правах рукописи



ВОЛОДЬКО СЕРГЕЙ СЕРГЕЕВИЧ

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

Специальность 2.6.5 – «Порошковая металлургия
и композиционные материалы»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук Касимцев А.В.

Москва – 2022

Содержание

Введение	4
Глава 1. Свойства и технологические особенности получения интерметаллида TiNi	10
1.1 Функциональные и механические свойства TiNi	10
1.2. Технологические особенности, влияющие на функциональные свойства TiNi	18
1.3. Порошковая металлургия сплавов на основе TiNi	22
Глава 2. Материалы и методики исследований	28
2.1 Технология гидридно-кальциевого синтеза и консолидация порошка....	28
2.2 Исследование структуры и химического состава.....	29
2.3 Исследование функциональных свойств.....	32
2.4 Термомеханическая обработка и исследование механических свойств ...	34
Глава 3. Синтез и консолидация интерметаллида (Ti,Hf)Ni	36
3.1 Гидридно-кальциевый синтез интерметаллида (Ti,Hf)Ni.....	36
3.2 Формирование структуры при консолидации интерметаллида (Ti,Hf)Ni	47
Глава 4. Исследование деформационного поведения сплава на основе интерметаллида (Ti,Hf)Ni.....	58
4.1 Характеристика исследуемого материала	59
4.2 Характеристика диаграмм деформации.....	61
4.3 Учет трения и эффекта деформационного нагрева для кривых течения ..	63
4.5 Построение карты деформации	65

Глава 5. Влияние ТМО на структуру и свойства бинарного интерметаллида TiNi	74
5.1 Влияние ТМО на структуру, механические свойства и плотность	75
5.2 Влияние ТМО на характеристики мартенситных превращений и функциональные свойства	84
Выводы.....	97
Список литературы	99

Введение

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 °C и выше, что достигается легированием TiNi такими элементами, как: Pd, Pt, Au, Zr, Hf [1, 2]. 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 [3, 4]. 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 [5 – 10]. 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. При этом 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, 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 индукционные плавки. Как и другие методы, литейные 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 альтернативных методов 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°C удается получать порошки интерметаллида TiNi с фазовым составом $\text{B2} + \text{B19}'$ [11]. В работе Шуйцева А.В. исследован процесс консолидации и свойства порошкового TiNi в компактном состоянии, полученным спеканием гидридно-кальциевых порошков [12]. 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 рекомендации 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 $(\text{Ti,Hf})\text{Ni}$;
- 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 $\text{Ti}_{29,7}\text{Ni}_{50,3}\text{Hf}_{20}$ % ат, где наименее вероятно образование различных дефектов структуры.

Практическая значимость:

1) показано, что в зависимости от схемы и режимов ТМО возможно получать порошковый бинарный TiNi как с наибольшей величиной сверхупругости, так с наибольшей величиной одностороннего эффекта памяти формы в сочетании с узким интервалом формовосстановления. Показано, что структура с размером зерна менее 40 мкм формирует уровень механических свойств порошкового TiNi , удовлетворяющих требованиям ТУ 1-809-215-85 на литой горячедеформированный сплав ТН1;

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 $Ti_{29,7}Ni_{50,3}Hf_{20}$ % 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 нанотехно-логии» IV междунар. конф. (г. Тула, 18-21 сентября 2017); «Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности» (Беларусь, г. Могилев, 25-26 октября 2018 г.); «Синтез и консолидация порошковых материалов» (г. Черноголовка, 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. Черноголовка, 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).

Глава 1. Свойства и технологические особенности получения интерметаллида TiNi

1.1 Функциональные и механические свойства TiNi

Сплавы на основе интерметаллида TiNi (никелид титана или нитинол) привлекательны своими функциональными свойствами такими как: эффект памяти формы (ЭПФ), сверхупругость (СУ) и демпфирующая способность (ДУ). Возможность аккумулировать большие деформации, а затем их восстанавливать наряду с возможностью гасить колебания различной природы, а также высокие механические свойства и отличная коррозионная стойкость делают сплавы TiNi подходящими для использования их в гражданской и военной сфере в качестве управляющих элементов, приводов, виброгасителей, соединительных муфт и т.д.

Функциональные свойства никелида титана обусловлены реализацией мартенситного превращения (МП) термоупругого типа, при котором происходит бездиффузионное смещение атомов относительно друг друга практически без потери когерентности исходной и конечной фаз во всем цикле превращения. Одной из основных характеристик МП являются температуры начала и конца прямого (при охлаждении) и обратного (при нагреве) превращения. Наиболее распространенный способ определения температур МП – дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Начало и конец тепловых эффектов, связанных с протеканием термоупругого МП, регистрируемых при охлаждении и нагреве, позволяет определить характеристические точки начала (M_n , A_n) и конца (M_k , A_k) мартенситных переходов (рисунок 1.1).

Однако ДСК не единственный метод оценки температур МП. Существуют методы, основанные на измерение электросопротивления [13], объемного эффекта (дилатация) [14], а также более «тонкие» методы, например, нейтронография [15], рентгенография [16] и внутреннее трение [17, 18]. На температуры МП оказывают влияние напряжения 1-го рода. Температуры МП, определенные в состоянии без приложения внешней нагрузки, не всегда интересны с практической точки зрения,

так как никелид титана при работе, в основном, испытывает сопротивление контр-тела, например, если работает в качестве привода. Поэтому зачастую строят зависимость температур МП от прилагаемого напряжения. Как правило, влияние внешних напряжений на температуры МП оценивается приблизительно как 6 - 10 МПа/°С (рост температур МП при внешней нагрузке) [19, 20].

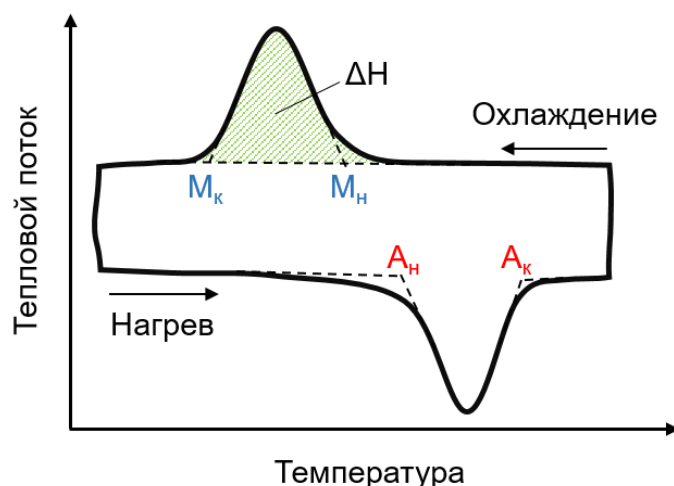


Рисунок 1.1 – Тепловые эффекты, регистрируемые при термоупругом мартенситном превращении на дифференциальном сканирующем калориметре

Функциональные свойства, которые демонстрируют сплавы TiNi, зависят от фазового состояния, в котором находится образец при испытании (эксплуатации). Деформация, осуществляемая ниже температуры конца прямого МП (M_K) то есть полностью в мартенситном состоянии, приводит к переориентации кристаллов мартенсита в направлении благоприятно ориентированных прилагаемой нагрузке, что схематично показано на рисунке 1.2,а. Процесс переориентации мартенсита приводит к макроскопическому изменению формы. Такое состояние сохраняется в материале после снятия нагрузки. Дальнейший нагрев сплава с памятью формы (СПФ) до температуры выше температуры конца обратного МП (A_K), то есть в область высокотемпературной фазы, приводит к восстановлению исходной формы образца, которую он имел до деформации. Данный процесс называется односторонним эффектом памяти формы (рисунок 1.2,а). При реализации одностороннего ЭПФ последующие охлаждение ниже M_K приводит к образованию мартенсита, как правило, без каких-либо изменений формы образца.

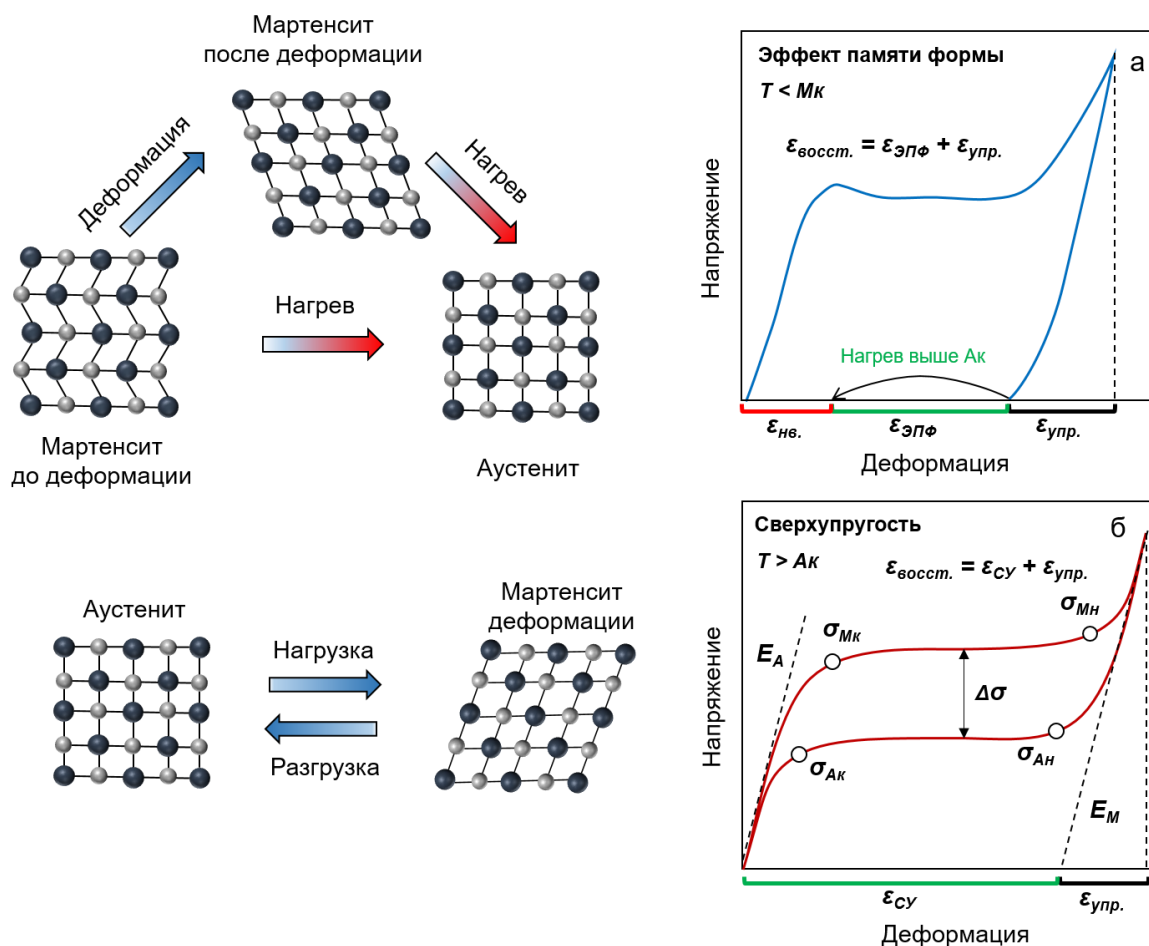


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение эффекта памяти формы (ЭПФ) и суперупругости (СУ)

Деформация при ЭПФ может быть восстановлена не полностью. Это может происходить, если напряжения при деформации в мартенситной фазе (стадия наведения деформации образцу) были достаточно высокими, чтобы инициировать дислокационное скольжение (выше предела текучести мартенсита). В этом случае будет присутствовать так называемая невосстановленная деформация – $\epsilon_{\text{нв.}}$ (рисунок 1.2,а). Полная обратимая деформация состоит из упругой деформации ($\epsilon_{\text{упр.}}$) и той, которая восстановлена при обратном МП ($\epsilon_{\text{эпф.}}$).

В отличие от одностороннего эффекта памяти формы, когда материал «запоминает» только ту форму, которое ему придали в высокотемпературном (аустенитном) состоянии, возможно, что сплав «помнит» форму высокотемпературной и низкотемпературной фаз. Такой эффект называется двухсторонним эффектом памяти формы или обратимым эффектом памяти формы, при этом материал сам способен деформироваться под действием температуры без приложения каких-либо

внешних напряжений. Такое поведение материала объясняется гетерогенным зарождением мартенситных кристаллов на дефектах, таких как дислокации или их скопления, которые не исчезают при обратном мартенситном превращении и наследуются высокотемпературной фазой. При последующем охлаждении мартенситные кристаллы образуются таким же образом, которым они были расположены до нагрева выше A_c . Тем самым материал может менять свою форму как при прямом, так и при обратном МП. Для того, чтобы наблюдать двухсторонний эффект памяти формы необходима «тренировка» образца. Для этого надо накопить дефекты кристаллической структуры путем термоциклирования через интервалы превращений под воздействием постоянной внешней нагрузки [21]. Явления возврата и рекристаллизации приведут к аннигиляции дислокационной структуры, и двухсторонний ЭПФ не будет обнаружен до повторной термоциклической обработки. Величина двухстороннего ЭПФ (величина развиваемой образцом деформации при нагреве/охлаждении) зависит от множества факторов, но в основном от наличия или отсутствия внешних напряжений, и составляет, как правило, около 2-6 % [21 – 24].

СПФ обладают еще одним уникальным свойством. Прикладываемая внешняя нагрузка при температурах слегка выше A_c приводит к образованию так называемого мартенсита деформации за счет чего происходит аккумуляция деформации образцом, которая возвращается при разгрузке аналогично обычной упругой («гуковской») деформации в конструкционных материалах, однако, превосходит ее по величине на порядок. Данное явление носит название сверхупругость (СУ) (также называемое в литературе сверхэластичностью), что изображено на рисунке 1.2,б. После упругой деформации высокотемпературной фазы, при определенном уровне напряжений (σ_{Mn}), начинается образование мартенсита деформации и заканчивается при напряжении - σ_{Mk} , затем следует упругая деформация мартенситной фазы. При снятии нагрузки образец испытывает обратное мартенситное превращение и восстанавливает форму. Вся деформация, восстанавливаемая при снятии нагрузки, обозначается как ε_{cs} (рисунок 1.2,б), а гистерезис напряжения, обозначаемый на графике как $\Delta\sigma$ (рисунок 1.2,б), отражает разницу критических напряжений для

прямого и обратного превращения. Модуль Юнга аустенита и мартенсита (рисунок 1.2,б) обозначаются как E^A и E^M соответственно.

Таким образом, СПФ обладают СУ благодаря образованию мартенсита деформации. Для объяснения зависимости напряжение-температура мартенситного превращения лучше всего подходит уравнение Клайперона-Клаузиуса:

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{\Delta S}{\varepsilon} = \frac{\Delta H}{\varepsilon T_0}, \quad (1.1)$$

где σ – одноосное напряжение; ε – деформация превращения; ΔS – энтропия превращения; ΔH – энтальпия превращения и T_0 – равновесная температура превращения.

Согласно [25] равновесная температура мартенситного превращения приблизительно может быть определена из следующего уравнения:

$$T_0 = \frac{M_n + A_k}{2}. \quad (1.2)$$

Энтальпию превращения (ΔH) можно определить как площадь под кривой нагрева и охлаждения, полученных на дифференциальном сканирующем калориметре (рисунок 1.1).

Энтропия превращения может быть посчитана как:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_0}. \quad (1.3)$$

Таким образом, из уравнения (1.1) видно, что при приложении нагрузки температуры МП должны сместиться в область более высоких температур, и стабильной конфигурацией при определенном уровне напряжений будет мартенсит, что мы можем наблюдать в действительности [26, 27].

К функциональным свойствам никелида титана также относят демпфирующую способность. Гашение колебания различной частоты, амплитуды и природы происходит на границах двойников, на границах различных вариантов мартенсита, а также на границе высокотемпературной (аустенита) фазы и мартенсита [28]. Считается, что максимальное демпфирование в сплавах TiNi наблюдается при равном соотношении мартенсита и высокотемпературной фазы [29].

Уровень функциональных свойств никелида титана во многом определяется технологией изготовления. Основным методом получения полуфабрикатов никелида титана является плавление компонентов и их кристаллизация с получения слитка и дальнейшая его термомеханическая обработка (ТМО) выше температуры рекристаллизации для исправления литой дендритной структуры с получением зеренной структуры.

Как правило, наиболее предпочтительные композиции, с точки зрения их практического применения, лежат в диапазоне концентраций 50...51 % ат. Ni (ост. Ti). Высокое содержание титана в сплаве создает необходимость использования защитной атмосферы при плавке. Вследствие чего, широкое распространение получили вакуумно-дуговая (ВДП) и вакуумно-индукционная (ВДИ) технологии плавок. В СССР и России работы по исследованию и разработке технологии получения никелида титана проводились в ОАО «ВИЛС», ИМЕТ РАН, ВИАМ, МАИ (МАТИ). В результате в 80-х годах ОАО «ВИЛС» были разработаны ТУ 1-809-394-84 на литой слиток сплава TiNi (таблица 1.1) и ТУ 1-809-275-85 «Прутки прессованные из сплавов ТН-1», ТУ 1-809-253-80 «Прутки горячекатаные из сплава ТН-1», ТУ 1-809-102-80 «Проволока из сплава ТН-1», ТУ 1-809-393-82 «Трубы горячекатаные из сплава ТН-1» (таблица 1.2) и др., в соответствии с которыми в течение продолжительного периода осуществлялся контроль качества продукции из никелида титана.

**Таблица 1.1 – Химический состав сплава TiNi стандартизированный
ТУ 1-809-394-84 (% мас.)**

Ni	Примеси (не более)								Сумма других примесей, не более
	Ti	C	Co	Fe	Si	N	O	H	
53,5-56,5	Осн.	0,1	0,2	0,3	0,15	0,05	0,2	0,013	0,3

**Таблица 1.2 – Механические свойства сплава TiNi регламентированные
различными ТУ**

	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
ТУ 1-809-275-85	539,4	294,2	≥ 10
ТУ 1-809-253-80	588	294	> 10
ТУ 1-809-102-80	490	-	> 10
ТУ 1-809-393-82	40	15	> 12

Произведенные по технологии литье + ТМО полуфабрикаты и изделия из TiNi обладают высоким комплексом функциональных и механических свойств [21, 30, 3]. Величина обратимой деформации в бинарных сплавах никелида титана при ЭПФ, СУ или их комбинации может достигать 6 - 10 % в зависимости от схемы и температуры испытаний, а также от структурного состояния [21, 30]. Величина условного предела текучести и предела прочности может достигать 600 и 1000 МПа соответственно при относительном удлинении более 10 % [3]. Благодаря хорошей способности к обработке давлением сплавы TiNi, как правило, поставляются в виде полуфабрикатов различного сортамента. В настоящее время получением никелида титана в виде пластин, листов, прутков, проволок, слитков и др. в России занимаются ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ» и компания НИТИМЕТ.

Несмотря на длительный период с момента разработки ТУ до настоящего времени, технология получения никелида титана при помощи ВИП и ВДП практически не изменилась, а технологии ТМО наоборот значительно продвинулись вперед, особенно благодаря развитию методов интенсивной пластической деформации (ИПД).

Величина обратимой деформации (величина ЭПФ) в сплавах TiNi зависит от разницы фазового предела текучести, при котором происходит переориентация термически индуцированного мартенсита, и условного предела текучести, выше которого реализуется деформация скольжением. Иными словами, чем выше сопротивление матрицы скольжению, тем выше величина ЭПФ или СУ, естественно, в пределах кристаллографического ресурса деформации решетки. Один из способов увеличить предел текучести без потери пластических свойств – уменьшение размера зерна. В последнее время большое количество работ посвящено интенсивной пластической деформации (ИПД) никелида титана. В следствие стесненности деформации и низкой температуры при ИПД происходит аморфизация структуры. В результате последующего отжига при температурах 250-500 °С удается получать наноразмерное зерно, что обеспечивает экстремально высокие функциональные и механические свойств, а также открывает ряд интересных особенностей МП. ИПД

позволяет достигать предела текучести в 1000-1400 МПа и более при сохранении низкого предела фазовой текучести на уровне 200-400 МПа [6, 8, 31 – 34], что благоприятно сказывается на уровне функциональных свойств. Например, в работе [7] восстанавливается до 12 % при СУ на растяжение. В работах [35, 31] после ИПД и отжига удается достичь величины обратимой деформации (ЭПФ+СУ) в 15 % при испытаниях на изгиб. Также отмечается, что циклическая стабильность функциональных свойств при термоциклировании под нагрузкой в нанокристаллическом состоянии гораздо выше, чем в крупнозернистом TiNi (в среднем на 30 %) [36] и может достигать 120 миллионов циклов без существенной деградации обратимой деформации и температур МП [37].

ИПД и отжиг приводят к изменениям в последовательности МП. В работах [38 – 41] удалось подавить $R \leftrightarrow B19'$ превращение в образце со средним размером зерна в нанометровом диапазоне (как правило в зернах менее 50 нм при охлаждении образуется только R-фаза). Это может быть полезно для использования $B2 \leftrightarrow R$ превращения на практике, так как, несмотря на небольшую деформацию решетки при $B2 \leftrightarrow R$ превращении (порядка 1 %), оно имеет узкий температурный гистерезис (~ 4 °C) и высокую стабильность при термоциклировании [10, 42]. При дальнейшем уменьшении размера зерна (менее 20 нм) мартенситное превращение полностью подавляется [34].

Однако, несмотря на высокие показатели механических и функциональных свойств, широкое применение никелида титана в промышленности сдерживается главным образом невозможностью обеспечения стабильности (воспроизводимости) функциональных свойств от плавки к плавке в силу недостатков литья, существующих на данном этапе развития этой технологии. Несмотря на то, что исследования по технологии выплавки сплавов TiNi идут уже более 40 лет, технологии ВДП и ВИП в России практически не изменились, а промышленное производство данных сплавов в нашей стране отсутствует. Однако за рубежом в последние годы предпринимаются попытки получения сплавов TiNi методом непрерывной разливки [43].

Другим направлением, которое в последние 20 лет активно развивается, является тематика сплавов с высокотемпературным эффектом памяти формы. Потребность в использовании функциональных материалов при повышенных температурах обозначена за рубежом в последних работах под руководством НАСА [44, 45], а также в России [46, 47]. В литературе сплавы, температуры МП которых лежат выше 120 °С, принято называть «высокотемпературные сплавы с памятью формы» (ВСПФ) [1, 2]. К таким сплавам можно отнести TiNiPt, TiNiPd, TiNiAu, TiNiZr и TiNiHf. На данный момент сплавы TiNiHf, благодаря сочетанию высоких температур МП, хорошему уровню ЭПФ и СУ, и относительно низкой себестоимости по сравнению со сплавами, содержащими драгоценные металлы (Pt, Pd и др.), кажутся наиболее перспективными кандидатами к использованию для нужд гражданской и военной сферы в ближайшем будущем. Очевидно, что добавки тугоплавкого и «тяжелого» Hf ощутимо усложнят технологический процесс получения сплавов TiNiHf относительно бинарных TiNi.

На данный момент в России есть несколько работ по тематике тройных сплавов TiNiHf (Коллеров М.Ю., Пушин В.Г.). Коллеров М.Ю. показал, что сплавы TiNiHf (слитки массой 40-60 г), полученные методом ВДП с нерасходуемым электродом, демонстрируют высокотемпературный ЭПФ [48]. Пушиным В.Г. исследовано влияние Hf на структуру мартенсита и температуры МП сплавов TiNiHf (масса слитков не указана) [49]. В свою очередь, НАСА уже достигло некоторых результатов в получении крупногабаритных слитков (от 0,4 до 250 кг) сплава $Ti_{29,7}Ni_{50,3}Hf_{20}$ % ат. изделий из них [45, 50, 51]. Здесь очевидно отставание России в плане получения и внедрения ВСПФ в техническую отрасль (промышленность).

1.2. Технологические особенности, влияющие на функциональные свойства TiNi

В сплавах никелида титана функциональные свойства привязаны к температурам МП. Положения характеристических точек начала и конца МП при нагреве (A_n , A_k) и охлаждении (M_n , M_k) определяются соотношением Ni и Ti в матрице и в сплаве в целом (рисунок 1.3).

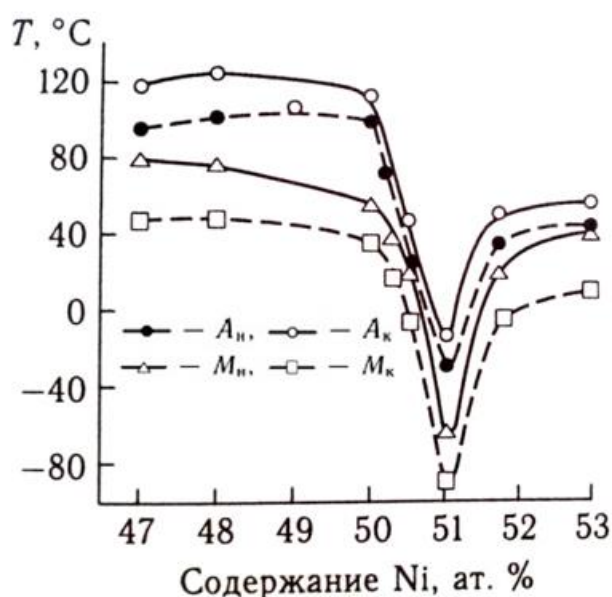


Рисунок 1.3 – Влияние никеля на температуры МП в сплавах TiNi в отожжённом состоянии [3]

Температуры МП монотонно снижаются в области концентраций от 50 до 51 % ат. Ni, приблизительно 15 °C на 0,1 % ат. Ni согласно данным Корнилова И.И. Соотношение Ti и Ni в матрице сплава, которая испытывает МП, может изменяться в ходе образования при кристаллизации слитка следующих фаз: Ti_2Ni , $TiNi_3$, Ti_2Ni_3 , Ti_3Ni_4 (рисунок 1.4 и 1.5). Довольно широкая область гомогенности по Ni при повышенных температурах (рисунок 1.4) позволяет управлять функциональными свойствами и температурами МП сплавов TiNi в ходе закалки и последующего старения с выделением тонких и когерентных матрице частиц метастабильной фазы Ti_3Ni_4 в соответствии с рисунком 1.6. За счет увеличения сопротивления матрицы скольжению вследствие дисперсионного упрочнения, существенно повышается величина обратимой деформации при СУ. Сплавы с концентрацией никеля выше 50,2-50,3 («стареющие» сплавы) в основном используют как упругие элементы (пружины, проволоки и т.д.). Стоит отметить, что некогерентные выделения $TiNi_3$ снижают пластичность сплава, однако, при нагреве они растворяются согласно линии сольвус (рисунок 1.4), а при последующей закалке и старении выделяются Ti_3Ni_4 . Поэтому выделение Ni-обогащенных фаз при кристаллизации слитка не является негативным моментом.

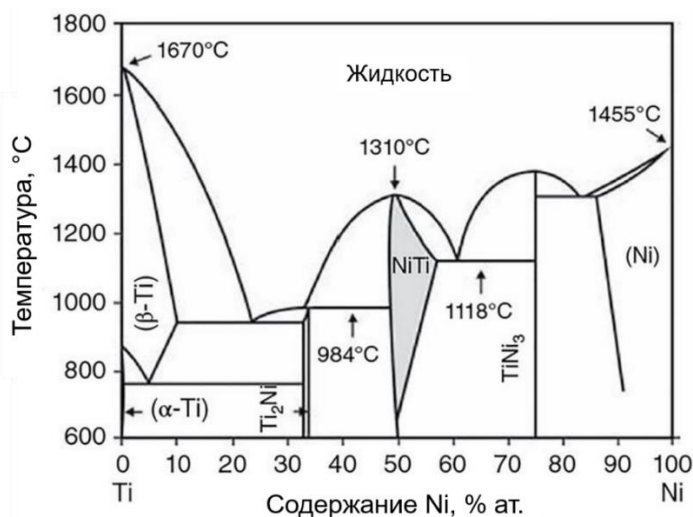


Рисунок 1.4 – Диаграмма состояния системы Ti-Ni [52]

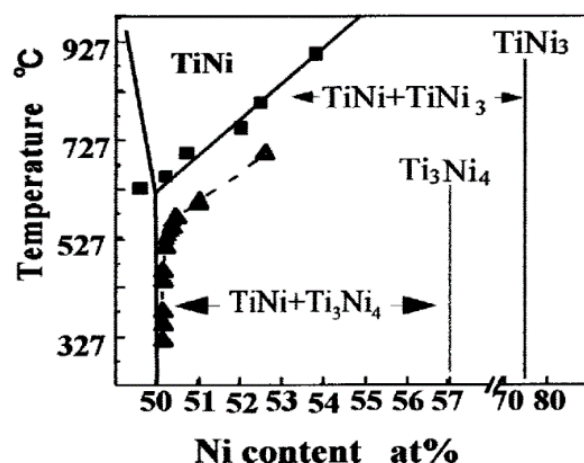


Рисунок 1.5 – Область существования метастабильных фазы Ti_3Ni_4 и $TiNi_3$ [10]

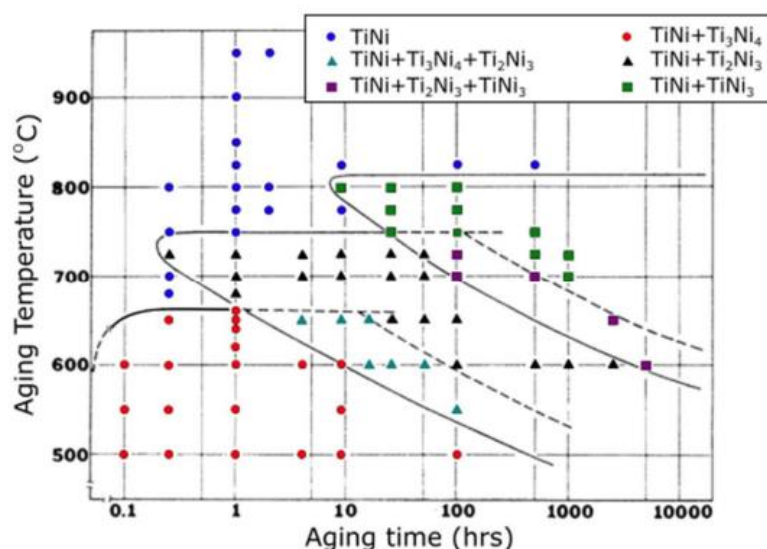


Рисунок 1.6 – Диаграмма изотермического распада высокотемпературной B2-фазы [53]

Напротив, в структуре сплавов, обеднённых никелем, присутствует фаза Ti_2Ni , образующаяся при кристаллизации по перитектической реакции $Ж \rightarrow Ж + TiNi \rightarrow Ti_2Ni$ согласно диаграмме состояния системы Ti-Ni (рисунок 1.4). В никель-обогащенных сплавах образование фазы Ti_2Ni происходить не должно, однако, в следствие дендритной ликвации Ti_2Ni может выделяться при охлаждении [54]. В данном случае после гомогенизации и ТМО, при условии, что средний состав слитка не находится в никель-обедненной области, фаза Ti_2Ni может раствориться в матрице, согласно положению линии сплава на диаграмме состояния. В другом случае, при взаимодействии расплава с кислородом при кристаллизации выделяется фаза

Ti_4Ni_2O , которая представляет собой фазу Ti_2Ni , стабилизированную кислородом [3, 55, 56]. Ti_4Ni_2O будет присутствовать в структуре даже после гомогенизационных отжигов и ТМО, что приводит к необратимым изменениям химического состава матрицы сплава. В работах Коллерова М.Ю. и Гусева Д.Е. показано, что различные методы плавки и разные по качеству исходные компоненты шихты приводят к изменению концентрации кислорода в слитке и, как следствие, к изменению объемной доли Ti_2Ni (Ti_4Ni_2O) (рисунок 1.7).

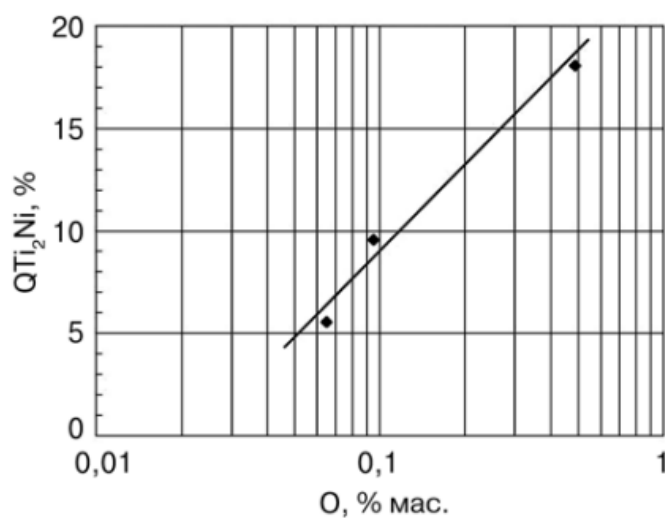


Рисунок 1.7 – Зависимость объемной доли Ti_2Ni от содержания кислорода в сплаве $Ti-55,7\pm0,1Ni \% \text{ мас.}$ [56]

Собственно, данный процесс не контролируемый, что ведет к тому, что даже в рамках одной технологии и использовании одних тех же шихтовых компонентов количество фазы Ti_4Ni_2O варьируется от плавки к плавке (рисунок 1.8). Соответственно, с этой точки зрения воспроизводить температуры МП, а, соответственно, температуры проявления ЭПФ и СУ не предоставляется возможным. С этой особенностью связан тот факт, что во всех ТУ на литой никелид титана разброс в концентрации основных элементов составляет несколько процентов (таблица 1.1), в том числе в стандарте ASTM F 2063-05 (54,5 – 57,0 % мас. Ni).

Так как в процессе образования соединений Ti_2Ni и Ti_4Ni_2O матрица сплава $TiNi$ обедняется титаном, то, соответственно, температуры МП смещаются согласно зависимости на рисунке 1.3 в область с большей концентрацией никеля.

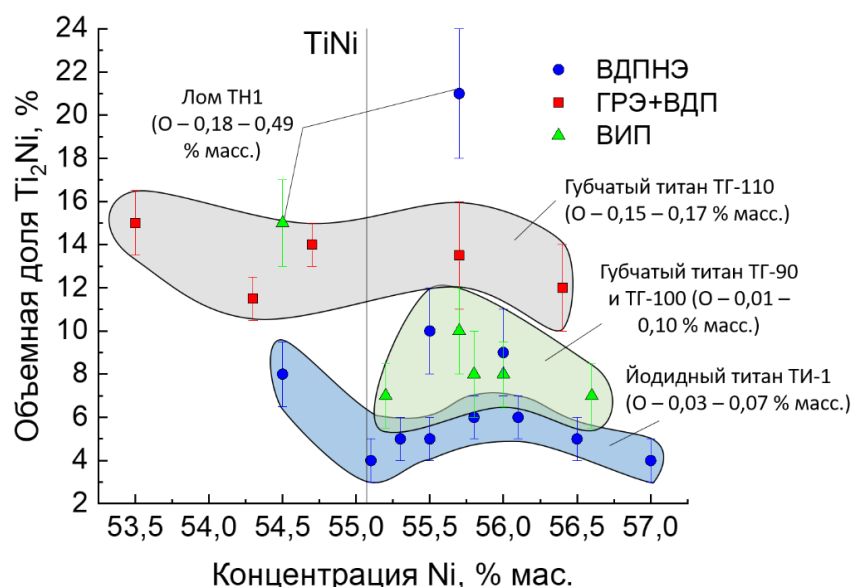


Рисунок 1.8 – Содержание фазы Ti_2Ni (Ti_4Ni_2O) в зависимости от метода плавки и качества используемого титана (никель электролитический) по данным Гусева Д.Е., Коллерова М.Ю. Отжиг 800 °С, 1 час + закалка.

ВДПНЭ – вакуумно-дуговая плавка с нерасходуемым электродом;
ГРЭ+ВДП – гарнисажная плавка + вакуумно-дуговой переплав с расходуемым электродом;
ВИП – вакуумная индукционная плавка

Данный процесс приводит к изменению температурного интервала проявления ЭПФ и СУ, что не обеспечивает воспроизводимость свойств от партии к партии. Данная особенность и есть главная причина отсутствия промышленной технологии производства сплавов $TiNi$ на данный момент. Помимо прочего, выделения Ti_2Ni (Ti_4Ni_2O) некогерентны матрице и снижают пластичность, что приводит к повышенным рискам разрушения слитка при ТМО.

1.3. Порошковая металлургия сплавов на основе $TiNi$

Одни из возможных способов предотвратить образование фазы Ti_2Ni (Ti_4Ni_2O) – подавление перитектического превращения за счет высокой скорости кристаллизации (гранульная металлургия) или предотвращение образования жидкой фазы в ходе синтеза интерметаллида $TiNi$ (порошковая металлургия).

Касательно гранульной металлургии никелида титана можно выделить работы Логачевой А.И. (ОАО Композит). В работах [57 – 59] показана возможность получения изделий из никелида титана с хорошим комплексом функциональных и ме-

ханических свойств методом гранульной металлургии (ГМ). Однако метод довольно трудоемкий. Слиток после горячего прессования подвергают диспергированию в среде инертного газа, затем проводят отсев и очистку полученных гранул, после чего проводят горячее изостатическое прессование гранул в состоянии свободной насыпки в стальной капсуле, затем проводят механическую обработку для удаления стальной капсулы, после чего выполняется ТМО (винтовая прокатка). Большое количество итераций совершенно точно увеличит себестоимость изделий из никелида титана. Более того, функциональные свойства никелида титана, полученного методом ГМ, исследовали на готовых изделиях, что не позволяет провести объективное сравнение с литыми аналогами, также прошедших ТМО. Учитывая зависимость функциональных свойств от размера зерна (предела текучести), можно предположить, что литой никелид титана после ТМО будет демонстрировать такой же уровень функциональных свойств при условии схожей зеренной структуры.

Из методов порошковой металлургии, используемых для получения никелида титана, можно выделить самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) и реакционное спекание (РС) смеси из чистых компонентов.

СВС синтез нашел довольно широкое применение для получения пористых проницаемых изделий из никелида титана [21]. Образцы после СВС обладают неоднородным фазовым и химическим составом, небольшой величиной ЭПФ и СУ, низкой циклической стабильностью, плохой способностью к обработке давлением, однако, последнее практически не применяется для СВС никелида титана [21, 60]. В работе [61] показано, что из-за высокой неоднородности химического состава, объемная доля В2-фазы, которая испытывает МП и участвует при ЭПФ и СУ, составляет 15-20 %, а остальной объем материала не испытывает МП, что и является одной из причин низкого уровня функциональных свойств СВС никелида титана.

Согласно [21, 60] горение возможно только при наличии жидкой фазы за счет тепловой энергии, выделяющийся при растворении и кристаллизации компонентов в расплаве. Горение начинается, когда температура подогрева шихты совпадает или приближается к температуре плавления эвтектики, происходит контактное

плавление, образуется жидкая фаза, в которой происходит диспергирование тугоплавкого компонента с кристаллизацией конечного продукта реакции в соответствии с соотношением компонентов в зоне горения и диаграммой состояния системы. В каком-то смысле процессы при СВС схожи с процессами, происходящими при жидкофазном спекании порошков.

Как правило, температура горения при синтезе достигает температуры ликвидус, в этом случае шихта полностью расплавляется и кристаллизуется в слиток. Структура такой заготовки похожа на структуру литого материала и состоит из зерен TiNi , окруженной прослойкой Ti_2Ni . При получении пористых изделий понижается температура подогрева и/или увеличивается пористость шихты. Превращение в зоне горения происходит не полностью, вследствие чего образуются промежуточные соединения альфа-Ti, Ti_2Ni ($\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$), TiNi_3 и/или метастабильные фазы Ti_2Ni_3 и Ti_3Ni_4 (рисунок 1.9) [21, 60 – 62].

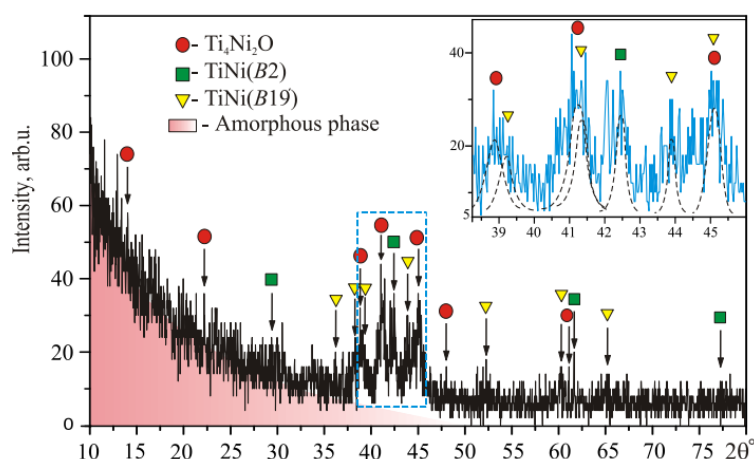


Рисунок 1.9 – Дифрактограмма СВС никелида титана около эквимолярного состава [62]

Получение никелида титана методом СВС осложняется трудностью приготовления шихты, неоднородностью плотности при прессовании шихты, расслоением шихты после прессования, неоднородностью гранулометрического состава. Все эти факторы необходимо учитывать при СВС. Соответственно, данный метод довольно сложен на практике и рентабелен для получения пористых изделий из никелида титана с высокой долей открытой пористости (~ 60 % об.), но абсолютно не конкурентоспособен при изготовлении компактных заготовок.

Другой метод получения сплавов никелида, который относится к порошковой металлургии - метод реакционного спекания (РС) в вакууме, инертной или восстановительной атмосфере смеси металлов (Ti и Ni). Структура заготовки после РС представлена набором промежуточных соединений в соответствии с диаграммой состояния как обогащенных, так и обедненных никелем (рисунок 1.10).

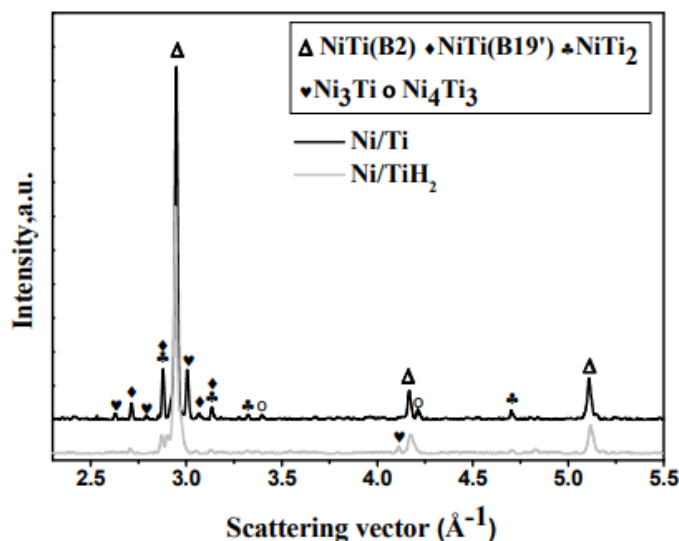


Рисунок 1.10 – Дифрактограмма образца никелида титана (Ti-51Ni % ат.) после РС при 1100 °С, 2ч [63]

Коэффициент диффузии никеля в титане выше, чем титана в никеле, поэтому на местах никелевых ядер всегда образуется пора и заготовка «разбухает» после реакционного спекания, что осложняет процесс консолидации (эффект Киркендалла). В следствие гетеродиффузии металлов при спекании однородность конечного продукта зависит от однородности смешивания компонентов, от размера частиц, от наличия оксидных пленок на поверхности порошков, от дефектности структуры и поверхностных слоев порошков и т.д. Очевиден тот факт, что для получения низкого содержания кислорода в конечном продукте, необходимо использовать порошки исходных компонентов с меньшей удельной поверхностью (крупные частицы), однако, в этом случае достижение полноты процессов диффузии и выравнивания химического состава невозможно с практической точки зрения, так как требуются довольно длительные времена спекания [64].

Однако Bertheville В. в своих работах показал возможность получения структурнооднородного и гомогенного никелида титана методом РС при температуре

спекания до 1150 °С и времени выдержки до 48 часов с величиной ЭПФ на уровне литых материалов [65 – 67]. В качестве исходных компонентов был выбран гидрид титана и чистый никель (размеры частиц ~ 7 мкм), синтез шел в парах кальция. Метод относится к лабораторным и из-за сложности экспериментальной установки и высокой дисперсности используемых порошков исходных металлов его реализация в промышленных масштабах при сохранении конкурентоспособной себестоимости не предоставляется возможной.

При использовании в качестве шихты порошков чистых металлов (титан и никель) со средним размером 74 мкм, при температуре синтеза 1080 °С и длительности 30 ч количество вторичных фаз остается на уровне 60 % об (рисунок 1.11) [68].

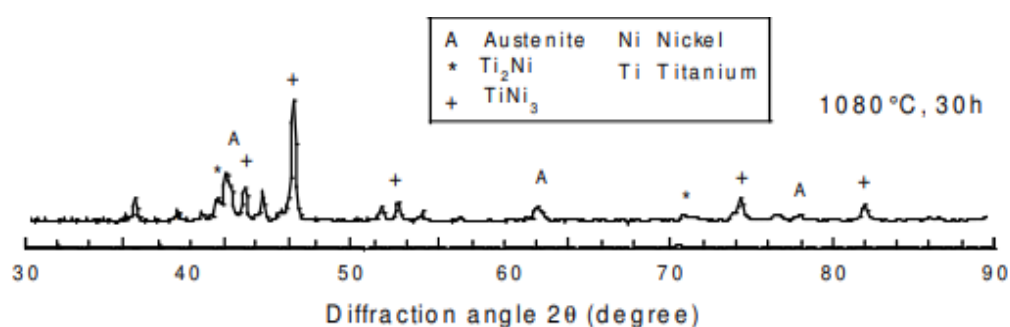
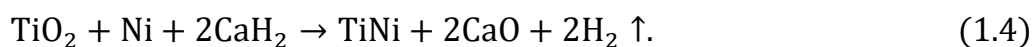


Рисунок 1.11 – Дифрактограмма продукта реакционного спекания смеси чистого титана и никеля эквиатомного состава при температуре 1080 °С в течение 30 часов [68]

Таким образом, метод РС довольно трудоемкий. Получение высокой степени гомогенности в «реальные» временные промежутки требует использования мелко-дисперсных частиц исходных компонентов с высокой дефектностью структуры. Большая удельная поверхность и размол шихтовых компонентов, например, в планетарных мельницах, повышает количество примесей и ухудшает функциональные и механические свойства или же требует применения восстановительной атмосфере (пары Са), что в совокупности значимо повысит себестоимость изделий из никелида титана. Метод РС не способен составить конкуренцию ВИП и ВДП при одинаковом уровне трудозатрат, поэтому он не нашел широкого распространения.

В монографии Касимцева А.В., Левинского Ю.В. показана возможность получения интерметаллида TiNi методом металлотермического восстановления оксида TiO₂ с использованием в качестве второго компонента электролитического никеля

[11]. В качестве восстановителя используется кальций в виде гидрида кальция, поэтому данный метод известен в русской литературе как гидридно-кальциевый метод. Процесс синтеза можно описать следующей реакцией:



Синтез протекает при температуре $\sim 1200^\circ\text{C}$ в течение, как правило, 6 - 10 часов. Конечным продуктом выступает порошок никелида титана, структура которого представлена высокотемпературной В2-фазой и мартенситом.

Шуйцевым А.В. исследованы механические свойства и особенности МП компактных заготовок, полученных вакуумным спеканием и горячем изостатическим прессованием гидридно-кальциевых порошков никелида титана [12]. Показано, что гидридно-кальциевый никелид титана после вакуумного спекания по уровню примесей удовлетворяет ТУ 1-809-394-84 (таблица 1.3), хорошо поддается ТМО и после ротационнойковки при температуре 600°C (степень деформации – 55 %) обладает хорошим комплексом механических свойств ($\sigma_{0,2} = 500 \text{ МПа}$, $\delta = 16 \%$). Наличие вторичных фаз Ti_2Ni ($\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$) методами рентгеноструктурного анализа не детектируется.

Учитывая относительно дешевые исходные компоненты (TiO_2 , электролитический Ni) и уровень примесей, сопоставимый с литыми аналогами (см. рисунок 1.8 и работы [55, 56] гидридно-кальциевый метод можно рассматривать как перспективный с точки зрения получения структурно однородных компактных заготовок из сплавов никелида титана.

Шуйцевым А.В. показано, что для устранения остаточной пористости спеченных заготовок и улучшения механических свойств гидридно-кальциевого никелида титана необходима операция ТМО. Однако влияние различных режимов и схем ТМО на структуру, функциональные и механические свойства порошкового гидридно-кальциевого никелида титана на данный момент не исследовано.

Таблица 1.3 – Химический состав гидридно-кальциевого сплава TiNi (% мас.)

Ni	Ti	Примеси (не более)							Сумма других примесей, не бо- лее
		C	Co	Fe	Si	N	O	H	
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
Гидридно-кальциевый TiNi (Шуйцев А.В.)									
55,9	Осн.	0,067	-	0,1	-	0,015	0,1	-	Ca – 0,13

Касательно сплавов TiNiHf, не известно, как повлияют добавки гафния на кинетику и процесс гидридно-кальциевого синтеза, так как на сегодняшний момент работы в этом направлении не велись, соответственно, консолидация гидридно-кальциевого порошка интерметаллида TiNi, легированного гафнием, не изучена, а технологии получения данного интерметаллида методом гидридно-кальциевого синтеза и компактных заготовок из него не существует. Также нет систематических исследований на тему деформационного поведения тройных сплавов TiNiHf, в том числе полученных литьем. Нет рекомендаций по выбору схем и режимом ТМО, которые бы позволяли проводить пластическую деформацию низкотехнологичных труднодеформируемых сплавов TiNiHf.

Таким образом, приведённый выше научно-технический анализ позволил сформировать цель и задачи настоящей работы (см. Введение).

Глава 2. Материалы и методики исследований

2.1 Технология гидридно-кальциевого синтеза и консолидация порошка

Исследуемые порошковые 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;

б) нагрев контейнера с шихтой до температуры синтеза с последующей изотермической выдержкой.

В качестве исходных компонентов использовали диоксид титана марки РК ($\text{TiO}_2 \geq 99 \text{ \% мас.}$), диоксид гафния марки ГФО-1 ($\text{HfO}_2 \geq 99,3 \text{ \% мас.}$) и порошок электролитического никеля марки ПНЭ-1 ($\text{Ni} \geq 99,5 \text{ \% мас.}$), а также гидрид кальция ($\text{CaH}_2 \geq 93 \text{ \% мас.}$, $\text{CaO} \leq 5,5 \text{ \% мас.}$). Контейнер изготовлен из высоколегированной хромоникелевой стали 20Х18Н9. Для создания защитной атмосферы использовался аргон высокой чистоты (марка 4.3), точка росы не выше $-70 \text{ }^\circ\text{C}$, содержание кислорода не более $0,0007 \text{ \% об.}$, азота не более $0,005 \text{ \% об.}$

Прессование полученных порошков осуществляли на гидростатическом прессе холодного изостатического прессования СІР 62330 фирмы Avure Technologies (США). Для этого навеска порошка определённой массы засыпалась в оснастку и утрамбовывалась. Оснастка представляла собой металлическую трубу с перфорированным дном и вставленной внутрь неё эластичной оболочкой. Сверху подготовленная оснастка закрывалась беретом и фиксировалась хомутом. Давление прессования составляло 200 МПа , время выдержки при давлении прессования – 3 минуты. Прессованные заготовки спекали в вакуумной печи ЭСКВЭ-3/16ГМ12 при температуре $1250 - 1300 \text{ }^\circ\text{C}$ с последующим охлаждением с печью. Вакуум составлял $6,66 \cdot 10^{-2} - 6,66 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ ($5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$).

2.2 Исследование структуры и химического состава

Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав образцов исследовали на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с использованием монохроматического CuK_α и CoK_α -излучения. Для монохроматизации излучения использовали графитовый монохроматор. Съёмку проводили по точкам (в режиме шагового сканирования) в интервале углов $2\theta = 10 \dots 110^\circ$, шаг съёмки составлял $0,1^\circ$, экспозиция (выдержка) на точку съёмки – 3 с. Обработку результатов проводили в автоматическом режиме с использованием картотеки JCPDS специального пакета прикладных программ, разработанного на кафедре физического металловедения «МИСиС»

Сканирующая электронная микроскопия

Морфологию порошков изучали на электронном сканирующем микроскопе TESCAN VEGA LMH с катодом LaB_6 . Использовались режимы обратно отраженных и вторичных электронов.

Химический состав областей (ЭДС-анализ) структуры выполняли на электронном сканирующем микроскопе TESCAN VEGA LMH с приставкой для проведения анализа Oxford Instruments Advanced AZtecEnergy (включая INCA Energy 350)/X-max 50 – система рентгеновского энергодисперсионного микроанализа с беззотным детектором X-max 50 Standard (кремний-дрейфовый детектирующий элемент активной площадью 50 мм^2 ; разрешение на линии $\text{Mn } K_\alpha$ – 127 эВ).

Качественный элементный состав микрообъемов определяется сравнением наблюдаемых и заложенных в анализатор длин волн характеристического излучения. Количественный анализ проводили на основе разностей интенсивности излучения наиболее сильной линии *K*- или *L*-серии характеристического излучения определяемого элемента.

Металлографические исследования

Микроструктуры образцов исследовали на оптическом микроскопе D1m. 1600 фирмы Carl Zeiss. Образцы для исследований были подготовлены по стандартной методике, включающей механическое шлифование и полирование. Для выявления микроструктуры сплавов TiNi использовали травители следующих составов: $1\text{HF}:15\text{HNO}_3:5\text{H}_2\text{O}$, $2\text{HF}:1\text{HNO}_3:17\text{H}_2\text{O}$ и $1\text{HF}:4\text{HNO}_3:5\text{H}_2\text{O}$.

Анализ изображений (определение доли включений, пористости) проводили в программах AxioVision и ImageJ. Средний размер зерна определяли методом измерения длин хорд по ГОСТ 5639, объем выборки составил не менее 250 зерен. Помимо металлографических исследований измерение плотности проводили гидростатическим методом по ГОСТ 18898.

Для выявления зеренной структуры образца РСП900 использовали метод автоматического анализа картин дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) на сканирующем электронном микроскопе «TESCAN Vega 3 LMH» с катодом LaB_6

при 20 кВ с HKLNordlys детектором. Размер сканируемой области составил 80×80 мм² с шагом 0,4 мкм. Объектами исследований служили микрошлифы, вырезанных из внешних и центральных слоев образца толщиной 2-3 мм с плоскопараллельными поверхностями. Приготовление микрошлифов осуществляли с использованием системы Struers Laborol 5. Полученные шлифы подвергали полировке в электролите следующего состава: 6 частей C₂H₅OH, 1 часть HClO₄, 1 часть глицерина. Режим полировки: напряжение 20 В, время 5 с; катод – нержавеющая сталь.

Химический анализ компактных образцов

Химический состав полученных порошков определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Атомно-эмиссионный анализ выполнялся на спектрометре ICAP b300 Thermo Electron Corporation. Рентгенофлуоресцентная спектроскопия осуществлялась на спектрометре ARL OPTIM'X.

Методом горячей экстракции в несущем газе (методом сжигания), определяли общие (интегральные) значения содержания газообразующих примесей в порошках и компактных образцах. Измерения проводили на оборудовании фирмы «Leco», США.

Определение кислорода и азота осуществляли на приборе ТС-600 по методике: восстановительное плавление в графитовом тигле в импульсной печи сопротивления в токе инертного газа (гелий). Детектирование кислорода по количеству выделившегося газообразного CO₂ методом инфракрасной абсорбции, детектирование азота по теплопроводности. Определение углерода проводили на приборе CS-400 по методике: окислительное плавление в керамическом тигле в индукционной печи с плавнем. Детектирование углерода по количеству выделившегося газообразного CO₂ методом инфракрасной абсорбции соответственно. Определение водорода осуществляли на приборе RHEN-602 по методике: восстановительное плавление в графитовом тигле в импульсной печи сопротивления в токе инертного газа (аргон). Детектирование водорода по теплопроводности.

2.3 Исследование функциональных свойств

Исследование мартенситных превращений и температур плавления сплавов методом ДСК и дилатометрии

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили для исследования температур плавления и температур мартенситных превращений сплавов TiNiHf с использованием калориметра фирмы SETARAM в токе аргона 60 мл/мин со скоростью нагрева 10 °С/мин.

Для исследования температур мартенситных превращений в случае отсутствия эффектов на кривых ДСК проводили дилатометрический анализ на деформационно-закалочном дилатометре DIL805A/D в атмосфере форвакуума (глубина вакуума – 0,13 Па (10^{-3} мм рт. ст.) со скоростью нагрева 10 °С/мин.

Внутреннее трение

Исследование температур и характеристик мартенситных превращений сплава TiNi проводили методом внутреннего трения на установке РКМ-ТПИ [69], которая представляет собой обратный маятник с электромагнитной системой для деформирования образца кручением и оптической полуавтоматической системой регистрации деформации. Измерения температурных зависимостей внутреннего трения (ТЗВТ) и резонансной частоты (ТЗ f^2) образцов после спекания и экструзии 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 $5 \cdot 10^{-5}$.

Внутреннее трение рассчитывали по формуле:

$$Q^{-1} = \frac{1}{\pi n} \left(\frac{A_i}{A_n} \right), \quad (2.1)$$

где A_i и A_n - значения амплитуды первого и n -ного колебаний, n - количество колебаний в выбранном интервале амплитуд.

Разделение интегрального пика ВТ на парциальные проводили с помощью программы Origin после вычитания фона. Температуры начала МП определяли по началу подъема ВТ над уровнем фона, конца – по концу парциального пика.

В качестве меры упругих свойств в низкочастотном диапазоне использовали величину квадрата частоты свободных затухающих колебаний (f^2), пропорциональную модулю сдвига G . Расчет значений квадрата резонансной частоты проводили по формуле:

$$f^2 = \frac{1}{\bar{T}^2}, \quad (2.2)$$

где $\bar{T}$ - среднее значение периода колебаний в выбранном интервале амплитуд, рассчитанное по пяти измеренным. Максимальная ошибка определения квадрата резонансной частоты составляет 0,01 Гц². Измерения проводили на проволочных образцах длиной 45...55 мм, диаметром $d = 1$ мм.

Исследование эффекта памяти формы и сверхупругости

Характеристики формовосстановления исследуемого сплава при деформации кручением определяли на установке [70], в основе которой лежит конструкция обратного крутильного маятника РКМ-ТПИ. Образцы для исследований аналогичны тем, которые использовали для измерения ВТ.

Предварительное (задающее) деформирование образцов при испытании проводили в состояниях В2-фаза+мартенсит или мартенсит.

Деформацию образца кручением рассчитывали по формуле:

$$\gamma = \frac{\pi r \varphi}{180 l} \cdot 100, \quad (2.3)$$

где r – радиус образца, мм; φ – угол закручивания образца, рад; l – рабочая длина образца, мм.

Для изучения сверхупругости деформацию задавали в области существования В2-фазы в интервале $\gamma_{\text{пред}} = 2 - 18$ %. После снятия нагрузки определяли восстановленную деформацию по механизму сверхупругости. Определяли критическую степень деформации, как величину полностью обратимой деформации, после которой с увеличением $\gamma_{\text{пред}}$ наблюдалась невосстановленная деформации.

Для исследования величины одностороннего эффекта памяти формы деформацию наводили в области существования В2-фаза+мартенсит. После нагружения до $\gamma_{\text{пред}} = 2 - 18$ % и разгрузки производили нагрев образца до температур выше A_k

и последующее охлаждение до температур ниже M_k . По результатам измерений угла закручивания строили график зависимости $\gamma(T)$ (рисунок 2.1), при помощи которого определяли характеристики формовосстановления: сверхупругую деформацию ($\gamma_{су}$), восстановленную при нагреве деформацию ($\gamma_{оЭПФ}$) и невосстановленную (γ_n) деформации при прямом и обратном мартенситном превращении, а также степень формовосстановления:

$$K = \frac{\gamma_{пред} - \gamma_v}{\gamma_{пред}} \cdot 100, \quad (2.4)$$

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

Ошибка метода определения характеристик ЭПФ не превышает 5 %.

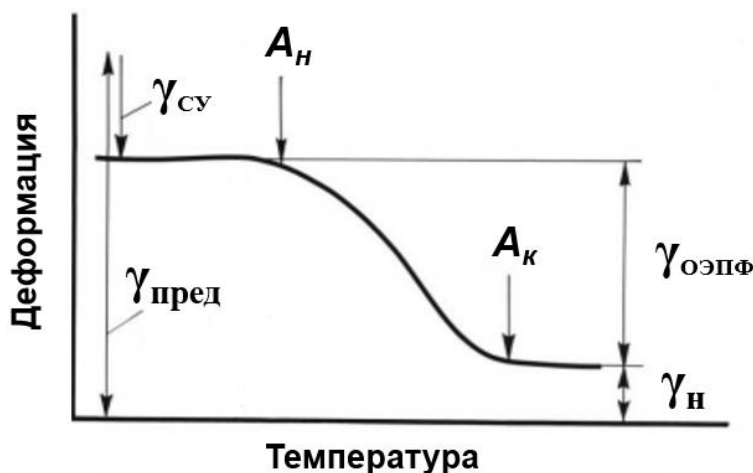


Рисунок 2.1 – Схема определения характеристик формовосстановления по зависимости $\gamma(T)$

2.4 Термомеханическая обработка и исследование механических свойств

Термомеханическую обработку спеченных заготовок порошкового сплава TiNi проводили посредством ротационнойковки (РК), радиально-сдвиговой прокатки (РСП) и экструзии (ЭК). Для ротационнойковки спечённые заготовки имели размеры: $\varnothing$ 15 мм, длина 200–220 мм, плотность составляла 95–98 % от табличной ($\rho_{табл} = 6,443 \text{ г/см}^3$). Ротационнуюковку проводили при температурах 600, 900 и 1000 °С со степенью истинной деформации $\epsilon = 0,6$ (диаметр прутка после деформации – 8 мм) на модернизированной двухбойковой ротационно-ковочной машине РКМ2 В2129.02.

Для РСП использовали спеченные заготовки $\varnothing$ 33 мм, длина 200 мм. Процесс РСП представляет собой частный случай винтовой прокатки, специально разработанный для деформации сплошных заготовок [71]. За счет больших углов подачи (18-210) и специальных калибровок валков он позволяет эффективно деформировать сплошные заготовки с интенсивным измельчением и уплотнением структурного строения различных металлов и сплавов [72, 73]. Для прокатки прутков средних и малых сечений (10-50 мм) созданы специальные министаны конструкции МИСиС [71]. В данной работе прокатку осуществляли на двух таких трехвалковых министанах - «20-40» и «10-30». Прокатку выполняли в две стадии. На первой стадии на стане «20-40» делали четыре прохода с истинной деформацией на каждом проходе $\epsilon = 0,1; 0,3; 0,6$ и $0,8$ ($\varnothing$ прутков - 30, 24, 18 и 15 мм соответственно). Температура нагрева заготовки под деформацию составила 1000°C . На второй стадии на стане «10-30» делали 5 проходов с истинной деформацией $\epsilon = 0,9; 1,0; 1,1; 1,2; 1,4$ ($\varnothing$ прутков - 13, 12, 11, 10 и 8 мм соответственно). Температура нагрева заготовки под деформацию составила 900°C .

Экструзию проводили на горизонтальном гидравлическом прессе П8041 с максимальным усилием 1250 тонн. Использовали контейнер $\varnothing$ 80 мм и матрицу с конической заходной воронкой (угол конуса 120°) и диаметром отверстия 35 мм. Спеченные заготовки имели $\varnothing$ 78 мм и длину 174 мм. Экструзию вели с диаметра $\varnothing$ 78 мм на пруток $\varnothing$ 35 мм за один проход с истинной деформацией $\epsilon = 0,8$ (степень вытяжки составляла 5,2). Температура нагрева под деформацию составляла 900°C . Охлаждение прутков после всех видов деформации происходило на воздухе. Величину истинной деформации (ϵ) во всех случаях оценивали, как натуральный логарифм отношения начального диаметра заготовки к конечному.

Исследование механических свойств на растяжение и микротвердости

Измерение механических свойств осуществлялось на разрывной машине Instron 5581. Испытания на растяжение проводили по ГОСТ 1497-84 на стандартных образцах. Образцы изготовлены электроэрозионной резкой и последующей обработкой лезвийным инструментом.

Измерения микротвердости проводили по ГОСТ 9450-76 при нагрузке 100 г (0,98 Н).

Испытания на одноосное сжатие

Из исходной цилиндрической спеченной заготовки диаметром 26 мм и длиной 70 мм при помощи электроэрозионной резки вырезали образцы в виде цилиндров для испытаний на одноосное сжатие (осадку). Направление осадки при испытаниях было параллельно оси исходной цилиндрической заготовки. После резки и шлифовки образцы имели размеры: диаметр 5,5 мм; длина 10 мм. Испытания на осадку проводили на комплексе физического моделирования термомеханических процессов Gleeble system 3800 в температурной области 700 – 1000 °С и в широком диапазоне скоростей деформации 0,003 – 30 с⁻¹. Нагрев осуществляли прямым пропусканием электрического тока через образец. Для контроля температуры к поверхности образца приваривали термопары. Испытания проводили в вакууме глубиной 10⁻² Па.

Глава 3. Синтез и консолидация интерметаллида (Ti,Hf)Ni

3.1 Гидридно-кальциевый синтез интерметаллида (Ti,Hf)Ni

Процесс синтеза интерметаллида TiNi, легированного гафнием, в изотермических условиях в присутствии жидкого кальция, на данный момент не изучен. Тут стоит отметить, что Hf замещает атомы Ti в решетке интерметаллида TiNi, соответственно, мы имеем дело с твердым раствором на основе интерметаллида TiNi, который далее в работе будет упоминаться как (Ti,Hf)Ni. Касимцев А.В. показал, что синтез бинарного TiNi идет достаточно активно при температурах 1150 °С [11]. Зависимость массовой доли фазы TiNi в синтезированном порошке от температуры гидридно-кальциевого синтеза показана в табл. 3.1.

В данной работе определяющую роль в синтезе отводят жидкому кальцию, в котором Ti и Ni, растворяясь, образуют соединение TiNi путем перекристаллизации (растворение – кристаллизация) через жидкую фазу (Ca), однако, экспериментальных доказательств этому не приведено.

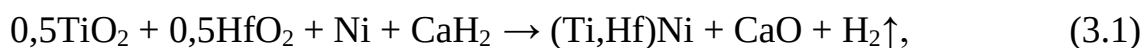
Таблица 3.1 – Фазовый состав порошков, полученных восстановлением смеси Ni и TiO₂ гидридом кальция, % мас. (изотермическая выдержка 8 ч) [11]

Температура синтеза, °C	Ni	α -Ti	TiNi ₃	TiNi (B2+B19')	Ti ₂ Ni
900	8	17	40	23	12
1000	6	4	18	42	30
1050			13	79	8
1100				95	5
1150				100	

Согласно [11] во время нагрева шихты (CaH₂+TiO₂+Ni) изначально диссоциирует CaH₂ на Ca и H₂, при этом происходит восстановление TiO₂ до Ti. Затем никель взаимодействует с титаном и образует интерметаллиды различного состава (Ti₂Ni, Ni₃Ti, TiNi), которые кристаллизуются из расплава кальция. В свою очередь, при повышении температуры синтеза до 1150 °C из расплава кальция кристаллизуется только фаза TiNi. Как утверждается, это объясняется повышенной растворимостью и более высокими коэффициентами диффузии компонентов в жидком кальции относительно пониженных температур синтеза.

В свою очередь, механизм образования (Ti,Hf)Ni может отличаться от того, который наблюдается для бинарного TiNi. Данных о растворимости Hf в жидком кальции в литературе не обнаружено. Из анализа бинарных диаграмм состояния [74] Ca – тугоплавкий металл однозначно можно сказать, что ни один из переходных металлов V–VI групп таблицы Менделеева с температурой плавления 1600 °C и выше практически не взаимодействует с расплавом кальция. Растворимость титана также невысока и составляет 0,18 % мас. при 1250 °C. Напротив, растворимость Ni в расплаве кальция достигает 52,9 и 81,3 % мас. при температуре 900 и 1200 °C соответственно. Таким образом, неясно как будет проходить сплавобразование в системе, где присутствуют два (Ti и Hf) малорастворимых в жидком кальции компонента.

Схематично процесс гидридно-кальциевого синтеза интерметаллида (Ti,Hf)Ni можно представить следующей реакцией:



где фаза (Ti,Hf)Ni представляет собой интерметаллид, в котором стехиометрический состав элементов должен определяться количественным соотношением компонентов шихты (левая часть уравнения).

Для того, чтобы оценить кинетику сплавообразования, был поставлен ряд экспериментов, технологические параметры которых представлены в таблице 3.2. В качестве модельного состава был выбран квазиэквивалентный сплав $\text{Ti}_{28}\text{Ni}_{50}\text{Hf}_{22}$ % ат. (Ti-36,9Ni-47,6Hf % мас.) с высокой концентрацией гафния.

Таблица 3.2 – Технологические параметры режимов синтеза

Температура восстановления, °C	Время изотермической выдержки, ч	Состав шихты
900	0,5, 1, 3, 8	Состав шихты рассчитывали на получение сплава $\text{Ti}_{28}\text{Ni}_{50}\text{Hf}_{22}$ ат. %
1000	0,5, 1, 3, 8	
1100	8	
1200	0,25, 0,5, 1, 4, 8	

Используя температурно-временные параметры синтеза (таблица 3.2), был получен ряд порошков, которые были исследованы методами рентгеноструктурного фазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Результаты РФА порошков, полученных при температурах синтеза 900 и 1000 °C представлены в таблице 3.3.

По данным РФА при температуре синтеза 900 °C и времени изотермической выдержки 0,5 часа образуются твердые растворы на основе титана и гафния, в которых растворен водород. В большом количестве присутствует Ni и небольшая доля Ti в виде гидрида TiH_2 , а также невосстановленный HfO_2 .

**Таблица 3.3 – Фазовый состав порошков после различной изотермической выдержки при температурах 900 и 1000 °С.
(Количественные значения объемной доли фаз приведены с точностью ± 5 %)**

Температура синтеза 900 °С			Температура синтеза 1000 °С		
Фаза	Об.доля, %	Периоды, нм.	Фаза	Об.доля, %	Периоды, нм.
0,5 часа					
(Hf,Ti)H(x)	30	$a = 0,4690$	(Hf,Ti)H(x)	15	$a = 0,4685$
Ni	40	$a = 0,3521$	Hf ₂ Ni	5	-
HfO ₂	25	—	α -Ti	25	$a = 0,2944$ $c = 0,4702$
			Ni	15	-
TiH ₂	5	-	Hf Ni	10	$a = 0,3217$ $b = 0,9797$ $c = 0,4094$
			HfO ₂	15	-
			α -Hf	15	$a = 0,3195$ $c = 0,5054$
1 час					
(Hf,Ti)H(x)	25	$a = 0,4691$	(Hf,Ti)H(x)	25	$a = 0,4686$
Ni	20	$a = 0,3523$	Ni	15	$a = 0,3531$
HfO ₂	20	—	HfO ₂	10	-
TiH ₂	30	$a = 0,4444$	TiH ₂	25	$a = 0,4421$
Ni ₃ Ti	5	-	α -Ti	10	$a = 0,2957$ $c = 0,4640$
			Hf Ni	5	-
			Ni ₃ Ti	10	$a = 0,5113$ $c = 0,8335$
			(Ti,Hf)Ni	следы (~1 %)	$a = 0,3025$
3 часа					
Hf ₂ Ni	5	$a = 0,6407$ $c = 0,5262$	(Hf,Ti)H(x)	15	-
alpha-Ti	35	$a = 0,2941$ $c = 0,4702$	Hf ₂ Ni	5	-
Ni	10	-			
HfNi	15	$a = 0,3212$ $b = 0,9800$ $c = 0,4095$	α -Ti	30	$a = 0,2936$ $c = 0,4712$
HfO ₂	15	-	HfO ₂	10	-
HfH ₂	10	$a = 0,4903$ $c = 0,4284$	Ni ₃ Ti	5	$a = 0,5119$ $c = 0,8250$
alpha-Hf	10	$a = 0,3197$ $c = 0,5052$	TiNi	10	-
			HfNi	20	$a = 0,3211$ $b = 0,9778$ $c = 0,4095$
			(Ti,Hf)Ni	5	$a = 0,3030$
8 часов					
(Hf,Ti)H(x)	30	$a = 0,4678$	(Hf,Ti)H(x)	10	-
Ni	10	$a = 0,3529$	Hf ₂ Ni	5	-
HfO ₂	5	—	HfNi	15	$a = 0,3208$ $b = 0,9702$ $c = 0,4110$
TiH ₂	20	$a = 0,4422$	Hf ₇ Ni ₁₀	20	$a = 0,9153$ $b = 0,9020$ $c = 1,2388$
alpha-Ti	15	$a = 0,2952$ $c = 0,4740$	TiNi	40	$a = 0,2933$ $b = 0,4102$ $c = 0,4669$ $\beta = 83.4^\circ$
HfNi	10	—			
Ni ₃ Ti	10	$a = 0,5109$ $b = 0,8326$	(Ti,Hf)Ni	10	$a = 0,3057$

Ввиду более высокого сродства гафния к кислороду [75] по сравнению с титаном ($\Delta G_{\text{TiO}_2} = -455$ кДж/г·атом О, $\Delta G_{\text{HfO}_2} = -525$ кДж/г·атом О) для его восстановления требуются более длительные времена выдержки или более высокая температура, чем это необходимо для TiO_2 , который не был обнаружен в продуктах реакций на всех стадиях синтеза.

Образование гидридов и водородосодержащих фаз объясняется тем, что водород, который образовался при диссоциации гидроксида кальция во время нагрева шихты, не удаляется полностью из атмосферы контейнера, в котором протекает синтез, и при охлаждении происходит образование водородосодержащих фаз ввиду большого сродства переходных металлов (Ti и Hf) к водороду. Как правило, после вакуумного спекания порошков, количество водорода в гидридно-кальциевых сплавах находится на уровне тысячных долей процента, что показано в работах [76, 77].

После выдержки 1 час количество HfO_2 уменьшается, по-прежнему присутствует твердый раствор на основе титана и гафния. Начинает образовываться первый интерметаллид Ni_3Ti . После 3 часов изотермической выдержки при температуре 900 °С в структуре порошка присутствует $\alpha\text{-Ti}$ и $\alpha\text{-Hf}$ с гексагональными решетками, параметры которых очень близки к стандартным значениям чистых металлов. Образуются интерметаллиды Hf_2Ni и HfNi , параметры решеток которых сходятся с литературными данными, представленными в работе [78]. То есть в системе Ti-Ni-Hf-Sa помимо интерметаллидных фаз системы Ti-Ni (Ni_3Ti и Ti_2Ni), также образуются фазы, присущие бинарной диаграмме состояния Ni-Hf.

По истечении 8 часов выдержки при 900 °С по результатам РФА не обнаружено присутствие фазы $(\text{Ti,Hf})\text{Ni}$, но образуются более простые двойные фазы HfNi и Ni_3Ti . Количество HfO_2 существенно уменьшилось по сравнению с первоначальными стадиями синтеза. В порошке сплава все еще присутствуют Ti в виде гидроксида, твердый раствор на основе Ti и Hf, чистый Ni и $\alpha\text{-Ti}$.

При температуре синтеза 1000 °С и изотермической выдержке в 8 часов образуется лишь ~ 10 % об. фазы $(\text{Ti,Hf})\text{Ni}$ с кубической решеткой типа B2. При временах выдержки 0,5 и 1 час наблюдается аналогичная ситуация, как и при 900 °С.

Изначально образуются восстановленные металлы и промежуточные фазы. Образование фаз типа HfNi , Hf_2Ni идет активнее, однако, уже при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ а выдержке 1 час присутствует небольшое количество фазы $(\text{Ti},\text{Hf})\text{Ni}$ (следы). При временах выдержки 3 часа и температуре $1000\text{ }^\circ\text{C}$ образуется фаза TiNi и растет количество $(\text{Ti},\text{Hf})\text{Ni}$ с кубической решеткой. После 8 часов изотермической выдержки количество фазы TiNi значительно увеличивается и немного подрастает количество $(\text{Ti},\text{Hf})\text{Ni}$.

При температуре синтеза $1100\text{ }^\circ\text{C}$ и времени выдержки 8 ч количество фазы $(\text{Ti},\text{Hf})\text{Ni}$ с моноклинной решеткой (мартенсит) составляет 80 % об. Также наблюдаются фазы $(\text{Ti},\text{Hf})_2\text{Ni}$ и $\text{Hf}_7\text{Ni}_{10}$.

Ситуация кардинально меняется, когда температура изотермической выдержки становится равной $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Судя по результатам РФА ~ 95 % об. фазы $(\text{Ti},\text{Hf})\text{Ni}$ с решеткой $B19'$ ($a = 0,3070$, $b = 0,4074$, $c = 0,4924\text{ нм}$, $\beta = 104,14^\circ$) и ~ 5 % об. фазы $(\text{Ti},\text{Hf})_2\text{Ni}$ образуются уже после 15 минут изотермической выдержки. После 8 часов изотермической выдержки количество $(\text{Ti},\text{Hf})\text{Ni}$ достигает практически 100 % об. ($a = 0,3070$, $b = 0,4068$, $c = 0,4921\text{ нм}$, $\beta = 103,792^\circ$), однако, присутствуют «следы» $B2$, HfC и фаза типа Ti_2Ni (рисунок 3.1).

Анализ полученных данных показывает, что важнейшим фактором гидридно-кальциевого процесса является температура изотермической выдержки. Температурная зависимость количества фазы типа $(\text{Ti},\text{Hf})\text{Ni}$ при выдержке 8 часов представлена на рисунке 3.2. Рост температуры синтеза значительно интенсифицирует процесс образования фазы $(\text{Ti},\text{Hf})\text{Ni}$. Следовательно, можно сделать вывод, что из использованных в работе температурно-временных параметров синтеза оптимальной температурой является $1200\text{ }^\circ\text{C}$, в свою очередь время синтеза при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ практически не оказывает влияния на количество фазы $(\text{Ti},\text{Hf})\text{Ni}$ в синтезированном порошке и может быть минимальным, исходя из технологических особенностей и задаваться временем на прогрев контейнера с шихтой, при учете, что скорость нагрева контейнера в данной работе была на уровне $8 - 10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$.

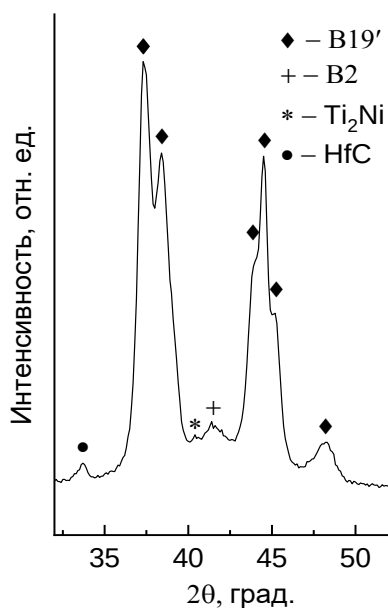


Рисунок 3.1 – Фрагмент дифрактограммы сплава $\text{Ti}_{28}\text{Ni}_{50}\text{Hf}_{22}$, синтезированного при $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 8 ч

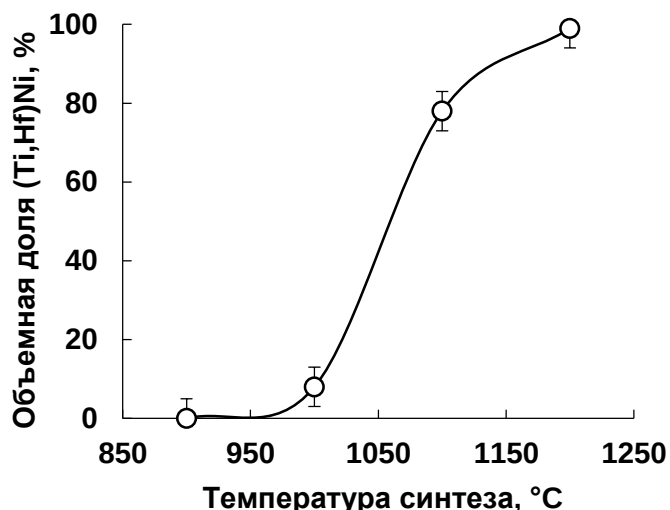


Рисунок 3.2 – Влияние температуры синтеза на количество фазы $(\text{Ti,Hf})\text{Ni}$ после 8 часов изотермической выдержки.

Подводя итог эволюцию фазового состава синтезированного порошка, как и стадийность синтеза, можно изобразить в виде схемы (рисунок 3.3). 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 $842\text{ }^{\circ}\text{C}$, и начинается процесс восстановления оксидов TiO_2 и HfO_2 . С появлением расплава кальция Ni начинаем в нем растворяться, при этом растворимость Ni в жидком кальции повышается с температурой (при $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $52,9\%$ мас., при $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $83,1\%$ 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. 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 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ сразу формируется практически 100% об. фазы $(\text{Ti,Hf})\text{Ni}$ с моноклинной решеткой B19'.

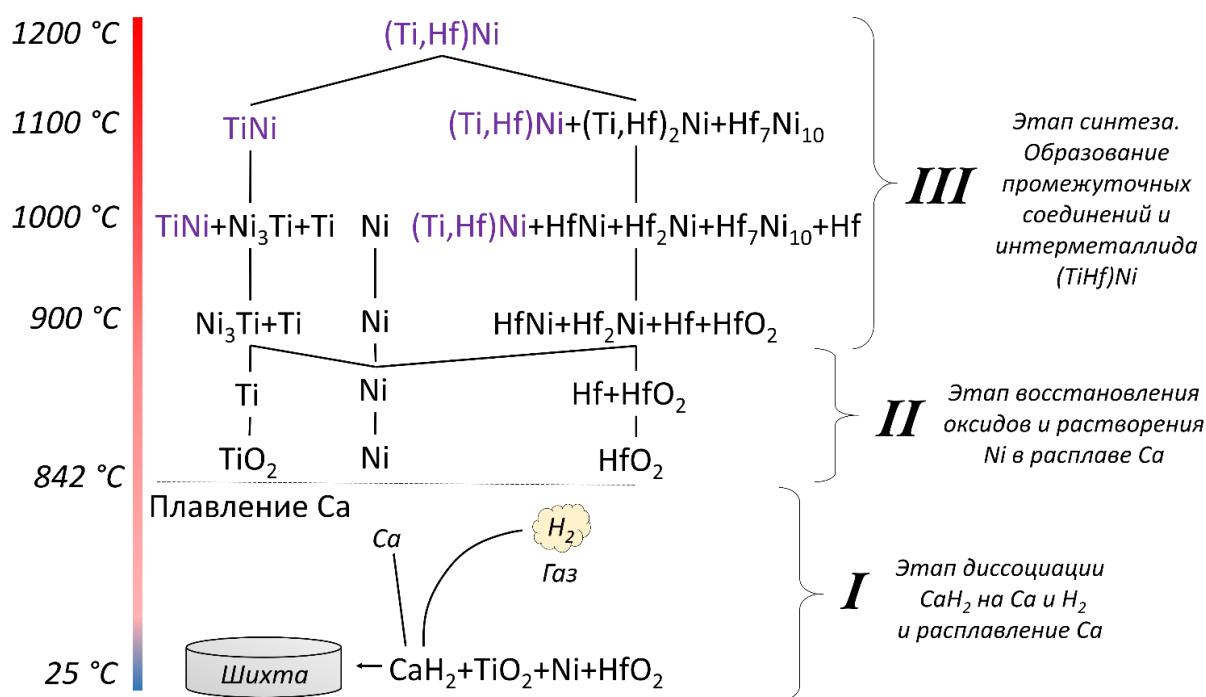


Рисунок 3.3 – Схема эволюции фазового состава при гидридно-кальциевом синтезе интерметаллида (Ti,Hf)Ni

При помощи сканирующей электронной микроскопии были исследованы шлифы порошков, синтезированных при различных температурах и одинаковой времени изотермической выдержки 8 ч. Основные результаты представлены на рисунке 3.4. Идентификацию фаз в структуре порошков выполняли на основе химического состава отдельных областей структуры при помощи энергодисперсионного анализа (ЭДС). В целом, фазы, обнаруженные при сканирующей электронной микроскопии, хорошо согласуются с результатами РФА. При температуре синтеза 900 °C в структуре порошка имеются частицы Ti и Hf, в которых в небольшом количестве (~ 5 % мас.) присутствуют другие компоненты (Ni, Ti или Hf). Также присутствуют фазы с Ni, например, Ti_2Ni , которая образована путем диффузии Ni из жидкого кальция в частицу восстановленного титана через поверхность, так как видна граница раздела между Ti и Ti_2Ni . При повышении температуры синтеза до 1000 °C образуются комплексные частицы, в которых отчетливо видны переходные диффузионные слои, представленные интерметаллидами систем Hf-Ni и Ti-Ni. При температуре 1100 °C структура порошка представлены фазами TiNi и (Ti,Hf)Ni. При 1200 °C все исследованные частицы представлены только интерметаллидом (Ti,Hf)Ni.

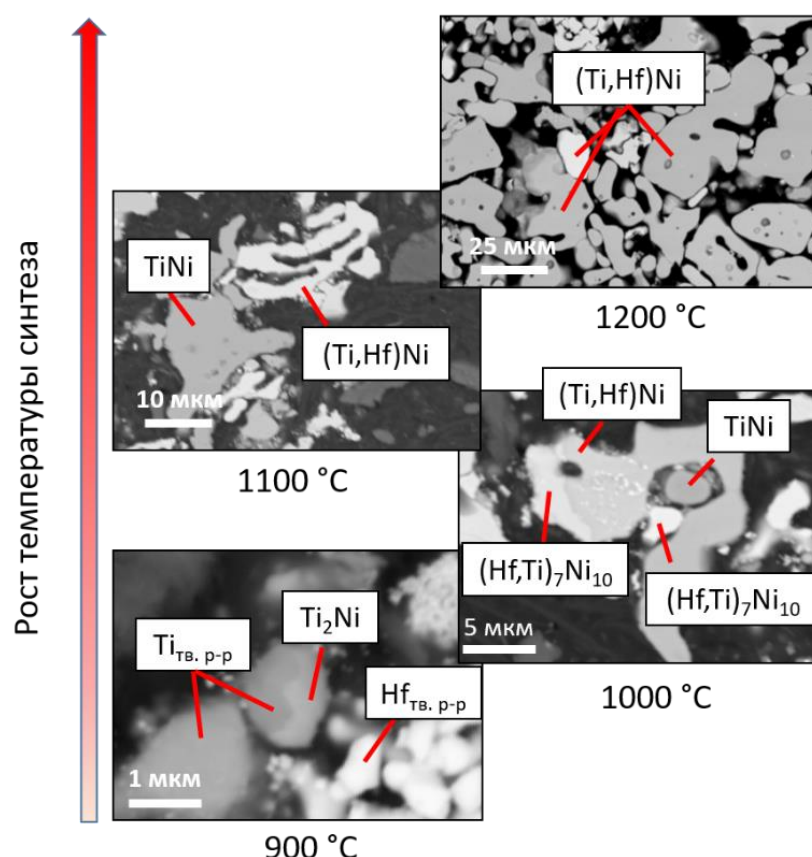


Рисунок 3.4 – Эволюция структуры порошка с ростом температуры гидридно-кальциевого синтеза

Наличие переходных интерметаллидных слоев указывает на диффузию компонентов в твердой фазе (гетеродиффузию), что, видимо, является основным механизмом образования фаз в системе Ti-Ni-Hf-Ca. Массоперенос атомов Ni осуществляется через расплав кальция из-за его высокой растворимости в жидком кальции, к поверхности восстановленных титана и гафния. Далее атомы Ni диффундируют в частицы титана и гафния, образуя фазы бинарных систем Hf-Ni и Ti-Ni. Затем данные фазы взаимодействуют между собой диффузионным путем через межчастичные контакты и образуют соединение (Ti,Hf)Ni

Другим фактором, указывающим на то, что сплавообразование контролируется диффузией компонентов в твердой фазе выступает то, что по данным РФА зависимость количества фазы (Ti,Hf)Ni от корня квадратного из времени синтеза при 1000 °C описывается линейным законом рисунок 3.5. В работах [79 – 80] на примере системы Mo-Si показано, что линейная зависимость прироста фазы от

корня квадратного из времени прямо указывает на диффузию компонентов в твердой фазе. То же самое наблюдается для реакционного спекания TiNi [82], где процесс синтеза очевидно контролируется данным механизмом.

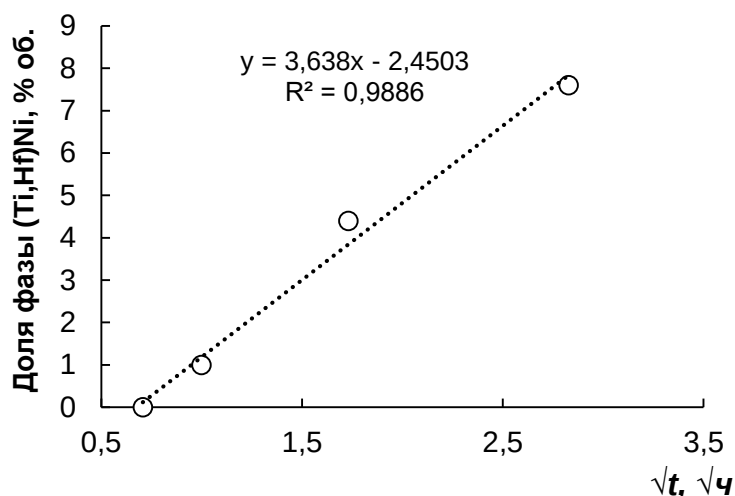


Рисунок 3.5 – Зависимость доли фазы (Ti,Hf)Ni в синтезированном порошке от корня квадратного из времени изотермической выдержки при температуре 1000 °C

То, что никель активно диффундирует в жидком кальции подтверждает его равномерное распределение в частицах синтезированного порошка (рисунок 3.6).

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, 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 рисунке 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.

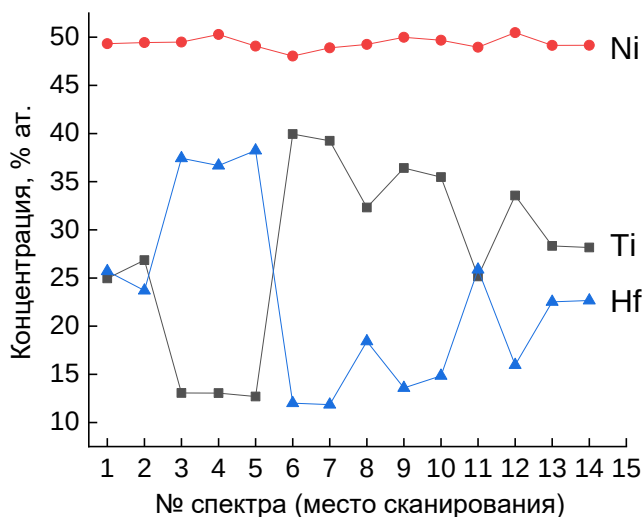
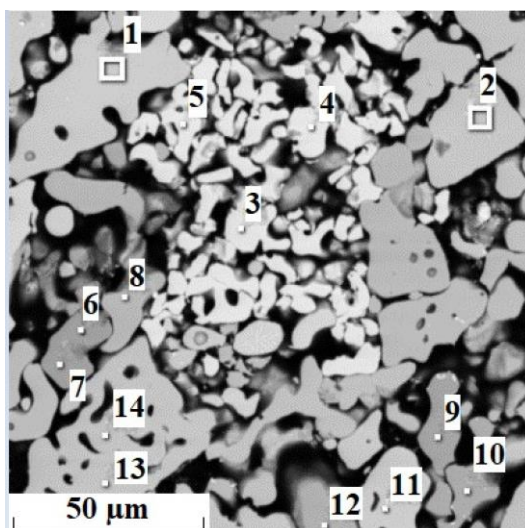


Рисунок 3.6 – Энергодисперсионный анализ (ЭДС) частиц порошка, синтезированного по режиму 1200 °С, 8 ч

Таким образом, даже при длительных временах изотермической выдержки (8 часов) и температуре 1200 °С синтезируются порошки с неоднородным распределением Ti и Hf от частицы к частице, однако, фазовый состав однороден и представляет собой B19'-мартенсит в количестве ~ 100 % об. (см. рисунок 3.1). Это объясняется формированием в каждой частице порошка около квазиэквивалентного состава $(\text{Ti,Hf})_{100-x}\text{Ni}_x$, где $x \sim 50$ % ат., что обеспечивает формирование решетки B19'-мартенсита при комнатной температуре, несмотря на неравномерное распределение Ti и Hf. Соответственно, процесс синтеза интерметаллида (Ti,Hf)Ni контролируется гетеродиффузией восстановленных Ti и Hf в твердой фазе, а жидкая фаза в виде расплава кальция играет роль транспортной системы для атомов Ni к восстановленным металлам, который диффундирует в них через поверхность раздела твердая фаза (частица Ti или Hf) - жидкость (расплав Ca).

В целом, основное преимущество гидридно-кальциевого метода перед реакционным спеканием (РС), в котором сплавообразование также идет по механизму твердофазной диффузии, видится в том, что свежевосстановленные металлы не содержат на поверхности оксидных пленок, которые затрудняют гетеродиффузию компонентов при РС, что обеспечивает высокие коэффициенты диффузии в условиях гидридно-кальциевого процесса. При этом размер частиц восстановленных

металлов Ti и Hf совсем невелик от нескольких микрометров до десятков микрометров и сопоставим с размером исходных оксидов, что положительно влияет на скорость синтеза. Также нельзя забывать положительное влияние вакансий на скорость диффузии, концентрация которых при 1200 °C может быть достаточно большой, так как температура плавления интерметаллида (Ti,Hf)Ni находится на уровне 1300 °C. Поэтому для получения желаемого соединения методом гидридно-кальциевого синтеза требуется гораздо меньше времени, чем при РС, даже в том случае, если компоненты не растворимы в жидком кальции (синтез контролируется твердофазной диффузией).

Выше приведенные рассуждения позволяют сделать полезный вывод с точки зрения технологии. Таким образом, для синтеза порошка с однородным распределением компонентов (от частицы к частице порошка) методом гидридно-кальциевого синтеза необходимо оптимизировать смешивание шихтовых компонентов и добиться высокой однородности распределения компонентов в шихте. Увеличение времени и температуры изотермической выдержки при синтезе не приведет к перераспределению Ti и Hf в порошке, так как процессы гомогенизации протекают только в пределах отдельных частиц порошка.

3.2 Формирование структуры при консолидации интерметаллида (Ti,Hf)Ni

Создание устройств и конструкций с применением сплавов с памятью формы подразумевает наличие компактных заготовок в виде полуфабрикатов (пруток, лист, проволока), что требует получать компактную заготовки из исходного порошка.

Шуйцев А.В. показал, что для получения компактных заготовок из гидридно-кальциевого порошка интерметаллида TiNi хорошо подходит традиционный метод консолидации – прессование порошка и дальнейшее спекание прессовки в атмосфере вакуума. Вакуумное спекание порошков TiNi при 1290 °C ($\sim 0,98T_{пл}$) позволяет достигнуть 98 % от теоретической плотности. Однако, вероятно, присутствие тугоплавкого компонента в случае тройного интерметаллида (Ti,Hf)Ni замедлит кинетику спекания.

Для получения компактных заготовок по аналогии с работой Шуйцева А.В. была выбрана следующая схема консолидации: холодное изостатическое прессование порошка и дальнейшее вакуумное спекание прессовки.

В таблице 3.4 показан химический состав порошка интерметаллида (Ti,Hf)Ni, синтезированный при 1200 °С, 8 ч. Высокое содержание водорода является особенностью технологии. После отжига в вакууме при 800 °С в течение 30 минут уровень водорода снизился до 0,004 % мас.

Таблица 3.4 – Химический состав синтезированного порошка

Состав сплава % ат. (% мас.)	Основные элементы, % ат. (% мас.)			Примеси, % мас.				
	Ni	Ti	Hf	O	N	C	H	Ca
Ti ₂₈ Ni ₅₀ Hf ₂₂ (Ti - 35,8Ni- 47,9Hf)	49,9 (35,5)	28,4 (16,5)	21,7 (46,8)	0,093	0,036	0,040	0,300	0,090

Порошок консолидировали методом холодного изостатического прессования при давлении 200 МПа, после чего проводили вакуумное спекание прессовок при температуре 1250 °С в течение 2 часов. Температура спекания была выбрана на уровне 0,98T_{пл.} на основании температуры плавления (T_{пл.}) свободно насыпанного порошка (1281 °С), определенной методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). После спекания исследовали пористость и однородность распределения элементов.

Пористость после спекания, определенная металлографическим методом, находится на уровне 38±2 %, наблюдается открытая пористость. Форма пор нерегулярная, с искривленными границами, сформированная границами порошинок (рисунок 3.7,а), что говорит о начальном этапе спекания, на протяжении которого формируются межчастичные контакты (перешейки), что довольно странно для температуры 0,98T_{пл.}

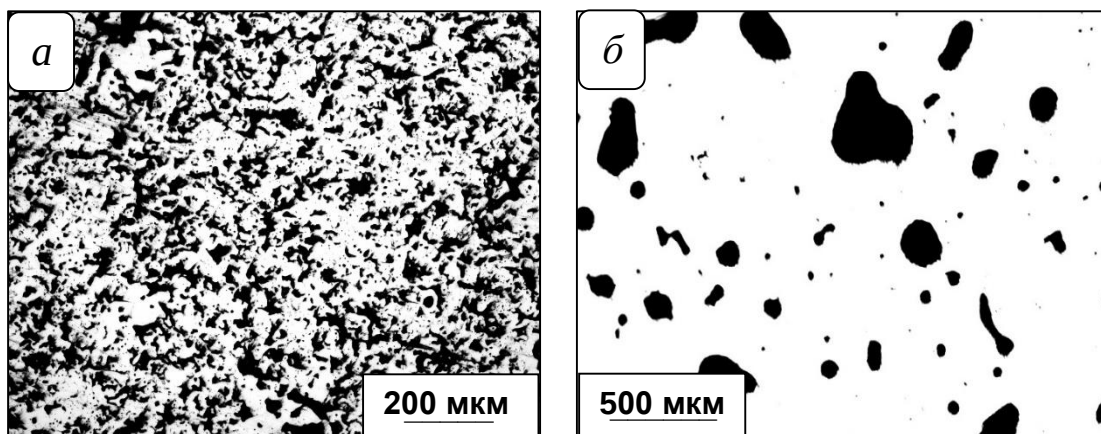


Рисунок 3.7 – Структура спеченной заготовки после вакуумного спекания: 1250 °С, 2 ч. (а); 1300 °С, 3 ч. (б)

Повторное определение $T_{пл.}$ на образце после спекания при 1250 °С, 2 часа, показало, что температура плавления пористой заготовки составила 1310 °С, что сопоставимо с бинарным сплавом TiNi. Отличие $T_{пл.}$ порошка от объемных материалов может быть вызвано рядом факторов, например, адсорбированными газами, дисперсностью порошка и т.д. После спекания 1300 °С и выдержке 3 часа ($0,99T_{пл.}$ пористой заготовки) пористость по данным металлографического исследования снизилась до $6,5 \pm 2,0$ % и стала полностью закрытой. Форма пор близка к сферической (рисунок 3.7,б), что указывает на процессы коалесценции. Размер пор варьируется от нескольких микрометров до сотен микрометров. Попытки повысить температуру спекания приводят к частичному или полному оплавлению образца.

Чтобы установить влияние Hf на спекаемость были дополнительно получены порошки квазиэквивалентных сплавов $Ni_{50}Ti_{50-x}Hf_x$, где $x = 0, 9,3, 13,6, 21,7$ % ат. (по данным химического анализа). На основе температур плавления свободно насыпанных порошков (1277, 1279, 1278, 1281 °С для 0, 9,3, 13,6 и 21,7 % ат. Hf соответственно) прессовки спекали в вакууме при одной гомологической температуре ($0,98 T_{пл.}$ порошка), после чего определяли пористость металлографическим методом. В целом, влияние добавок Hf на пористость порошковой заготовки имеет линейный характер (рисунок 3.8).

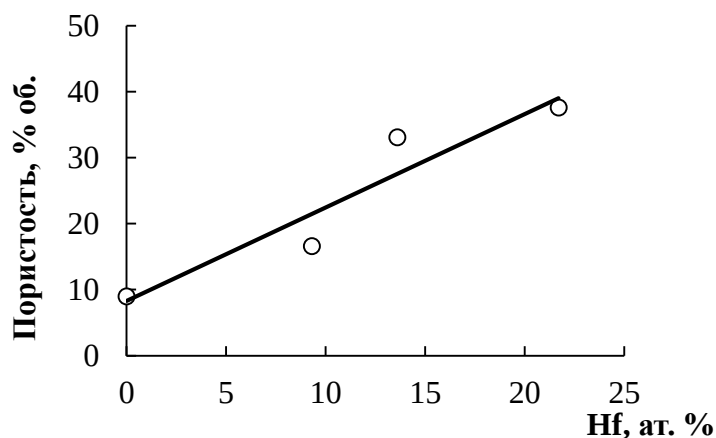


Рисунок 3.8 – Влияние Hf на пористость порошковых заготовок сплава $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50-x}\text{Hf}_x$ ($x = 0, 9,3, 13,6$ % ат.), спеченных при $0,98T_{\text{пл}}$ порошка в течение 2 ч

С увеличением содержания гафния в сплаве пористость спеченных заготовок увеличивается. Однако интересен тот факт, что Hf практически не оказывает влияние на $T_{\text{пл}}$ бинарного интерметаллида TiNi, но значительно замедляет кинетику спекания. Таким образом, получение заготовок интерметаллида (Ti,Hf)Ni с остаточной пористостью менее 1-2 % методом вакуумного спекания не предоставляется возможным с практической точки, однако, возможно получать заготовки с закрытой пористостью. Следовательно, операция термомеханической обработки (ТМО) для гидридно-кальциевых порошковых сплавов на основе интерметаллида (Ti,Hf)Ni является необходимой операцией с точки зрения повышения плотности и улучшения структуры материала.

Ранее было показано, что содержание элементов от частице к частице порошка различно (см. рисунок 3.6). Методом энергодисперсионного анализа (ЭДС) установлено, что разброс концентрации Ni в порошке синтезированного при $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 8 часов составляет 1,6 % ат. (рисунок 3.6). Разброс концентраций Hf и Ti в крайнем случае может достигать 27 % ат. После вакуумного спекания неравномерное распределение элементов, в целом, наследуется образцом после спекания (рисунок 3.9). Однако никель распределен гомогенно в пределах трех бывших частиц порошка (зерен) (рисунок 3.9,а), а разница в содержании титана и гафния в отдельных зернах существенно уменьшилась по сравнению с порошковым состоянием, но осталась значимой.

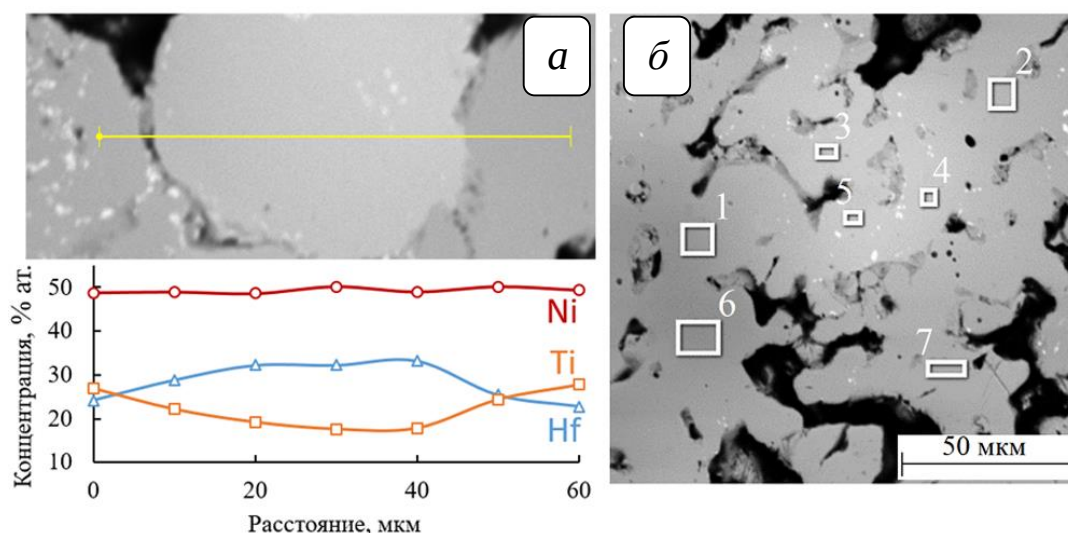


Рисунок 3.9 – Распределение элементов вдоль нескольких зерен (а) и области определения локального элементного состава сплава (б) после спекания 1250 °С, 2 часа

Таблица 3.4 – Результаты микрорентгеноспектрального анализа к рисунку 3.9,б

№ спектра	Основные элементы, % ат.		
	Ti	Ni	Hf
1	34	49,2	16,8
2	27	49,5	23,5
3	23	49,3	27,7
4	23	49,1	27,9
5	23	49,4	27,6
6	35	49,2	15,8
7	29	49,5	21,5

Содержание Hf и Ti в зависимости от места сканирования может варьироваться в пределах 12 % ат. (таблица 3.4). В структуре имеются дисперсные выделения, которые в режиме обратно-отраженных электронов интерпретируются как области белого цвета, в которых концентрация Hf варьируется от 60 до 75 % ат. Подобные включения похожей морфологии наблюдали в работах [50, 83, 84]. В [83] авторы утверждают, что выделения представляют собой HfC. В [84] сообщается, что в обогащенных гафнием и/или никелем сплавах, как правило, образуется HfO₂.

В [50] в зависимости от типа технологии плавки в структуре могут быть обнаружены как HfO₂, так и HfC. Как правило, соединение HfC присутствует в образцах, полученных вакуумно-индукционной плавкой в графитовом тигле [50, 83], в

других случаях это оксид гафния. В случае порошкового сплава, исследование состава включений при помощи ЭДС анализа не показало наличие в них углерода, однако, присутствие кислорода надежно фиксируется. Можно сделать вывод, что данные соединения представляют собой оксид гафния. Объемная доля включений, определенная по 6 полям зрения, составляет $0,81 \pm 0,18$ %. Вероятно, данные соединения образуются в процессе спекания при взаимодействии матрицы сплава с воздухом, заключенным в объеме пор. Например, поверхность некоторых пор покрыта данными выделениями (рисунок 3.11,в). Анализ порошка данного сплава (рисунок 3.6) и порошков других составов показал, что Hf-обогащенные соединения не наблюдаются в структуре порошков, даже в частицах с концентрацией гафния выше 30 %, однако, присутствуют в компактных заготовках.

В образце, полученным спеканием при $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($0,99T_{\text{пл}}$ пористой заготовки – далее будет употребляться, как $T_{\text{пл}}$) в течение 3 часов (рисунок 3.10) разброс концентраций Hf и Ti в среднем составил 4 % ат., что существенно меньше, чем в образце после спекания по режиму $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($0,96T_{\text{пл}}$), 2 часа. Различие в содержании никеля приблизительно 1 %. В целом можно отметить положительное влияние повышенной температуры спекания и увеличенного времени изотермической выдержки на однородность распределения компонентов в спеченном образце сплава.

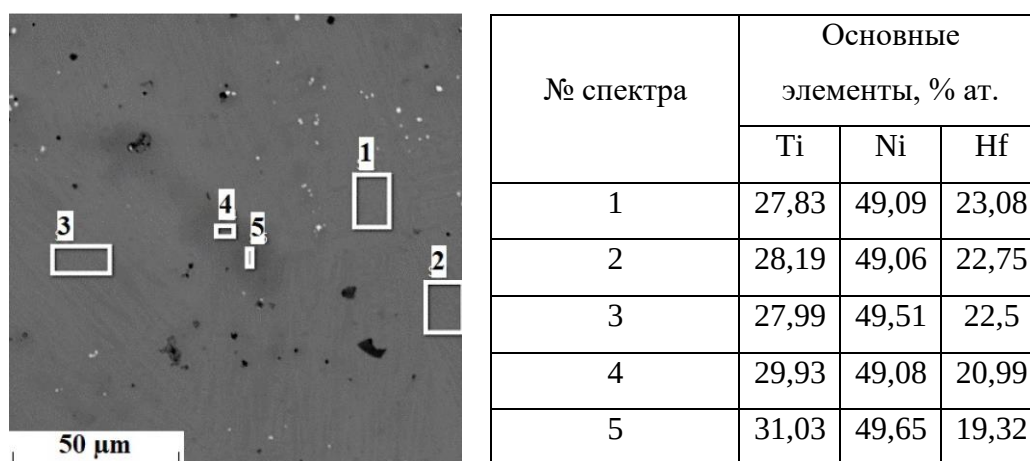


Рисунок 3.10 – Микроструктура сплава после спекания $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 часа

С целью добиться более однородного распределения компонентов в объеме применили гомогенизационные отжиги образцов. На рисунке 3.11 представлены

микроструктуры образцов сплава отожженных при 1000 °С с продолжительностью 4 и 16 часов и результаты локального химического анализа (ЭДС).

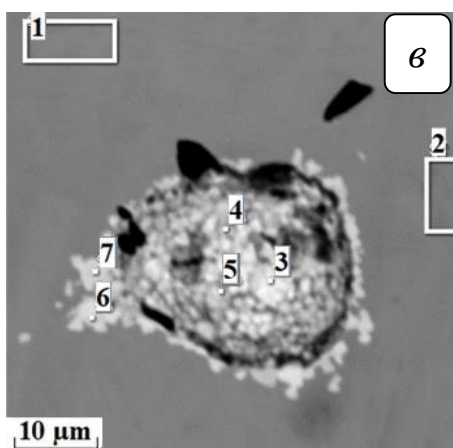
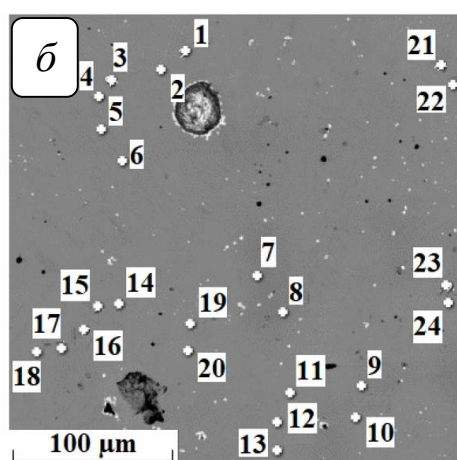
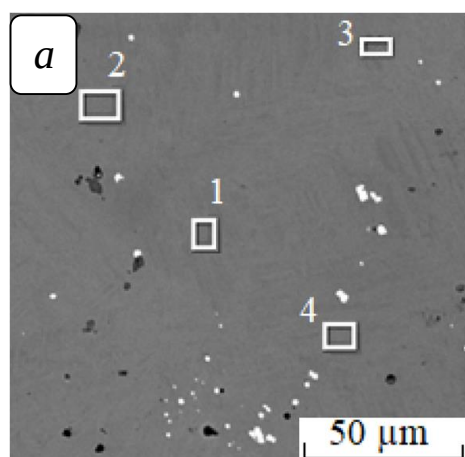


Рисунок 3.11 – Структура образца после вакуумного спекания 1300 °С, 3 ч и отжига 1000 °С, 4 ч (а), 16 часов (б), включения HfO_x на границе пора-матрица

Отжиг 1000 °С, 4 ч				
№ спектра	Основные элементы, % ат.			
	Ti	Ni	Hf	
1	29,3	49,78	20,92	
2	28,78	49,12	22,1	
3	29,08	49,0	21,92	
4	28,69	48,6	22,71	
Отжиг 1000 °С, 16 ч				
1	29,35	49,34	21,31	
2	29,13	48,86	22,01	
3	29,46	48,72	21,81	
4	29,26	49,37	21,37	
5	29,0	49,25	21,76	
6	28,88	49,35	21,77	
7	30,61	49,1	20,3	
8	30,58	48,89	20,53	
9	29,85	49,04	21,11	
10	29,73	49,3	20,97	
11	29,17	48,77	22,06	
12	29,18	48,91	21,9	
13	29,17	49,18	21,65	
14	28,98	49,26	21,75	
15	29,32	49,32	21,37	
16	29,29	49,4	21,31	
17	29,74	48,97	21,28	
18	28,89	49,42	21,69	
19	28,89	49,72	21,39	
20	28,78	49,43	21,79	
21	29,27	49,15	21,58	
22	29,32	49,05	21,63	
23	29,13	49,44	21,43	
24	29,06	49,63	21,32	
Рис. 3.11в				
1	28,7	49,42	21,9	
2	29,7	48,98	21,4	
3	7,39	3,14	60,3	29,13 (O)
4	7,64	7,11	39,7	45,53 (O)
5	7,41	5,88	50,1	36,61 (O)
6	11,0	8,71	80,3	
7	11,7	5,17	83,1	

Разброс концентрации Ni после отжига 4 и 16 часов одинаковый и составляет около 1 - 1,2 % в зависимости от места сканирования, что аналогично спеченному образцу при 1300 °С, 3 часа. Определение локального химического состава в

трех различных полях зрения показало, что разброс концентраций Hf и Ti в образце после отжига 1000 °С, 4 часа уменьшился с 4 % ат. до 2 % ат. по сравнению со спеченным состоянием. Отжиг продолжительностью 16 часов значительно не повлиял на распределение Hf и Ti в образце. Таким образом, можно предположить, что получение более гомогенного состояния возможно путем оптимизации технологии смешивания исходных компонентов и получение гомогенного порошка по химическому составу или увеличение длительности гомогенизационных отжигов, наподобие литых сплавов, для которых обычно применяется 48-72 ч (2-3 дня).

Важной характеристикой СПФ являются температуры и температурный интервал обратного мартенситного превращения (МП), так как при данных температурах и в данном температурном интервале происходит восстановление формы при нагреве (реализуется ЭПФ). Для практического использования важно иметь узкий интервал формовосстановления, а, соответственно, узкий температурный интервал МП на уровне 30-50 °С, что обычно наблюдается в литых сплавах с высокой степенью однородности после нескольких переплавов и длительного гомогенизационного отжига (обычно 48-72 ч).

Чтобы проследить влияние параметров спекания и термической обработки на температуры МП проводили исследования на дифференциальном сканирующем калориметре в режиме нагрева до 400 °С. Результаты показаны на рисунке 3.12,а. Регистрируемые тепловые эффекты, связанные с протеканием МП, позволили определить температуры начала (A_n) и конца (A_k) и температурный интервал обратного МП, которые представлены в таблице 3.5.

При нагреве спеченного образца по режиму 1250 °С, 2 часа не обнаружено никаких эффектов на ДСК-кривой. Их отсутствие можно объяснить чувствительностью температур B19' ↔ B2 перехода к концентрации элементов в сплаве. Набор твердых растворов с разной концентрацией гафния и титана (см. рисунок 3.9, таблица 3.4) способствует развитию обратного мартенситного превращения в очень широком интервале температур, и, следовательно, пик «размазан» во всем температурном интервале исследования. Аналогичный эффект наблюдали в [85].

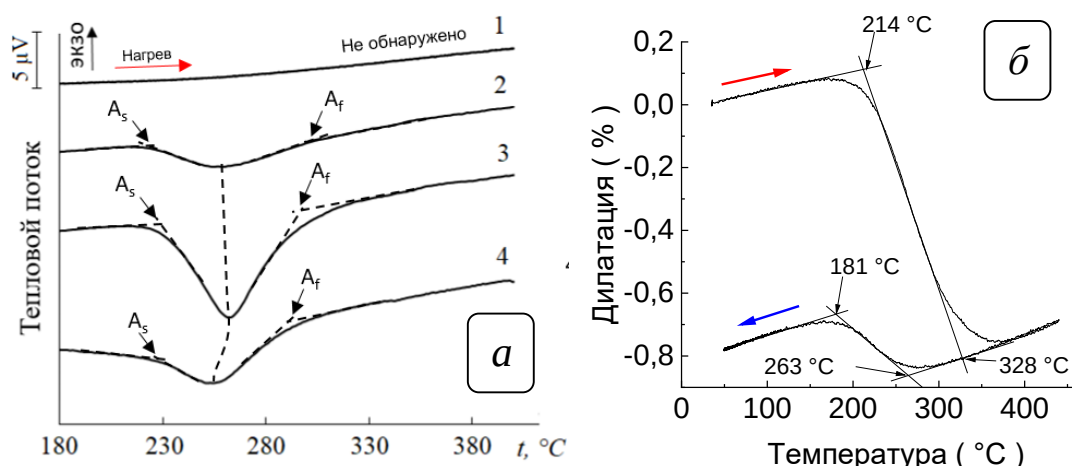


Рисунок 3.12 – ДСК-кривые, полученные при нагревании: 1 – спекание 1250 °C, 2 часа; 2 – спекание 1300 °C, 3 часа; 3 – спекание 1300 °C, 3 часа + отжиг 1000 °C, 4 часа; 4 – спекание 1300 °C, 3 часа + отжиг 1000 °C, 16 часов (а); дилатометрия образца после спекания 1250 °C, 2 часа (б)

Таблица 3.5 – Характеристики обратного МП порошкового интерметаллида (Ti,Hf)Ni

Состояние	A_n , °C	A_k , °C	$\Delta A = A_k - A_n$, °C
Спекание 1250 °C, 2 ч ($0,96T_{пл.}$)	214	328	114
Спекание 1300 °C, 3 ч ($0,99T_{пл.}$)	221	306	85
отжиг 1000 °C, 4 часа	231	294	63
отжиг 1000 °C, 16 часа	227	291	64

Дополнительно были проведены дилатометрические исследования в состоянии после спекания 1250 °C, 2 часа (рисунок 3.12,б). Обнаруженные дилатометрические эффекты при охлаждении и нагреве в диапазоне 25 - 400 °C, связанные с прямым и обратным МП, указывают, что МП действительно протекает, но в широком интервале температур. Температура начала и конца, и ширина интервалов прямого и обратного МП, определенные по началу и концу дилатации, составили: $M_n = 263$ °C, $M_k = 181$ °C, $A_n = 214$ °C, $A_k = 328$ °C, $A_k - A_n$ (ΔA) = 114 °C.

Спекание по режиму 1300 °C ($0,99T_{пл.}$), 3 часа дает более равномерное распределение элементов в матрице относительно спекания 1250 °C ($0,96T_{пл.}$), 2 часа, поэтому удастся зафиксировать небольшой пик на ДСК-кривой. Последующий отжиг при 1000 °C длительностью 4 и 16 часов приводит к появлению более выраженных пиков. Очевидно, это происходит из-за выравнивания химического состава, особенно по концентрации Ti и Hf. Гомогенизация при отжиге приводит к уменьшению величины ΔA (таблица 3.5), то есть к сужению интервала обратного

МП. При этом температуры A_k и A_n с увеличением времени отжига до 16 часов немного смещаются в область более низких температур, а пик становится более пологим (уменьшается энтальпия превращения), что, вероятно, связано с изменением состава матрицы в ходе растворения/выделения вторичных фаз при отжиге, например, Hf-обогащенных фаз.

Таким образом, при переходе от одной технологической операции к другой (синтез порошка сплава → вакуумное спекание при 1250 или 1300 °С → вакуумный отжиг при 1000 °С различной длительности спечённых образцов) непрерывно повышается однородность сплава. Наглядно это показано на рисунке 3.13. 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.

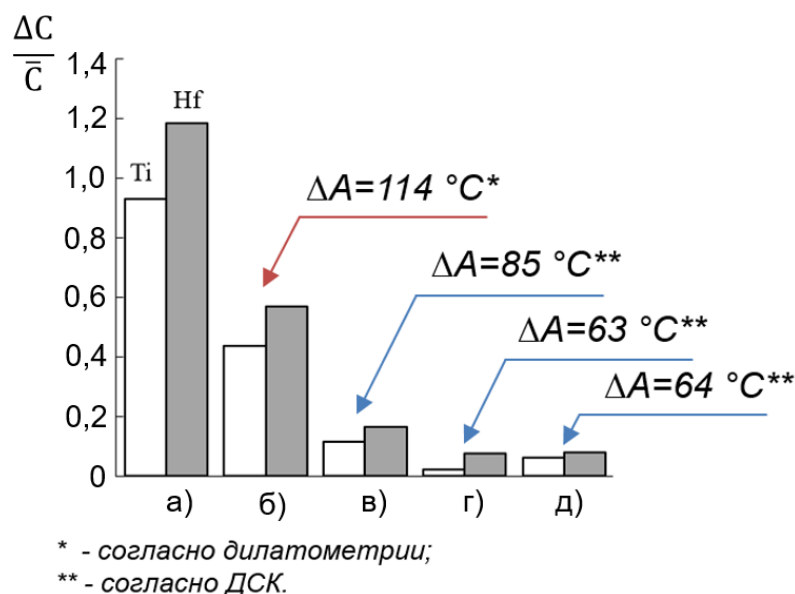


Рисунок 3.13 – Гомогенность сплава в зависимости от технологического этапа:

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

Из рисунка 3.13 видно, что порошковое состояние характеризуется неоднородным распределением Ti и Hf. Консолидация значительно повышает однородность сплава, причём тем сильнее, чем выше температура спекания, а применение гомогенизирующих отжигов позволяет дополнительно улучшить равномерность распределения компонентов в матрице. По мере повышения однородности распределения элементов в матрице меняется характер ДСК-кривых, и сужается интервал обратного МП (ΔA).

Выводы по главе:

1. Установлена возможность синтеза интерметаллида $TiNi$, легированного Hf , с гомогенным фазовым составом в условиях гидридно-кальциевого процесса. Показано возможность получения компактных заготовок с закрытой пористостью из него методом прессования и вакуумного спекания.

2. Экспериментально показано, что процесс синтеза контролируется гетеродиффузией восстановленных металлов (титана и гафния) через межчастичные контакты в твердой фазе и диффузией никеля из жидкого кальция в твердую фазу (титан и гафний) через поверхность восстановленных металлов с образованием сначала промежуточных соединений $TiNi_3$ и $HfNi$, Hf_2Ni , Hf_7Ni_{10} , а затем требуемого соединения $(Ti,Hf)Ni$. Расплав кальция выполняет функцию транспортной системы для атомов Ni .

3. Показано, что при гидридно-кальциевом синтезе рост температуры изотермической выдержки в интервале 900-1200 °C значительно интенсифицирует процесс образования фазы $(Ti,Hf)Ni$. Длительные времена изотермической выдержки (8 часов) при температуре 1200 °C не позволяют получать порошки однородные по химическому составу, особенно по Ti и Hf . Неоднородное распределение Ti и Hf формируется на этапе смешивания шихтовых компонентов и определяется составом локальных областей в объеме шихты, где возможна гетеродиффузия через непосредственный контакт частиц, так как данные компоненты малорастворимы в жидком кальции, в отличие от Ni , который относительно однородно распределен в объеме порошка. Негомогенное распределение основных элементов в порошке сохраняется после вакуумного спекания, что требует проводить дополнительно гоменизационные отжиги компактных образцов.

4. Установлено, что легирование Hf замедляет процесс спекания интерметаллида $TiNi$, причем увеличение концентрации Hf линейно увеличивает пористость заготовок, спеченных в идентичных условиях. Показано, что после вакуумного твердофазного спекания можно получать порошковые заготовки интерметаллида $(Ti,Hf)Ni$ с закрытой пористостью, однако, в теле заготовки доля пор находится на

уровне 6 % об. даже при температуре спекания равной $0,99T_{пл.}$ сплава, что обуславливает необходимость пластической деформации для повышения плотности и улучшения структуры заготовок.

5. В образце с высокой неоднородностью химического состава (спекание 1250 °С, 2 часа) интервал обратного МП (ΔA) достигает 114 °С. По мере повышения однородности сплава в ходе термических обработок интервал МП сужается до ~ 64 °С. Сплавы с памятью формы с широким интервалом МП могут быть использованы в качестве демпфирующих устройств, так как двухфазное состояние ($B2+B19'$) сохраняется в широком температурном интервале, что обеспечит высокую демпфирующую способность, несмотря на колебание эксплуатационных температур.

Глава 4. Исследование деформационного поведения сплава на основе интерметаллида (Ti,Hf)Ni

Известно, что сплавы системы Ti-Ni-Hf на основе интерметаллида (Ti,Hf)Ni (далее сплавы TiNiHf) с высокой концентрацией гафния (10 % ат. и более) плохо поддаются пластической деформации из-за низкого ресурса пластичности [86, 87]. Это 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 термомеханической обработке (ТМО) присутствует из-за наличия остаточной пористости в теле спеченной заготовки. Однако в работах [88, 89] удалось показать, что пластическая деформация улучшает функциональные свойства сплавов TiNiHf относительно исходного (литого) состояния. Известно, что сплавы TiNiHf демонстрируют величину обратимой деформации на уровне 3 – 4 %, что гораздо меньше, чем это наблюдается в бинарном TiNi (10 – 12 и более %). При этом теоретические расчеты показали, что интерметаллид (Ti,Hf)Ni обладает большим кристаллографическим ресурсом деформации решетки при превращении, чем это наблюдается в бинарном интерметаллиде TiNi [90]. Учитывая тенденцию к улучшению комплекса свойств

бинарного TiNi при пластической деформации, можно ожидать, что аналогичный эффект может быть достигнут на TiNiHf, однако, для этого необходимо подобрать режимы и схемы ТМО, при которых бы материал обладал достаточным ресурсом пластичности, чтобы накапливать деформацию.

Для решения проблемы труднообрабатываемых материалов, в частности в вопросах горячей деформации и выбора подходящих параметров ТМО, в литературе известен метод исследования деформационного поведения при помощи модельного эксперимента путем одноосного сжатия серии образцов при разных скоростях деформации и температурах. В результате математической обработки экспериментальных данных строится карта деформации, которая представляет собой либо поверхность отклика, либо ее проекцию на плоскость в координатах логарифм скорости деформации – температура деформации таких параметров, как коэффициент диссипации энергии (η) и коэффициент неустойчивости (ζ) для квазиизотермических условий в зависимости от температурно-скоростных условий деформации [91]. В общем случае величина η и ζ будет зависеть от того, какие структурные изменения и какой механизм структурообразования будет протекать во время деформации (динамический возврат, рекристаллизация и т.д.) при определенной температуре и скорости деформирования. Это позволяет выбирать оптимальные температурно-скоростные параметры ТМО и переносить их на реальные схемы деформирования (ковка, экструзия, прокатка и т.д.). Данный метод применялся ранее для сплавов TiNi [92], TiNiNb [93], различных алюминиевых сплавов [94] и других материалов [91].

4.1 Характеристика исследуемого материала

Для исследования деформационного поведения трехкомпонентного интерметаллида (Ti,Hf)Ni была получена опытная партия порошка состава $\text{Ti}_{29,7}\text{Ni}_{50,3}\text{Hf}_{20}$ % ат. при помощи гидридно-кальциевого синтеза по режиму, отработанному в главе 3 – температура синтеза 1200 °С, время выдержки 8 часов. Химический состав опытной партии представлен в таблице 4.1. 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.

Таблица 4.1 – Содержание примесей в порошке исследуемого сплава (% мас.)

О	С	N	Н	Ca
0,090	0,045	0,012	0,0015*	0,15

* - после вакуумного отжига.

На рисунке 4.1 показано СЭМ-изображение структуры исследуемого порошкового сплава $Ti_{29,7}Ni_{50,3}Hf_{20}$ после спекания и отжига. Спекание проводили при температуре 1300 °C ($0,99T_{пл.}$), отжиг при температуре 1000 °C в течение 10 часов.

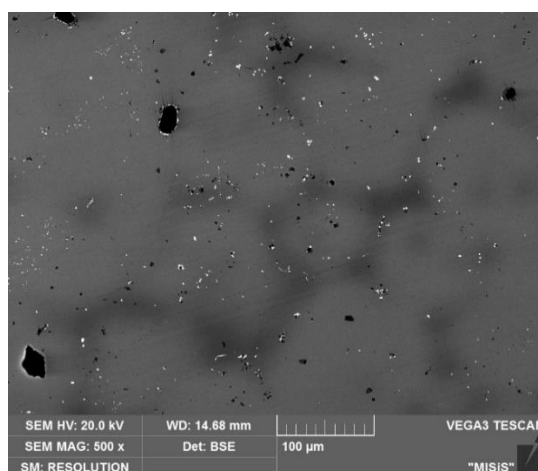


Рисунок 4.1 – СЭМ-изображение, полученное в режиме обратно-рассеянных электронов, структуры порошкового сплава $Ti_{29,7}Ni_{50,3}Hf_{20}$ после спекания и гомогенизационного отжига

В структуре содержатся поры (черные области), а также включения белого цвета. Имеются темно-серые и светло-серые области. Вероятно, что светло-серая область – это тело зерна, а темно-серая – граница зерна или приграничная зона. ЭДС анализ показал, что состав темно-серых структурных областей Ti – $29,9 \pm 0,4$ % ат.; Ni – $49,8 \pm 0,3$ % ат.; Hf – $20,2 \pm 0,6$ % ат, а состав светло-серых областей - Ti – $27,74 \pm 0,24$ % ат.; Ni – $49,8 \pm 0,3$ % ат.; Hf – $22,3 \pm 0,4$ % ат. Светлые включения представляют собой включения оксида гафния, что было обнаружено ранее в главе 3. Пористость заготовки после спекания и гомогенизационного отжига по данным металлографических исследований составляет 8 % об.

4.2 Характеристика диаграмм деформации

Диаграммы деформации в координатах истинное напряжение (σ) – логарифмическая деформация (ϵ) представлены на рисунке 4.2.

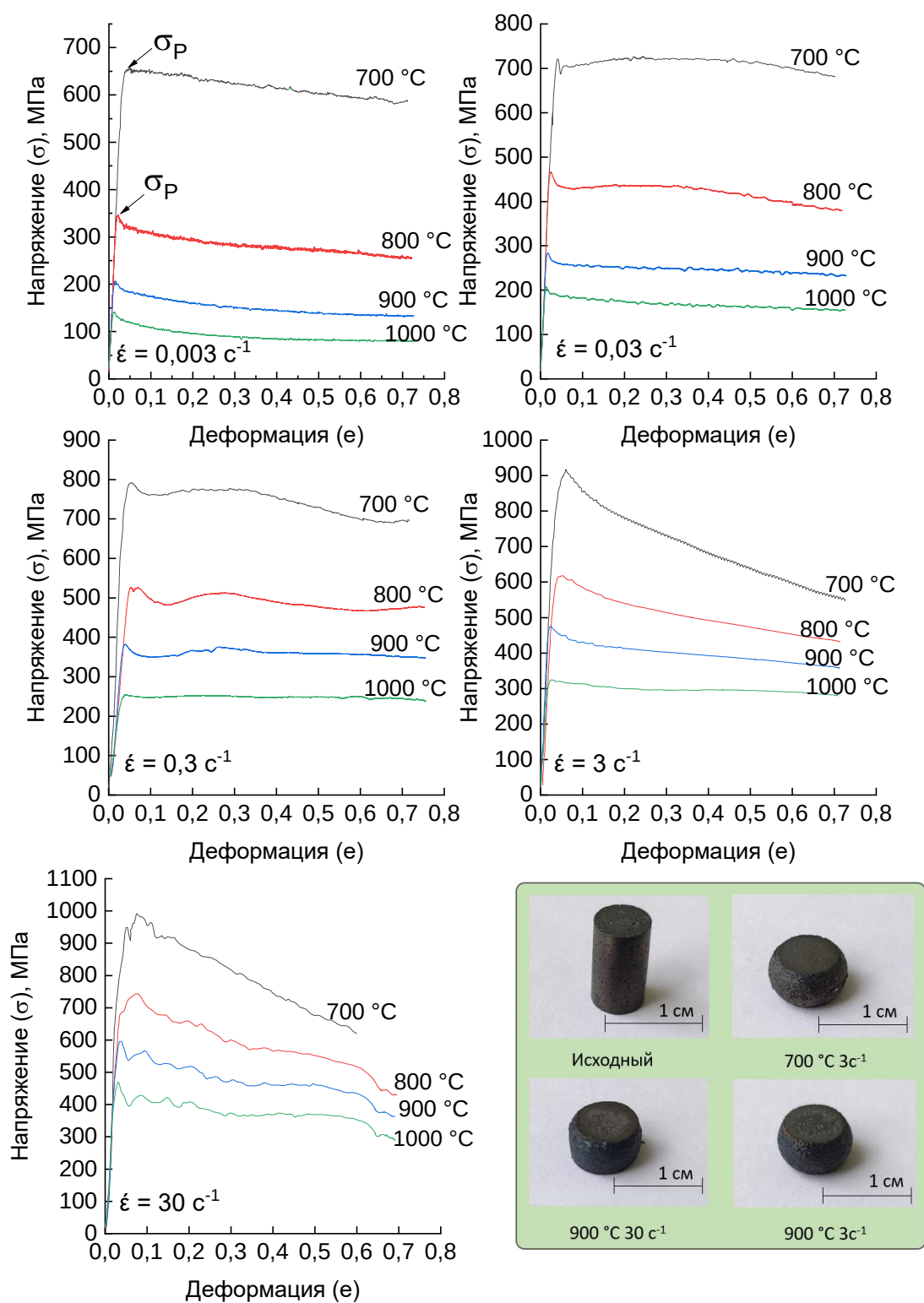


Рисунок 4.2 – Экспериментальные диаграммы деформации при различных температурно-скоростных параметрах и внешний вид образцов до и после деформации

На кривых деформации можно выделить три участка. На первом участке происходит упругая деформации, при этом напряжения резко нарастают при малом изменении степени деформации.

В области упругопластического перехода наблюдается пик напряжений (σ_p), который может быть связан с развитием динамической рекристаллизации, что также наблюдалось в других работах на примере литых сплавов TiNi и TiNiHf [95, 96].

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. На этом участке процессы разупрочнения и упрочнения компенсируют друг друга. 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 $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и скорости деформации 3 и 30 с^{-1} . Подобное поведение наблюдалось при испытании сплава $\text{Ni}_{49}\text{Ti}_{36}\text{Hf}_{15}$ при аналогичных типе и режимах нагружения [95]. Наиболее вероятно, что 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 (рисунок 4.3,а).

На рисунке 4.3,а 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 $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и $0,003 \text{ с}^{-1}$; 2 – изменение температуры с максимумом, кривая $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и 3 с^{-1} ; 3 – монотонный рост температуры образца с ростом степени деформации, кривая $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и 3 с^{-1} . Характер изменения температуры образца во время деформации зависит от температуры и от скорости деформации (рисунок 4.3,б).

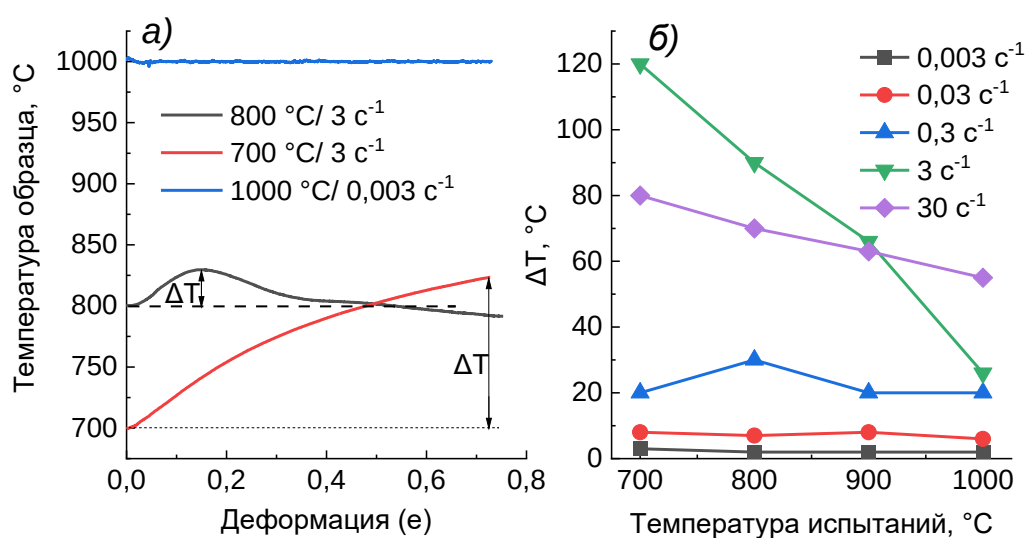


Рисунок 4.3 – Влияние накопленной деформации на температуру образца при испытаниях (а) и зависимость величины эффекта деформационного нагрева (ΔT) от температуры испытаний при различной скорости деформирования (б)

Нагрев при деформировании образца (ΔT) начинает быть явно выражен при скоростях деформации $0,3 \text{ c}^{-1}$ и выше. При скоростях деформации ниже $\dot{\epsilon} = 0,3 \text{ c}^{-1}$ величина ΔT для всех температур деформации находится в диапазоне $2 - 8 \text{ }^{\circ}\text{C}$. При $\dot{\epsilon} = 0,3 \text{ c}^{-1}$ ΔT составляет не более $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, а максимум ΔT соответствует «провалам» кривой деформации при температурах $700 - 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$. То есть деформационный нагрев приводит к волнообразному виду зависимости $\sigma(\epsilon)$ на третьем участке диаграмм при $\dot{\epsilon} = 0,3 \text{ c}^{-1}$. Максимальную величину $\Delta T = 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдали для $\dot{\epsilon} = 3 \text{ c}^{-1}$ при температуре деформации $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$. При $\dot{\epsilon} = 30 \text{ c}^{-1}$ ΔT не превышает $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Таким образом, с увеличением скорости деформации от $\dot{\epsilon} = 0,003 - 0,03 \text{ c}^{-1}$ до $\dot{\epsilon} = 0,3 - 30 \text{ c}^{-1}$ характер деформационного воздействия претерпевает условный переход от квазиизотермического процесса в сторону квазиadiaбатического, что отражается на характере кривых $\sigma(\epsilon)$.

4.3 Учет трения и эффекта деформационного нагрева для кривых течения

Диаграммы деформации должны быть скорректированы на изменение температуры в процессе деформационного разогрева, а также на трение, возникающее между бойками и образцом, разумеется с учётом его геометрических размеров.

Учет трения проводили по формуле, отражающей характер несоответствия получаемых первичных данных по напряжению, рассчитанному с учётом степени

деформации идеально осаживаемого цилиндрических образца (без трения и искажения образующей поверхности) по сравнению с реальным образцом и реальными условиями трения:

$$\sigma = \frac{\sigma_T}{1 + \frac{2}{2\sqrt{3}} f \frac{r_0}{h_0} \exp\left(\frac{3e}{2}\right)}, \quad (4.1)$$

где σ_T – значение напряжения течения с учетом поправки на температуру испытания, МПа; e – истинная степень деформации; f – коэффициент трения между торцами образца и бойками; r_0 , h_0 – начальные радиус и высота образца, мм.

Ввиду разогрева образца при деформационном воздействии, осуществляемом в режиме заметно отличающимся от изотермического, но и не являющимся адиабатическим, было необходимо ввести соответствующие поправки на температуру, а также на отклонения фактической скорости от заданной.

Для этого из общей накопленной деформации вычли упругую область. Так как измерение высоты образца при осадке осуществлялось по движению траверсы без использования экстензометра. Помимо удаления упругой части, диаграмма анализировалась на предмет истинной скорости деформации в ходе деформационного воздействия, которая могла несколько отличаться от задаваемой (ввиду опять же конечной жесткости нагружающей системы). Далее были сформированы «изодеформационные срезы» в координатах температура-скорость деформации-напряжение для 19 уровней (от $e = 0,01$ до $e = 0,7$) наведенной логарифмической деформации.

Имея некоторое множество экспериментальных значений сопротивления для нескольких температур испытаний, а также для ряда скоростей деформационного воздействия, для каждого выбранного значения наведённой логарифмической пластической деформации можно сформировать 3D-карту распределения, характеризующую распределение логарифма от механического сопротивления в зависимости от фактической температуры (температуры образца) и логарифма фактической скорости деформирования. Затем провели аппроксимацию и получили уравнение

плоскости, что позволило найти промежуточные значения напряжений при заданных скорости деформации и температуре испытаний (рисунок 4.4). Таким образом, появляется возможность рассчитывать значения напряжений при конкретных температурах и скоростях деформации для каждого из 19 уровней логарифмической деформации. На рисунке 4.5 показан пример результата, полученные по описанной выше методике.

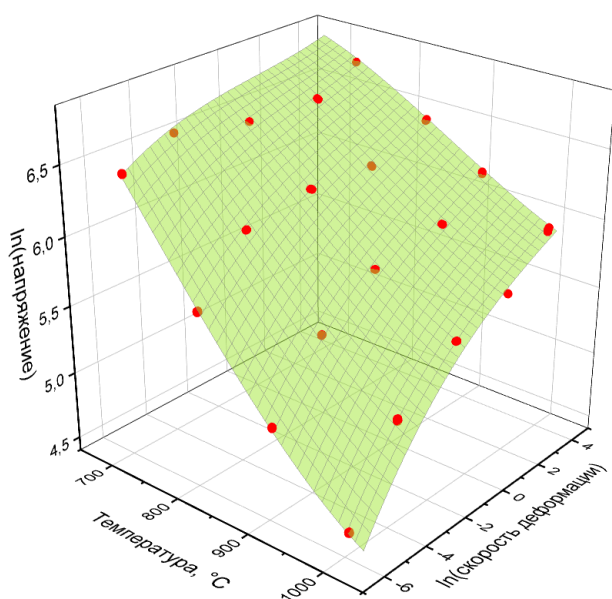


Рисунок 4.4 – Экспериментальные данные (красные точки) и результат аппроксимации (поверхность отклика) для уровня наведенной логарифмической деформации $\epsilon = 0,2$

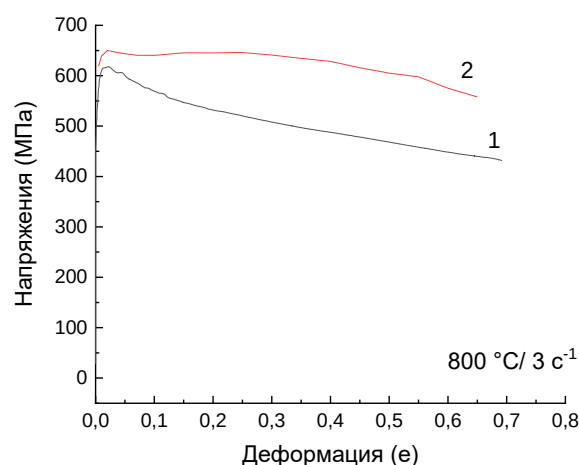


Рисунок 4.5 – 1 – диаграмма деформации, полученная при температуре испытаний 800 °C и скорости деформирования 3 с⁻¹; 2 – её скорректированный вид

4.5 Построение карты деформации

Согласно теории пластического течения материалов (теории пластической деформации) между напряжением деформации и скоростью деформации при постоянной температуре существует следующая зависимость:

$$\sigma = K \dot{\epsilon}^m, \quad (4.2)$$

где K – константа материала; m – коэффициент скоростной чувствительности.

Такая зависимость схематично представлена на рисунке 4.6,а. В свою очередь коэффициент скоростной чувствительности (m) определяется из следующего соотношения:

$$m = \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \dot{\epsilon}}. \quad (4.3)$$

Полная энергия (P), рассеянная (поглощённая) системой во время деформирования, будет складываться из площадей под и над кривой $\sigma(\dot{\epsilon})$:

$$P \cong G + J = \int_0^{\dot{\epsilon}} \sigma d\dot{\epsilon} + \int_0^{\sigma} \dot{\epsilon} d\sigma. \quad (4.4)$$

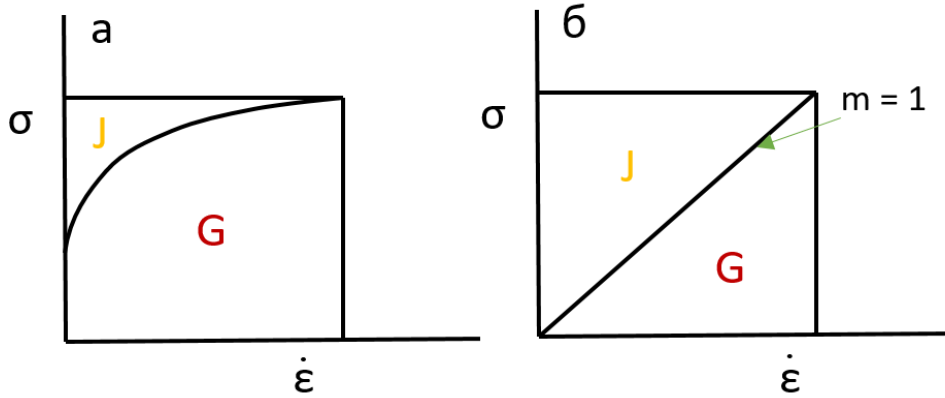


Рисунок 4.6 – Схематичное представление уравнения (4.2) – а; демонстрация идеального случая поглощения энергии системой – б

Считается, что J представляет поглощение энергии системой путем изменения микроструктуры (динамическая рекристаллизация и полигонизация, образование дислокаций и других дефектов структуры и т.д.). Слагаемое G отвечает за преобразование внешней энергии, поглощаемой системой, в тепло. Идеальный случай для системы изображен на рисунке 4.6,б, когда $m = 1$. В этом случае слагаемое J стремится к максимальному значению $J_{\max} = P/2$.

Для заданных скоростей и температур деформации слагаемое J может быть найдено из решения уравнения (4.4) и его комбинации с уравнением (4.2):

$$J = \int_0^{\sigma} \dot{\epsilon} d\sigma = \int_0^{\sigma} m \sqrt{\frac{\sigma}{K}} d\sigma = \frac{m \dot{\epsilon} \sigma}{m + 1}. \quad (4.4)$$

Если $m = 1$, то будет наблюдаться идеальный случай для системы, когда J стремится к максимальному значению при любых температурно-скоростных параметрах процесса:

$$J_{\max} = \frac{\dot{\epsilon} \sigma}{2}. \quad (4.5)$$

Отношение уравнений (4.4) и (4.5) позволит определить коэффициент диссипации энергии η , который показывает отношение слагаемого J к максимальному возможному значению $J_{\max}$ при конкретных $\dot{\epsilon}$ и σ :

$$\eta = \frac{2m}{m+1}. \quad (4.6)$$

Помимо коэффициента диссипации в качестве характеристики, описывающей поведение материала при деформации, Prasad предложил критерий неустойчивости пластического течения (ξ) [91]:

$$\xi(\dot{\epsilon}) = \frac{\partial \ln\left(\frac{m}{m+1}\right)}{\partial \ln \dot{\epsilon}} + m < 0. \quad (4.7)$$

Существует несколько критериев неустойчивости пластического течения, предложенные Malas, Gegel и др. [97 – 99], Murty [(100)] и Semiatin и Jonas [101]. Однако в литературе используется критерий, предложенный Prasad. В работе [102] на примере сплава TiNi авторы показали, что критерий неустойчивости пластического течения (ξ -критерий), предложенный Prasad, наиболее полно описывает поведение материала при деформации. Согласно [91] неустойчивость пластического течения материала наблюдается при режимах деформации при которых значения ξ -критерия меньше нуля. При данных режимах есть большая вероятность развития адиабатических полос сдвига, локализации течения (напряжений), образованием двойников и т.д. Все это в конечном счете приводит к образованию трещины и разрушению материала.

В таблице 4.2 представлены значения напряжений течения исследуемого сплава TiNiHf после учета эффекта деформационного разогрева и поправки на трения. Данные значения использовали для дальнейших расчетов и построения карт деформации.

По скорректированным экспериментальным данным (таблица 4.2), построив зависимость логарифма напряжения от логарифма скорости деформации для каждой температуры и определив производную логарифма напряжения по логарифму скорости деформации, для нахождения зависимости коэффициента скоростной

чувствительности (m) от скорости и температуры деформации при некоторой выбранной (задаваемой или рассматриваемой) степени деформации, по формуле (4.6) определяем значение способности материала рассеивать энергию деформации (η - критерий) в исследуемом диапазоне температур и скоростей деформации.

Таблица 4.2 – Напряжения течения сплава Ti_{29,7}Ni_{50,3}Hf₂₀ % ат.

Деформация (ϵ)	Скорость деформации ($\dot{\epsilon}$), с ⁻¹	Температура испытаний, °C			
		700	800	900	1000
		Напряжение (σ), МПа			
0,1	0,003	599,6	314,9	176,1	104,8
	0,03	755,8	428,9	259,1	166,6
	0,3	886,1	543,4	354,8	246,5
	3	966,4	640,4	451,8	339,2
	30	980,3	702	535,1	434,2
0,3	0,003	571,6	293,7	155,7	85,2
	0,03	753,8	426,2	248,6	149,6
	0,3	888,7	552,9	354,8	234,9
	3	936,7	641,1	452,8	329,8
	30	882,5	664,7	516,4	414
0,5	0,003	556,2	286,8	149,5	78,8
	0,03	715,5	413,8	242,1	143,2
	0,3	817,6	530,8	348,4	231,3
	3	830,8	605,2	445,8	332
	30	750,4	613,4	507,1	423,8
0,6	0,003	543,6	281,4	147,5	78,2
	0,03	694,3	403,7	237,6	141,5
	0,3	784,5	512,3	338,6	226,5
	3	784,3	575,2	426,9	320,7
	30	657,0	544,3	455,2	384,3

После этого проводим интерполяцию полученных значений η -критерия. В результате интерполяции получаем матрицу значений η -критерия для разных температур и скоростей деформации, используя которые строим зависимость способности материала рассеивать энергию деформации от температуры и логарифма скорости деформации (рисунок 4.7).

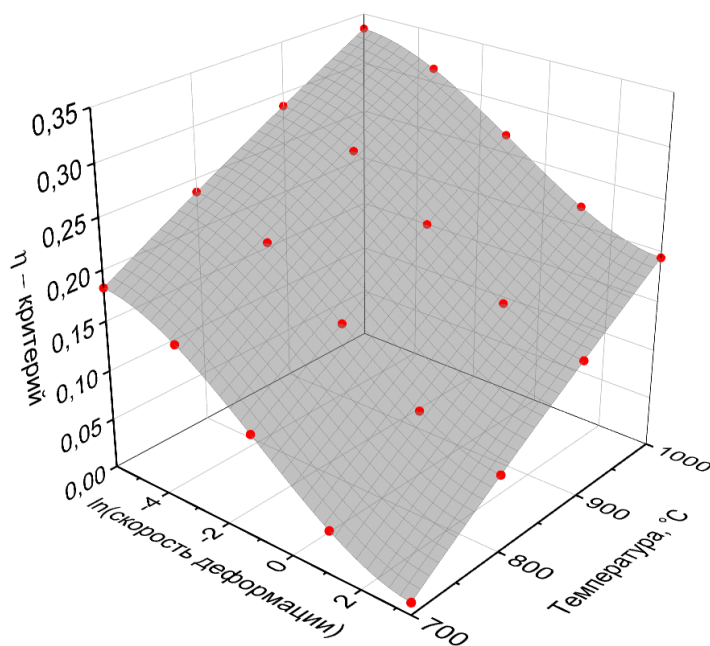


Рисунок 4.7 – 3D-карта распределения η -критерия в зависимости от температуры и логарифма скорости деформации ($\epsilon = 0,1$). Красные точки – рассчитанные данные; серая поверхность – результат аппроксимации

По значениям коэффициента (m), полученным ранее, определяем логарифм отношения $m/(m+1)$ при разных скоростях и температурах деформации и строим зависимость полученных значений от логарифма скорости деформации при разных температурах.

Вычисляя производную логарифма отношения $m/(m+1)$ по логарифму скорости деформации, находим значение критерия стабильности пластического течения по формуле (4.7) при разных температурах и скоростях деформации:

Далее, производим интерполяцию полученных значений критерия стабильности пластического течения (ξ -критерий). В результате интерполяции получаем матрицу значений ξ -критерия для разных температур и скоростей деформации. По вычисленным значениям можно выстроить зависимость критерия стабильности пластического течения от температуры и логарифма скорости деформации для разных уровней накопленной пластической деформации (рисунок 4.8).

Для того, чтобы наглядно выявить области стабильного течения ($\xi > 0$) и области, где имеются риски преждевременного разрушения материала ($\xi < 0$) необходимо объединить карты распределения η - и ξ -критерия. Путем наложения 3D-карт распределения η - и ξ -критерия в виде проекции на плоскость XY получили карты

деформации для степеней логарифмической деформации $\epsilon = 0,1; 0,3; 0,5; 0,6$ (рисунок 4.9). При комбинированном анализе температурно-скоростных зависимостей рассматриваемых параметров, возможно определить благоприятный режим деформирования (скорости и температуры) в рамках рассматриваемых областей значений.

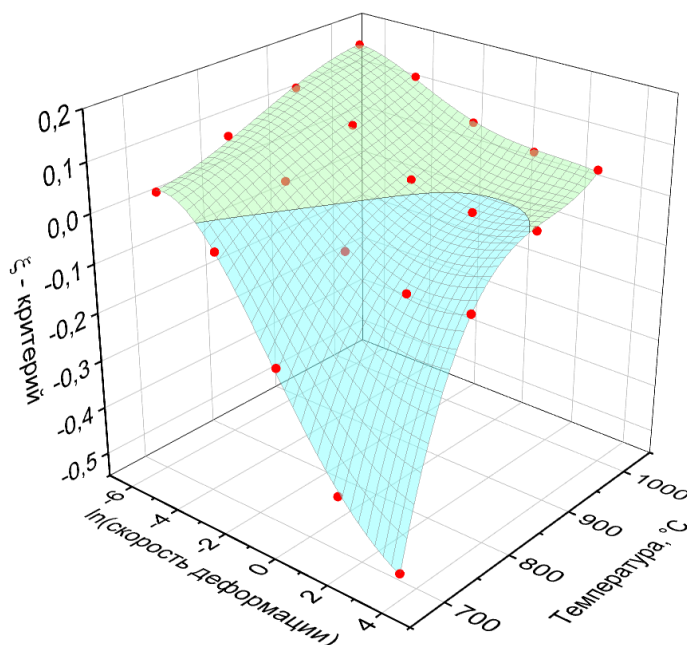


Рисунок 4.8 – 3D-карта распределения ξ -критерия в зависимости от температуры и логарифма скорости деформации ($\epsilon = 0,1$). Красная и зеленая области – результат аппроксимации. Красные точки – рассчитанные значения ξ -критерия; зеленая область – значения ξ -критерия больше 0; голубая область – значения ξ -критерия меньше 0

Изоконтурные с нанесенными цифрами на рисунке 4.9 указывают на величину η -критерия, который показывает диссипацию энергии путем изменения структуры материала во время деформации. В свою очередь, характер распределения коэффициента диссипации энергии (η) при всех степенях деформации очень схож. Область максимальных значений η -критерия лежит в зоне высоких температур и низких скоростей деформации. В среднем скорость деформации и температура оказывают сопоставимое влияние на η -критерий, но по действию они разнонаправлены. Увеличение скорости деформации приводит к уменьшению величины η -критерия, а повышение температуры – к росту значений η -критерия.

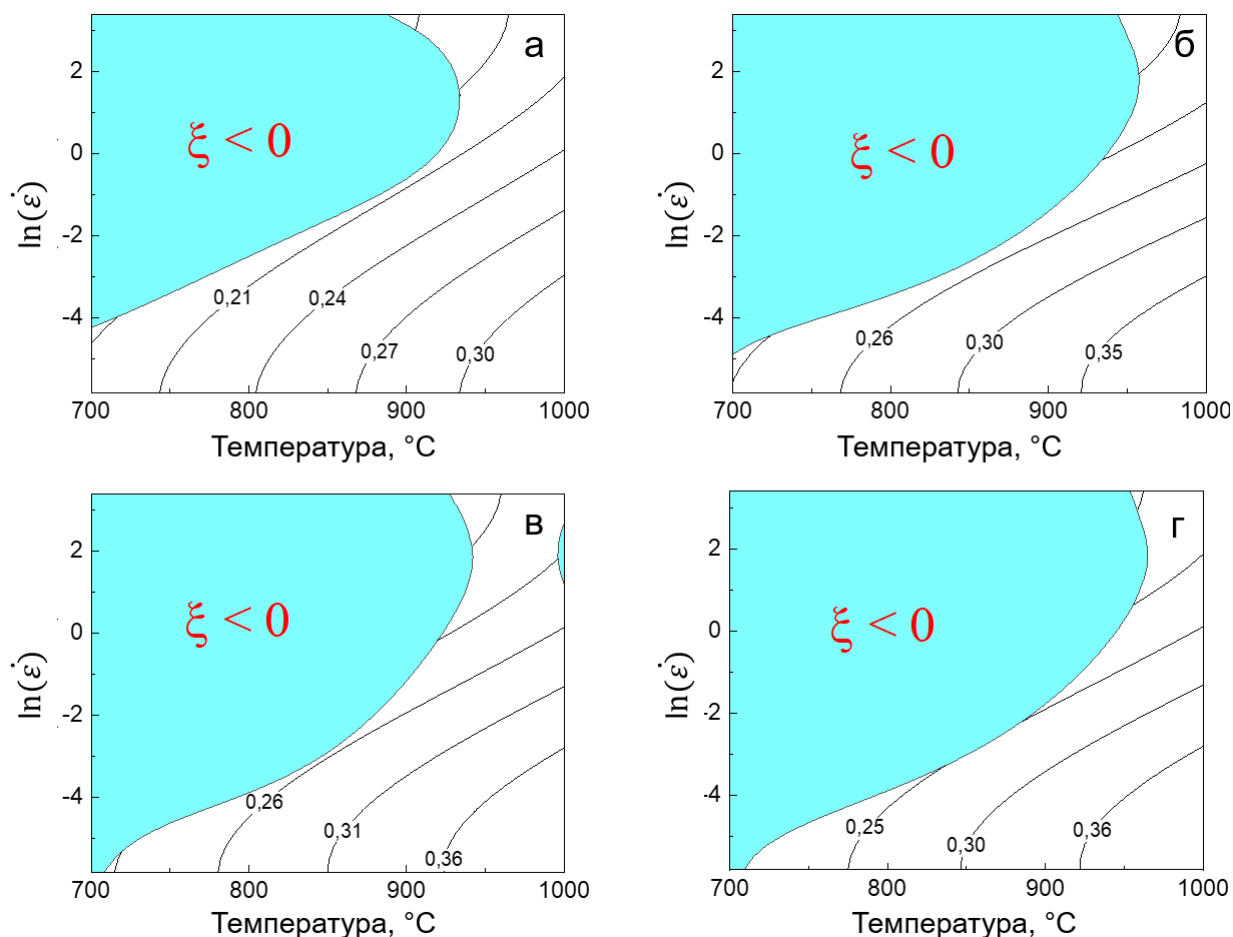


Рисунок 4.9 – Карты деформации: а – $e = 0,1$; б – $e = 0,3$; в – $e = 0,5$; г – $e = 0,6$

Голубые области на рисунке 4.9 показывают зону значений ξ -критерия меньше 0. При использовании температурно-скоростных параметров из этой области возрастает вероятность разрушения деформируемого тела. Данная область преимущественно охватывает высокие значения скоростей деформации и низкие температуры или средние температуры и высокие скорости деформации. С увеличением степени логарифмической деформации область нестабильности пластического течения разрастается в сторону высоких температур и низких скоростей деформации. Начиная с $e = 0,5$ при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ область нестабильности пластического течения покрывает все исследованные скорости деформации. При $e = 0,6$ область нестабильности пластического дополнительно увеличивается в сторону повышенных температур, оставляя небольшую область стабильности в диапазоне $950\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ и высоких скоростей деформации и большую стабильную область при средних и низких скоростях, и средних, и низких температурах процесса соответственно. В работе

[103] приведены карты деформации для бинарного сплава TiNi. Для бинарного TiNi область неустойчивости пластического течения сосредоточена в области средних скоростей, относительно использованных в данной работе, и низких и средних температур (рисунок 4.10). Исходя из анализа карт деформации бинарного TiNi и тройного TiNiHf можно предположить, что легирование TiNi гафнием ухудшает деформационное поведение, что отражается в снижении коэффициента диссипации энергии в целом и уширении/увеличении области неустойчивости пластического течения.

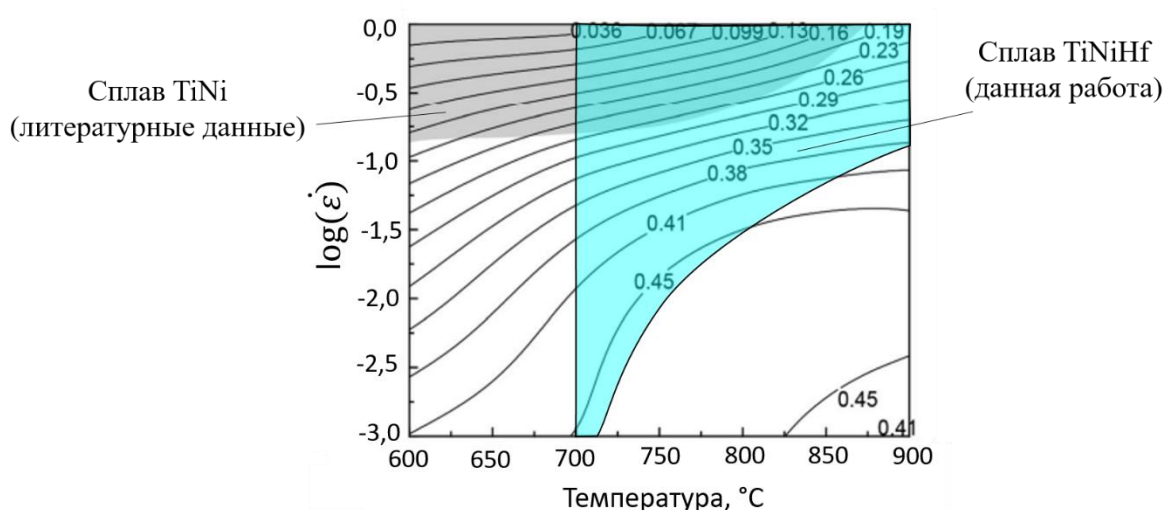


Рисунок 4.10 – Карта деформации сплава Ti-(55,85-56,05)Ni % мас. Серая и голубая области – области неустойчивости пластического течения (ξ -критерий < 0) бинарного сплава TiNi [103] и сплава TiNiHf (настоящая работа) соответственно

По картам деформации, представленных на рисунке 4.9, можно предварительно обозначить область наиболее благоприятных и подходящих температурно-скоростных параметров процесса деформации (максимумы η -критерия) для исследуемого сплава TiNiHf, которая лежит в диапазоне 850 – 1000 °C и 0,003 – 0,05 с⁻¹.

На рисунке 4.11 показана карта деформации для степени логарифмической деформации $\epsilon = 0,6$ (самая большая область неустойчивости пластического течения). На данной карте нанесены области температурно-скоростных параметров, в которых возможно применение некоторых промышленных схем термомеханической обработки (ТМО).

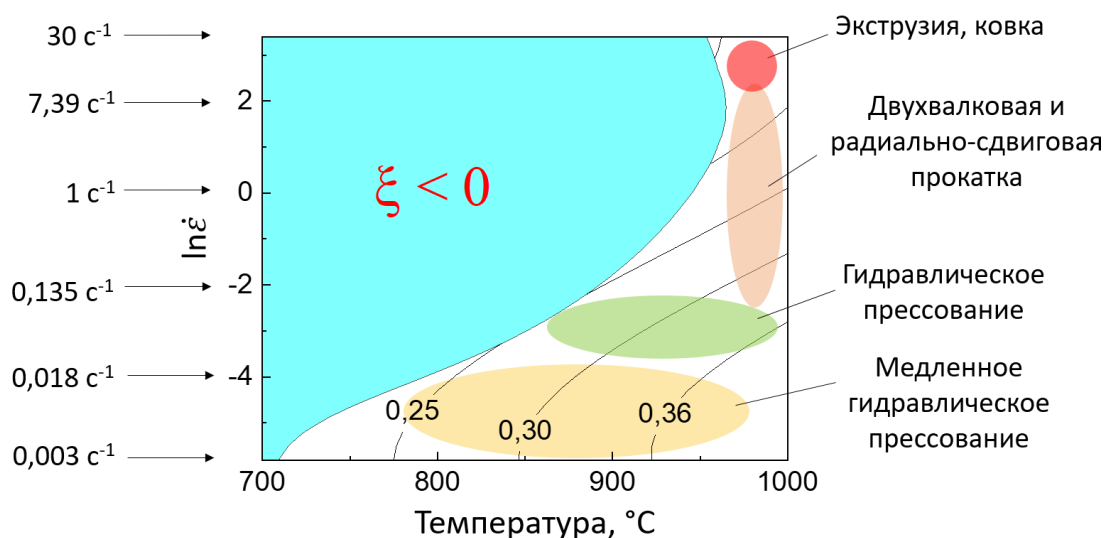


Рисунок 4.11 – Области применения некоторых промышленных схем деформации на примере карты деформации для $\epsilon = 0,6$

Очевидно, что чем выше скорость деформации в той или иной схеме ТМО, тем уже температурно-скоростная область, где применение данной схеме возможно. Наиболее узкий диапазон температур и скоростей деформации занимает экструзия, далее идет прокатка, а в наиболее широком диапазоне скоростей и температур деформации можно осуществлять гидравлическое прессование. Все данные схемы необходимы для измельчения зеренной структуры и улучшения механических и функциональных свойств, как это было показано ранее для бинарных сплавов TiNi, для которых применяются различные схемы ТМО, в том числе схемы интенсивной пластической деформации, при помощи которых удастся получать структуру с размером зерна в десятки нанометров (работы Прокошкина С.Д., Валиева Р.З., Рыклиной Е.П. и т.д.).

Выводы по главе:

1. В работе исследовано деформационное поведение порошкового сплава $\text{Ti}_{29,7}\text{Ni}_{50,3}\text{Hf}_{20}$ % ат. в условиях горячей деформации методом одноосного сжатия. Показано, что напряжения деформации быстро нарастают на ранних стадиях деформирования, достигая пикового значения, а затем, в зависимости от степени проявления эффекта деформационного нагрева (ΔT), могут устанавливаться на посто-

янном уровне (установившаяся стадия течения) или снижаться (преобладание эффекта разупрочнения). При скоростях деформации $\dot{\epsilon} = 0,003 - 0,03 \text{ с}^{-1}$ эффект деформационного нагрева не велик и практически не оказывает влияние на вид диаграмм деформации. При $\dot{\epsilon} = 0,3 \text{ с}^{-1}$ и температуре 700, 800 и 900 °С ΔT приводит к «волнообразному» виду диаграммам деформации, а при $\dot{\epsilon} = 3 - 30 \text{ с}^{-1}$ к разупрочнению с ростом деформации.

2. Впервые построены карты деформации для сплавов системы Ti-Ni-Hf на примере порошкового сплава $\text{Ti}_{29,7}\text{Ni}_{50,3}\text{Hf}_{20} \text{ \% ат.}$ Установлены области температурно-скоростных параметров деформации неустойчивости пластического течения, в которых наиболее вероятно образование различных дефектов структуры, которые с большой вероятностью приведут к разрушению материала. Область неустойчивости пластического течения увеличивается с увеличением степени накопленной деформации. Область неустойчивости для сплава $\text{Ti}_{29,7}\text{Ni}_{50,3}\text{Hf}_{20} \text{ \% ат.}$ гораздо больше, чем для бинарных сплавов TiNi, что подтверждает низкую технологичность сплавов TiNiHf в целом.

3. На основе построенных карт деформаций установлена область наиболее благоприятных температурно-скоростных параметров деформации порошкового сплава $\text{Ti}_{29,7}\text{Ni}_{50,3}\text{Hf}_{20} \text{ \% ат.}$, которая находится в диапазоне 850 – 1000 °С и $0,003 - 0,05 \text{ с}^{-1}$, следовательно, на данные температурно-скоростные параметры можно ориентироваться при выборе схем и режимов термомеханической обработки сплавов на основе интерметаллида (Ti,Hf)Ni.

Глава 5. Влияние ТМО на структуру и свойства бинарного интерметаллида TiNi

С технологической точки зрения обеспечение удовлетворительной пластичности и прочности полуфабрикатов дает возможность их дальнейшей обработки, например, методами интенсивной пластической деформации для получения экстремально высоких свойств или изготовления изделий с функциональными свойствами. Термомеханическая обработка (ТМО) – эффективный метод повышения

прочности и пластичности металлических материалов за счет измельчения зеренной структуры в результате развития процессов динамической полигонизации или рекристаллизации при пластической деформации. Помимо прочего для порошковых материалов операция ТМО позволяет повысить плотность за счет уменьшения пористости заготовок, сформированной при спекании порошков.

В данной главе исследовано влияние трех схем термомеханической обработки (экструзия, ротационная ковка, радиально-сдвиговая прокатка), которые были ранее рекомендованы в данной работе 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 к ним рекомендованные в главе 4 промышленные схемы ТМО на практике.

5.1 Влияние ТМО на структуру, механические свойства и плотность

Порошки сплавов на основе интерметаллида TiNi (далее сплавы TiNi), состав которых представлен в таблице 5.1, 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. Методом рентгеноструктурного анализа другие фазы в порошке не детектируются.

Компактные заготовки для ТМО получали холодным изостатическим прессованием порошка и дальнейшем спеканием прессовок в вакууме при давлении не хуже $6,66 \cdot 10^{-3}$ Па ($5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.).

На рисунке 5.1 показана структура спеченных заготовок сплава TiNi двух партий, которая представлена зернами В2-фазы полиэдрической формы (рисунок 5.1,а и 5.1,б). Имеются поры и вторичные включения правильной и игольчатой морфологии (рис. 5.1,в и 5.1,г), которые методом рентгеноструктурного анализа не были обнаружены в порошке.

Таблица 5.1 – Химический состав гидридно-кальциевых порошков (% 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*	Ca – 0,13
Партия 2									
55,4	Осн.	0,061	-	0,075	0,02	0,025	0,074	0,0031*	Ca – 0,11

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

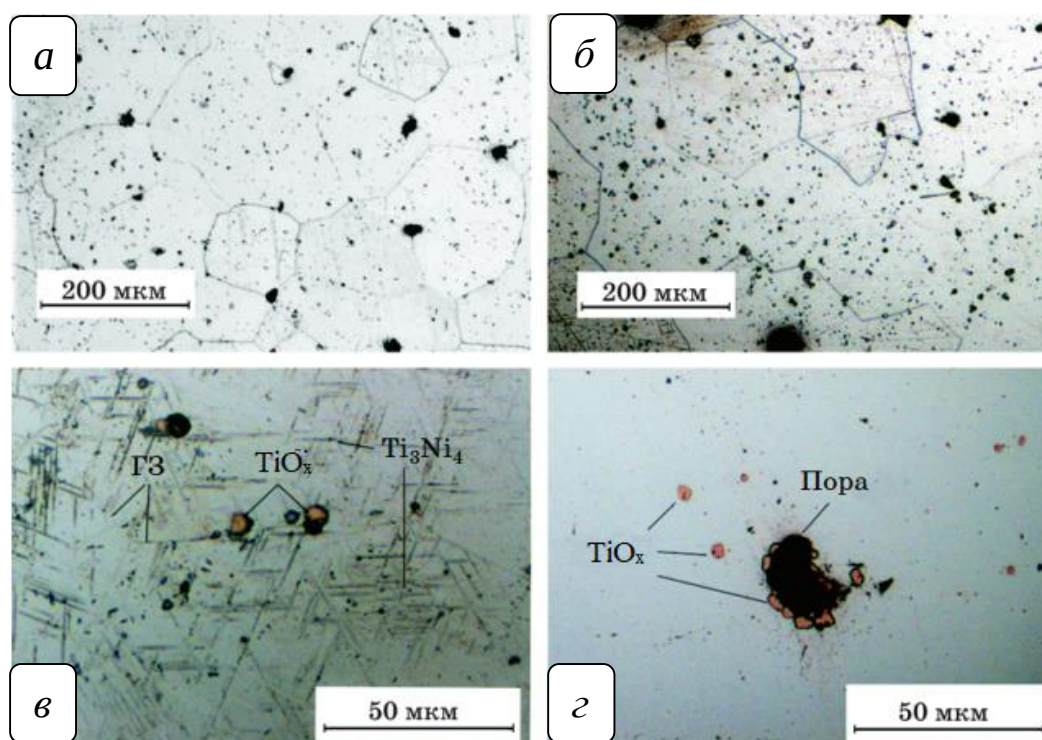


Рисунок 5.1 – Структура заготовок, полученных спеканием порошков партии 1 (а) и партии 2 (б – г). ГЗ – граница зерна

Энергодисперсионный анализ (ЭДС) состава игольчатых включений указывает на фазу Ti_3Ni_4 , присутствие которой свойственно никель-обогащенным сплавам. Включения правильной морфологии оранжевого цвета (рисунок 5.1,г) согласно результатам ЭДС анализа представлены фазой TiO_x . Малая часть данных включений расположена по границам зерен (рисунок 5.1,в), в то время как преобладающая их доля расположена на границе раздела пора-матрица (рисунок 5.1,г). Вероятно, образование включений в приграничной зоне пор происходит при спекании в результате взаимодействия матрицы и газа, заключённого в пространство

между частичками при их прессовании. Похожая ситуация наблюдалась при консолидации интерметаллида (Ti,Hf)Ni, где по тому же механизму на границе пораматрица образуется оксид гафния (см. главу 3). Предположительно, снизив усилие прессования, можно уменьшить долю закрытой пористости в прессовке, что поспособствует удалению большего объема газов при вакуумном спекании и тем самым дополнительно снизит количество данных включений. По данным металлографического анализа доля таких включений на шлифе, определенная по 9 полям зрения, для партии 1 - составляет $1,1 \pm 0,3$ %, а для партии 2 – $1,4 \pm 0,6$ %. Соответственно, объемная доля включений, обогащенных титаном, статистически не изменяется от партии к партии, что делает ее относительно предсказуемым фактором, влияющим на температурный интервал МП.

Помимо изменения состава матрицы за счет выделения обогащенных титаном фаз, еще одним фактором, сдерживающим промышленное производство сплавов TiNi, является непостоянство состава сплава в целом от партии к партии как для литых, так и для порошковых материалов из-за различных стохастических процессов, происходящих при приготовлении шихты, при плавке (синтезе) и т.д. В среднем разница от партии к партии (от плавки к плавке) составляет $\sim 0,5$ % мас. основного компонента, что достаточно для изменения температурного интервала проявления ЭПФ на десятки градусов. В случае литейной технологии необходимо отбирать те слитки, которые удовлетворяют требованиям заказчика, а в случае гидридно-кальциевого метода, когда каждая частица порошка представляет собой «готовый сплав», существует возможность смешивать несколько партий порошков с различным химическим составом для получения желаемой композиции, где гомогенное распределение элементов будет достигнуто при спекании и гомогенизационном отжиге. Справедливо сказать, что гранульная металлургия позволяет сделать тоже самое, однако, как показано в главе 1 данный метод формирует повышенную себестоимость изделия за счет большого количества переделов при производстве.

ТМО никелида титана было выполнено по трем схемам: ротационная ковка (РК), радиально-сдвиговая прокатка (РСП) и экструзия (ЭК). В зависимости от типа

термомеханической обработки в дальнейшем при описании свойств образцы будут упоминаться в тексте в качестве аббревиатур, например, РК900, РСП900, ЭК900, которые означают, что образец подвергли ротационной ковке, радиально-сдвиговой прокатке или экструзии при температуре 900 °С соответственно.

Микроструктуры сплава TiNi после различной ТМО показаны на рисунке 5.2. Результаты измерения среднего размера зерна отражены в тексте и суммированы в таблице 5.2. Структуру образца РСП900 не удалось выявить стандартными металлографическими методиками, поэтому использовали метод дифракции обратно отраженных электронов (ДОО), известный также, как EBSD-анализ.

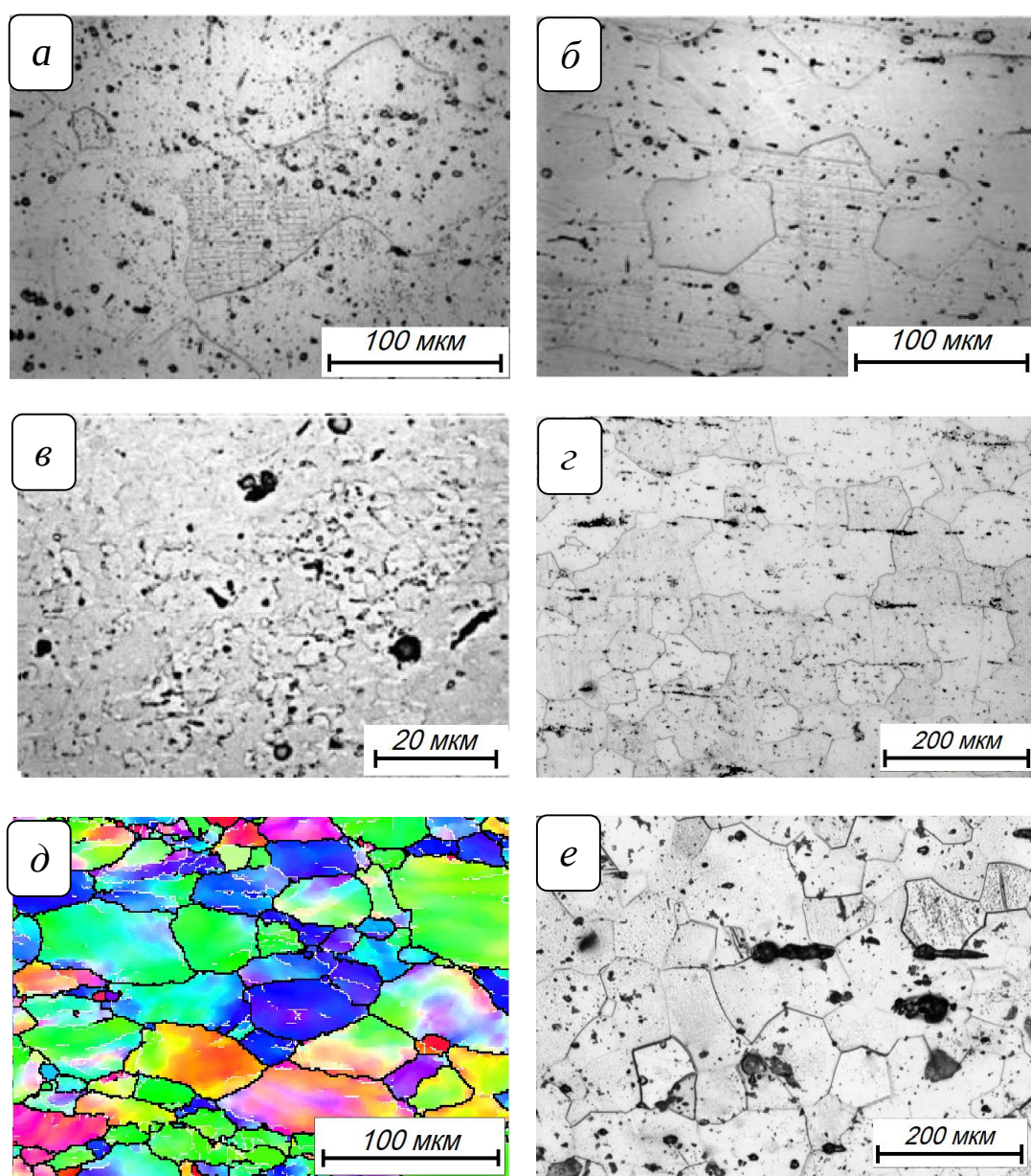


Рисунок 5.2 – Структура сплава TiNi после ТМО вдоль направления деформации:
а – РК1000; б – РК900; в – РК600; г – РСП1000; д – РСП900; е – ЭК900

В образцах РК1000 и РК900 структура представлена полиэдрическими зернами высокотемпературной фазы (аустенита). Снижение температуры ротационнойковки при одинаковой степени деформации ($e = 0,6$) способствует измельчению зерна с 92 ± 7 мкм для спеченного образца до 4 ± 1 мкм для образца РК600. Образование мелкозернистой структуры в образце РК600, вероятно, происходит из-за развития ранних стадий динамической рекристаллизации. При более высоких температурах деформации динамическая рекристаллизация протекает активно, вследствие чего укрупнение зерна происходит интенсивнее. В образцах после ротационнойковки ярко выраженная структура деформации с вытянутыми зернами не наблюдается.

В образце после РСП при достижении степени деформации $e = 0,8$ (образец РСП1000) наблюдается структура аналогичная той, что наблюдается после ротационнойковки при температуре 900 и 1000 °С. Границы зерен спрямленные, имеются тройные стыки с углом разориентировки около 120° , а форма зерен близка к равновесной. В образце РСП900 ($e = 1,4$) зерна слегка вытянуты вдоль направления деформации. Более того, карты рекристаллизации, построенные по ДОЕ, показали, что суммарная доля полигонизованных и рекристаллизованных зерен в образце РСП900 составляет только 7 %, остальная доля зерен находится в деформированном состоянии.

РСП приводит к измельчению среднего размера зерна высокотемпературной В2-фазы. Средний размер зерна начинает уменьшаться относительно исходного спеченного состояния только с деформации $e = 0,6$. В образце РСП1000 ($e = 0,8$) размер зерна составлял 64 ± 2 мкм, а в образце РСП900 ($e = 1,4$) – 34 ± 2 мкм. После РСП при температуре 900 °С по сечению деформированного прутка наблюдается разнотернистость, о чем свидетельствует бимодальное распределение размеров зерен (рисунок 5.3). Для остальных образцов вид распределения зерен по размеру соответствует логнормальному. Доля полигонизованных (П), рекристаллизованных (Р) и деформированных (Д) зерен на периферии и в центре прутка также отличается. На периферии П+Р – 6 %, в центре – П+Р $\sim$ 1 %. Следовательно, деформация по-

верхностных и центральных слоев прутка при РСП происходит с разной интенсивностью, по этой причине динамическая рекристаллизация развивается неодинаково по сечению прутка (на поверхности больше, в центре меньше), что приводит к разной доли рекристаллизованных и полигонизованных зерен и, как следствие, к разнотекстурности.

В образце ЭК900 после ТМО структура, сформированная в процессе динамической рекристаллизации, представляет собой зерна аустенита полиэдрической формы. Средний размер зерна после экструзии 32 ± 2 мкм, что почти в 5 раз меньше, чем в исходной спеченной заготовке (150 ± 5 мкм). В отличие от РСП экструзия и ротационная ковка не приводят к развитию разнотекстурности по сечению деформированного прутка.

Как правило, согласно ЭДС анализу черные включения на рисунке 5.2 (локальные или вытянутые вдоль направления деформации) представляют собой либо TiO_x , на месте которых образуются пустоты из-за химического травления образцов с целью выявления границ зерен, либо поры, «не залечившиеся» при ТМО (определено на нетравленных шлифах).

Все спеченные заготовки порошкового TiNi обладают остаточной пористостью. Известно, что пористость оказывает существенное влияние на неупругое поведение никелида титана и, как правило, ухудшает показатели ЭПФ и СУ [104]. Следовательно, достижение максимального уровня функциональных свойств возможно в беспористом материале. Реализация максимальных показателей ЭПФ и СУ имеет перспективы для применений никелида титана в качестве конструкционного материала с функциональными свойствами (приводы, демпферы и т.д.). Операция ТМО призвана улучшить функциональные и механические свойства порошкового TiNi не только путем измельчения зеренной структуры, но также за счет уменьшения остаточной пористости. Плотность после различной ТМО оценивали методом гидростатического взвешивания согласно ГОСТ 18898. Результаты представлены на рисунке 5.4.

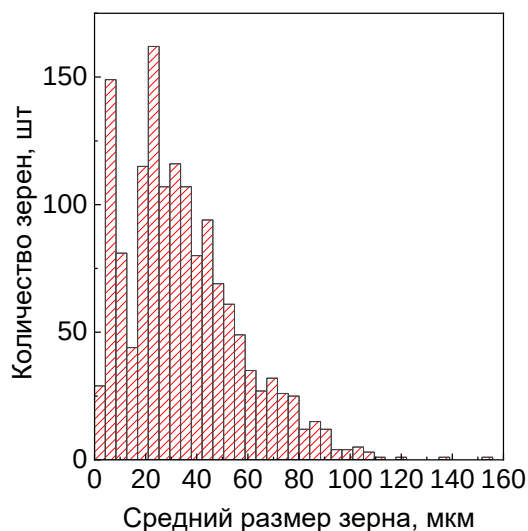


Рисунок 5.3 – Частотная диаграмма распределения размеров зерен в образце РСП900

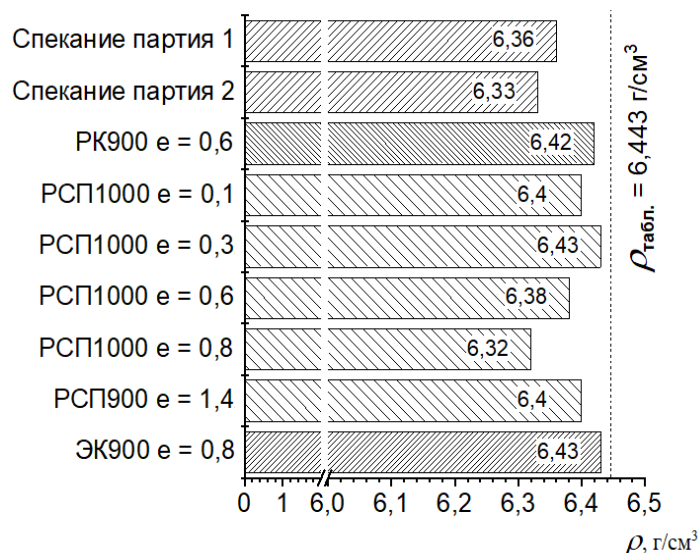


Рисунок 5.4 – Влияние ТМО на плотность (ρ) заготовок порошкового TiNi

Все режимы ТМО, применённые в данной работе, носили опытный характер и в целом приводили к повышению плотности спечённых порошковых заготовок. Исключение составляет радиально-сдвиговая прокатка, при которой в силу неоптимальных условий деформации для порошкового никелида титана в центральной части прутка при определенных степенях деформации создавались растягивающие напряжения, приводящие к разрыхлению металла в сердцевине заготовки. Увеличение степени деформации при РСП до $e = 1,4$ и снижение температуры прокатки до 900 °С на последней стадии позволили повысить плотность сплава до 6,40 г/см³.

Измерение механических свойств осуществляли на разрывной машине Instron 5581. Испытания на растяжение проводили по ГОСТ 1497 на стандартных образцах при комнатной температуре. Результаты представлены в таблице 5.2.

Спеченное состояние характеризуется высокой прочностью, но не обеспечивает необходимого уровня пластичности заготовки, который требует ТУ 1-809-215-85 на горячекатаные прутки литого сплава ТН1 (таблица 5.2) вследствие формирования крупнозернистой структуры и пористости.

Все виды термомеханической обработки повышают характеристики прочности и пластичности порошкового TiNi не только до требуемого уровня, но и существенно выше. Максимальную прочность обеспечивает ротационная ковка при

900 °С и экструзия, а максимальную пластичность – ротационная ковка при 600 и 900 °С.

Таблица 5.2 – Механические свойства и размер зерна порошкового сплава TiNi 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 1078	480 422	3,6 4,1	45 57	420±15 399±4	92±7 150±5
Порошковый, ротационная ковка (РК)	1000 °С, $e = 0,6$ 900 °С, $e = 0,6$ 600 °С, $e = 0,6$	1120 1390 820	890 600 480	5,4 14,5 17,8	62 53 69	391±5 398±5 295±4	71±7 38±4 4±1
Порошковый, радиально-сдвиговая прокатка (РСП)	1000 °С, $e = 0,1$ 1000 °С, $e = 0,3$ 1000 °С, $e = 0,6$ 1000 °С, $e = 0,8$ 900 °С, $e = 1,4$	- - - 1140 1160	- - - 820 808	- - - 5,1 11,3	- - - 77 89	365±6 386±10 400±8 384±8 419±7	92±3 98±3 72±4 64±2 34±2
Порошковый, экструзия (ЭК)	900 °С, $e = 0,8$	1250	780	13,1	68	419±10	32±2

В целом, наилучший комплекс механических свойств и пластичности удается 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.

Методом рентгеноструктурного анализа исследовали фазовое состояние и проводили количественный анализ образцов в исходном состоянии и после ТМО. Результаты представлены в таблице 5.3.

ТМО приводит к изменению фазового состава порошкового сплава TiNi относительно исходного спеченного состояния, однако, В2-фаза всегда доминирует в структуре. Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что сплав после радиально-сдвиговой прокатки в структуре имеет в основном В2-фазу. При температуре РСП 1000 °С и степени деформации $e = 0,8$ достоверно идентифицируется

мартенситная R-фаза, количество которой не превышает 10 % об. С увеличением степени деформации до $\epsilon = 1,4$ при температуре 900 °С в структуре сохраняется фазовое состояние B2 + R.

Таблица 5.3 – Фазовый состав порошкового TiNi

Состояние		Объемная доля фаз*, %			
		B2	R	B19'	Ti ₂ Ni ₃
Спекание	Партия 1 (РК и РСП)	100	-	-	-
	Партия 2 (ЭК)	80	20	-	-
РСП1000 $\epsilon = 0,1-0,8$		100	-	-	-
РСП1000 $\epsilon = 0,8$		90	10	-	-
РСП900 $\epsilon = 1,4$		95	5	-	-
РК1000 $\epsilon = 0,6$		100	-	-	-
РК900 $\epsilon = 0,6$		95	5	-	-
РК600 $\epsilon = 0,6$		80	-	-	20
ЭК900 $\epsilon = 0,8$		100	-	-	-

*Ошибка определения количества фаз – 5 %

После РК при 1000 °С структура характеризуется наличием только B2-фазы. Понижение температуры РК до 900 °С приводит к появлению R-мартенсита. После РК при 600 °С в структуре сплава обнаруживается фаза Ti₂Ni₃, появление которой может быть обусловлено тем, что температура деформации соответствует температуре изотермического распада B2-фазы на B2-фазу и Ti₂Ni₃.

Экструдированию подвергали спеченную заготовку, изготовленную из порошка партии 2. В спеченном состоянии помимо B2-аустенита обнаруживается R фаза, что, вероятно, вызвано выделением фазы Ti₃Ni₄ при охлаждении заготовки после спекания, которая обнаружена в структуре сплава. Заготовка под экструзию наиболее массивная из всех исследуемых (~ 4 кг), следовательно, скорость охлаждения будет ниже, чем у заготовок под РК и РСП (~ 1 кг), что может способствовать выделению метастабильной фазы Ti₃Ni₄. После экструзии рефлексy кристаллической решетки R-мартенсита не наблюдаются, что может косвенным образом свидетельствовать о понижении температур МП. Это скорее всего вызвано отсутствием фазы Ti₃Ni₄ из-за повышенной скорости охлаждения на воздухе после экструдирования, о чем говорят СЭМ-исследование структуры после спекания и экструзии (рисунок 5.5).

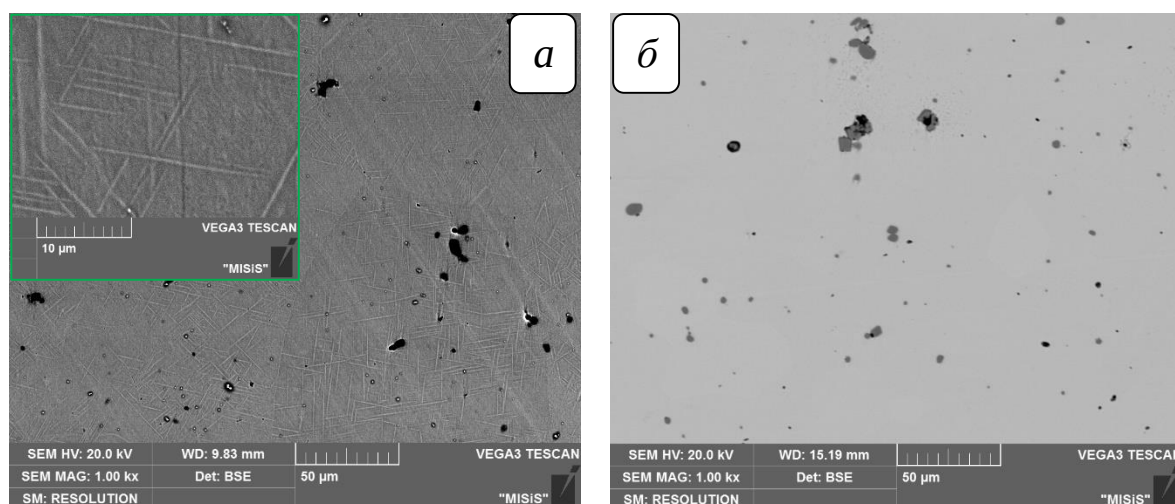


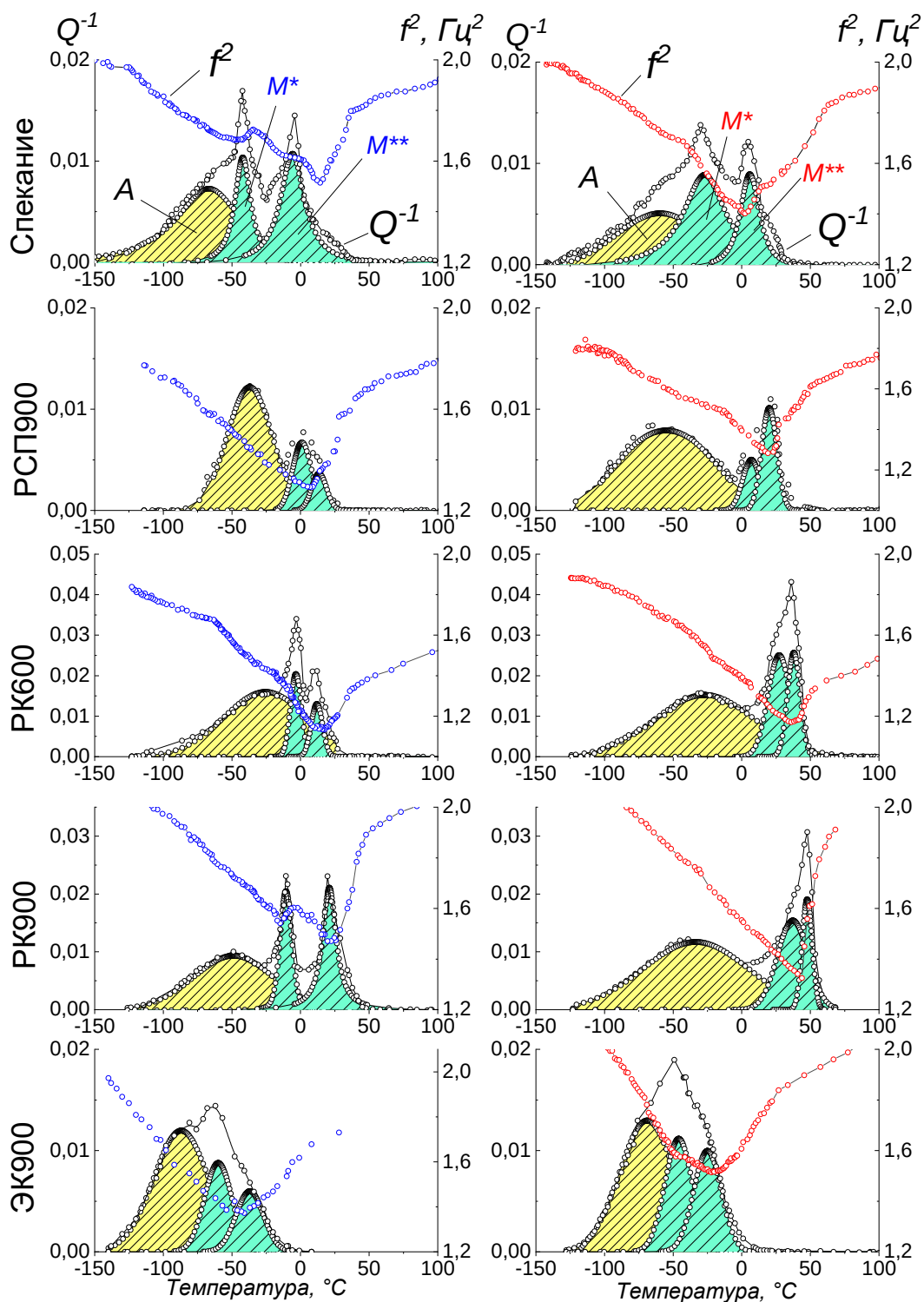
Рисунок 5.5 – СЭМ-изображение структур сплава TiNi (партия 2) в спеченном (игольчатые выделения фазы Ti_3Ni_4) (а) и экструдированном состоянии (б)

Таким образом, термомеханическая обработка порошкового никелида титана приводит к некоторому изменению фазового состава сплава в основном за счёт изменения соотношения высокотемпературной и мартенситной фаз, что, вероятно, обусловлено смещением температур начала и конца МП.

5.2 Влияние ТМО на характеристики мартенситных превращений и функциональные свойства

Для исследования прямого и обратного мартенситного превращения применяли методом механической спектроскопии, также известный как метод внутреннего трения (ВТ). В работе [17] показано, что данные о температурных интервалах и стадийности мартенситных превращений, полученные наиболее распространённым методом – дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) и методом внутреннего трения (ВТ) хорошо согласуются между собой. В дополнении методом ВТ существует возможность оценить диссипативные свойства (демпфирующую способность) материала [29].

На рисунке 5.6 приведены фрагменты температурных зависимостей ВТ и квадрата резонансной частоты (f^2) в исходном состоянии и после различных видов ТМО. Спектры ВТ приведены после вычета фона.



Рисунке 5.6 – Температурные зависимости ВТ и f^2 порошкового сплава TiNi после всех видов ТМО*
***ТЗВТ «Спекание» – партия 1**

Вид полученных температурных зависимостей квадрата резонансной частоты, и, следовательно, модуля сдвига ($f^2 \approx G$), позволяет получить информацию о стадийности мартенситных превращений в никелиде титана. Можно предположить,

что если мартенситное превращение происходит по схеме $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$, то на зависимости $f^2(t)$ наблюдаются два минимума, а на температурной зависимости ВТ (ТЗВТ) – два соответствующих максимума или один ассиметричный максимум.

Однако, на спектрах ТЗВТ может присутствовать от 1 (ЭК900) до 3 (РК900) максимумов ВТ, природа происхождения которых различна. Широкий максимум «А» имеет релаксационную природу. В работах [105, 106] предполагают, что максимум обусловлен стоком точечных дефектов к дислокациям и последующим их закреплением, в [107] высказано мнение, что пик обусловлен несколькими релаксационными процессами, связанными с взаимодействием дислокаций и закрепленных вакансий. Авторы сходятся в том, что природа максимума является релаксационной и связана с наличием двойникующих дислокаций в структуре мартенсита. Другие два максимума (M^* и M^{**}) обусловлены развитием термоупругого МП, в результате которого аномально снижаются упругие константы решетки, растет способность к диссипации энергии материала, что приводит к наличию пика на ТЗВТ.

Однако, в сплавах TiNi, обогащенных никелем («стареющие сплавы»), может наблюдаться двух-, трех- и четырехстадийное превращение, состоящие из последовательных превращений $B2 \leftrightarrow B19'$, $B2 \leftrightarrow R$ и/или $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$ [9, 108 – 110]. Например, на зависимости $f^2(t)$ образца после спекания при охлаждении наблюдается по крайней мере 3 минимума и несколько дополнительных перегибов. Учитывая этот факт, на ТЗВТ можно выделить 5 пиков, 4 из которых, наиболее вероятно, принадлежат мартенситным превращениям, а широкий пик А – релаксационный (рисунок 5.7). В этом случае аппроксимирующая кривая наилучшим образом описывает экспериментальную зависимость ТЗВТ. Следовательно, в порошковых сплавах TiNi может наблюдаться многостадийное МП, а отдельные пики на ТЗВТ могут быть не связаны с классическим $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$ превращением, но могут быть самостоятельными превращения $B2 \leftrightarrow B19'$, $B2 \leftrightarrow R$ или $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$.

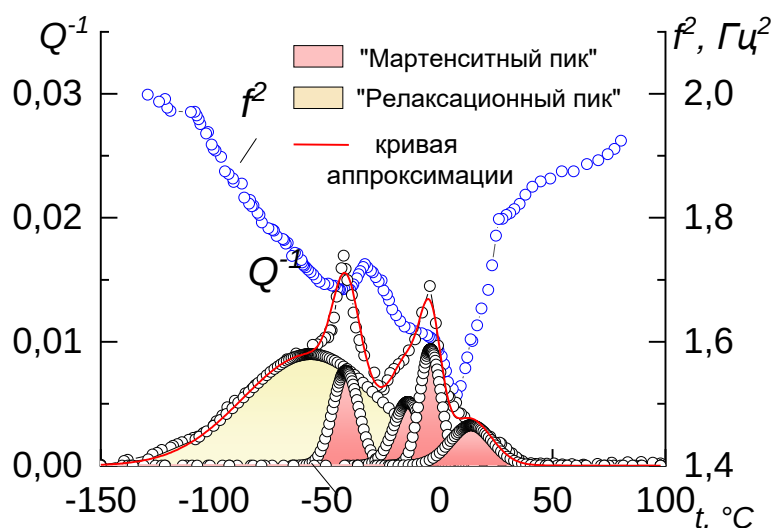


Рисунок 5.7 – ТЗВТ образца (охлаждение) после спекания (партия 1)

На характер выделений фаз при старении существенное влияние оказывает размер зерна В2-фазы, степень перенасыщения матрицы никелем, время и температура старения. В целом, в литых материалах каскад из нескольких последовательных превращений происходит из-за неомогенного выделения метастабильной фазы Ti_3Ni_4 в объеме зерен, что подробно описано в работах Рыклиной Е.П., Поляковой К.А., Прокошкина С.Д. и др.

В случае с порошковыми сплавами, «многостадийность» может быть связана с неоднородным распределением элементов, так как согласно EDS анализу, разница в содержании никеля в матрице в спеченном состоянии может достигать 1,6 % ат. в зависимости от места сканирования, что помимо простого смещения температур МП вследствие изменения содержания никеля, может вызвать различную степень перенасыщения матрицы никелем и привести к локальному неомогенному выделению метастабильных фаз Ti_3Ni_4 .

Касательно образцов после ТМО, из анализа экспериментальных данных, приведенных на рисунке 5.6, следует, что при охлаждении процесс мартенситного превращения часто сопровождается формированием двух минимумов на зависимости $f^2(t)$, но не всегда. Однако ассиметричные максимумы ВТ наблюдаются практически на всех спектрах ТЗВТ.

При нагреве в большинстве случаев фиксируется один минимум на зависимости $f^2(t)$ и ассиметричный «мартенситный» максимум ВТ, что можно наблюдать на

всех спектрах ТЗВТ образцов после ТМО. В свою очередь ассиметричный пик ВТ как при охлаждении, так и при нагреве образцов после ТМО является суперпозицией, вероятно, двух пиков от нескольких мартенситных превращений и может быть разделен на парциальные пики при помощи аппроксимирующих аналитических функций Гаусса, Лоренца, Войта, Пирсона или их вариаций.

Наименьшая величина пика ВТ (температурный интервал) и, наиболее вероятно, связанный с ним интервал МП, наблюдается в образцах РК600, РК900 и РСП900. Соответственно, ротационная ковка и радиально сдвиговая прокатка приводят к сужению пиков ВТ и температурных интервалов МП, таким образом, уменьшая возможный температурный интервал восстановления формы, что важно с практической точки зрения. Данная тенденция хорошо прослеживается на ТЗВТ при нагреве. Для использования сплавов с памятью формы в качестве, например, приводов необходимо иметь достаточно узкий интервал формовосстановления, а, соответственно, узкий интервал обратного МП, на уровне $\sim 30-50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

В таблице 5.4 приведены температуры МП, определенные по температурным зависимостям ТЗВТ.

Таблица 5.4 – 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

Стоит отметить, что термомеханическое воздействие приводит к изменению температур МП, однако, какие-либо закономерности не обнаруживаются за исключением влияния ТМО на ширину температурных интервалов МП. Было установлено, что ширина температурного интервала обратного ($\Delta A = A_k - A_n$), коррелирует с интегральной шириной пика Брэгговского отражения от плоскости (101) В2-фазы (S) (рисунок 5.8). Чем шире S, тем больше интервал обратного мартенситного превращения (ΔA) и наоборот.

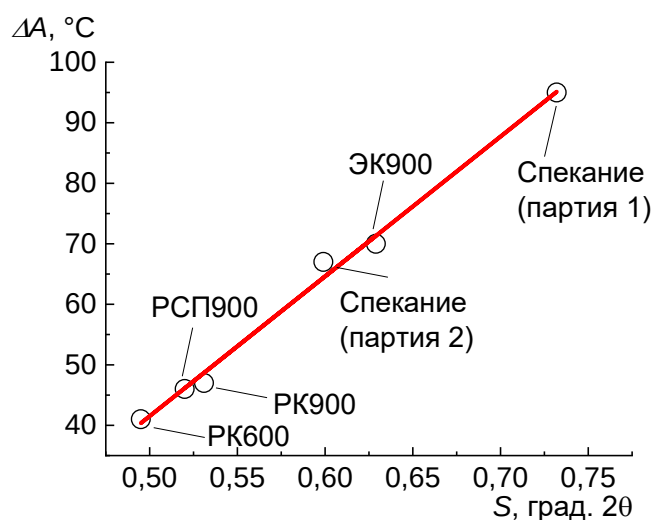


Рисунок 5.8 – Влияние интегральной ширины (S) линии (101) высокотемпературной В2-фазы на величину температурного интервала (ΔA)

В интегральное уширение рентгеновских пиков дает вклад множество факторов, таких как: размер областей когерентного рассеяния (ОКР); плотность дислокаций; блочность структуры; химическая неоднородность и т.д. Инструментальное уширение здесь не учитывалось, так как все эксперименты выполнены на одном и том же оборудовании в одних и тех же условиях, поэтому во всех случаях оно одинаково.

Размер зерна во всех исследуемых материалах более 1 мкм, поэтому вклад ОКР в уширение минимален. Плотность дислокаций в образце РК600 ($2,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$) и РК900 ($1 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$) практически не отличается, соответственно, данным вкладом в уширение можно пренебречь. Следовательно, в первом приближении, можно сказать, что наибольший вклад в уширение в случае гидридно-кальциевого TiNi вносит химическая неоднородность, которая, вероятно, формируется на стадии синтеза порошка и наследуется в спеченной заготовке (см. главу 3). Уменьшение величины S после ТМО (кроме экструзии) относительно спеченного состояния указывает на выравнивание химического состава заготовки (гомогенизацию). В отличие от стальных видов и режимов ТМО, экструзия слабо влияет на величину S относительно спеченного состояния, вместе с чем интервал обратного мартенситного превращения (ΔA) практически не меняется. Что, вероятно, можно объяснить высокой скоростью деформации, которая реализуется за один проход, в результате чего не происходит перераспределения элементов. Таким образом,

стоит ожидать, что в образцах с наиболее «узкими пиками» ВТ (РСП900, РК600 и РК900) и наименьшей величиной (S) будет наблюдаться наименьший температурный интервал формовосстановления при реализации эффекта памяти формы (ЭПФ).

Дополнительно при помощи энергодисперсионного анализа (ЭДС) определили химический состав матрицы сплава в различных полях зрения образцов после спекания и ТМО для порошка партии 1. Было установлено, что разброс концентрации Ni в матрице сплава после спекания 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 и интегральной ширины (S) уменьшается ширина интервала МП (ΔA). Следовательно, ротационная ковка и радиально-сдвиговая прокатка действительно приводят к гомогенизации сплава, что демонстрирует зависимость $\Delta A(S)$.

Другим важным функциональным свойством является демпфирующая способность, которая прямо пропорциональна величине внутреннего трения (Q_{max}^{-1}). Наибольшая величина Q_{max}^{-1} наблюдается в образцах после ротационной ковки 600 и 900 °С (рисунок 4.8).

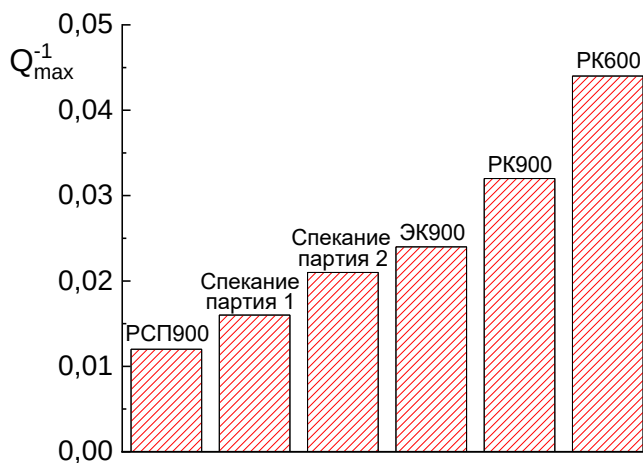


Рисунок 4.9 – Максимальная величина ВТ (Q_{max}^{-1}) порошкового TiNi до и после ТМО (нагрев)

Эффект памяти формы (ЭПФ) и сверхупругость (СУ) определяли в двухфазной области (мартенсит+В2-фаза), а также в области существования только В2-фазы. Исследование влияния величины предварительной (задающей) деформации

на деформационные характеристики формовосстановления показали, что при $T_{\text{деф.}} = A_k + 15^\circ\text{C}$ вся предварительная деформация (до 14 %) возвращается сразу после снятия нагрузки. Это позволяет говорить о проявлении сплавом сверхупругости. Для образцов спекание (партия 1), РК600 и РК900 критическая степень деформации, после которой появляется необратимая (невосстановленная) деформация, составляет 12 %, а для ЭК900 и РСП900 – 14 %. Согласно таблице 5.2 у образцов ЭК900 и РСП900 предел текучести выше на 25-40 %, чем в остальных случаях, что обеспечивает наибольшее сопротивление развитию деформации скольжением, что объясняет их повышенные функциональные свойства.

Для исследования влияния предварительной деформации на односторонний эффект памяти формы деформацию образцов осуществляли при температуре близкой к температуре начала обратного МП (рисунок 4.10 и 4.11).

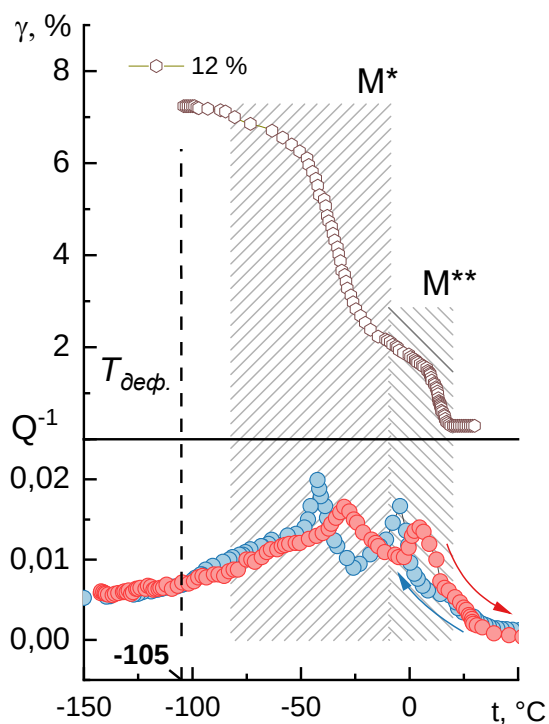


Рис. 4.10. Кривая формовосстановления при нагреве образца после спекания (партия 1) при степени предварительной деформации 12 % и фрагмент ТЗВТ (Q^{-1})

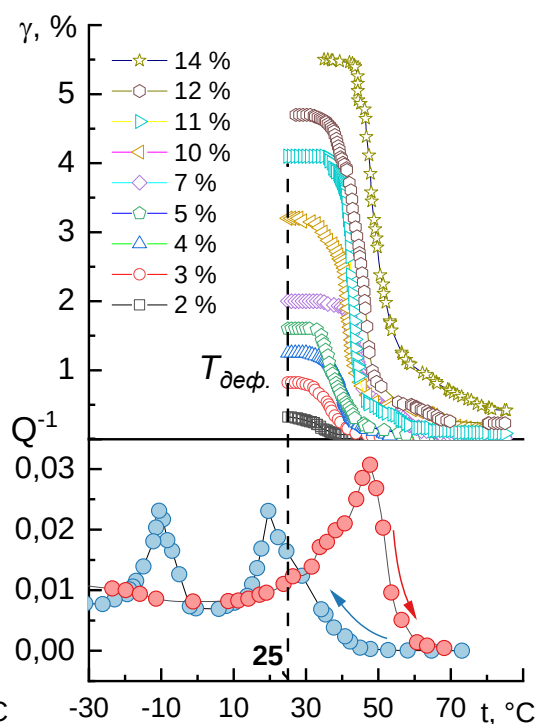


Рис. 4.11. Кривые формовосстановления при нагреве образца РК900 при степени предварительной деформации от 2 до 14 % и фрагмент ТЗВТ (Q^{-1})

Типичные кривые формовосстановления остаточной деформации при нагреве показаны на рис. 4.10 и 4.11. Под остаточной деформацией подразумевается та де-

формация, которая была аккумулирована образцом (путем переориентировки кристаллов мартенсита) после снятия нагрузки и возврата упругой деформации по механизму сверхупругости. Например, для образца РК900 при степени предварительной деформации 14 % посредством СУ восстанавливается около 8,5 % сразу после снятия нагрузки, что указывает на присутствие в материале высокотемпературной В2-фазы. Температурный интервал восстановления формы при нагреве хорошо согласуется с положением пиков ВТ, соответствующего обратному МП (рисунок 4.10 и 4.11). В случае «широких пиков» ВТ (ЭК900, спекание) формовосстановление происходит в широком температурном интервале в два этапа, начало и конец которых совпадает с положением пиков (M^* и M^{**}) внутреннего трения при нагреве (рис. 4.10). Величина деформации, восстановленной на 1 этапе $\sim 5\%$, на 2 этапе $\sim 2\%$. Это указывает на то, что данные превращения могут быть как двумя $B2 \leftrightarrow B19'$ превращения или двумя $B2 \leftrightarrow B19'$ и $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$, или их комбинацией, но не $B19' \leftrightarrow R$ и $R \leftrightarrow B2$ превращениями, как это было показано в работе [12], так как величина обратимой деформации решетки при $B2 \leftrightarrow R$ превращении не превышает $\sim 1\%$, а для $B2 \leftrightarrow B19'$ – $\sim 11\%$ [111, 112]. Соответственно, возврат накопленной деформации как на первом, так и на втором этапе скорее всего происходит за счет нескольких отдельных $B2 \leftrightarrow B19'$ и/или $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$ превращений или их комбинаций. Об этом также говорит множество максимумов ВТ и минимумов $f^2(t)$ на рисунок 5.7, которые, согласно общим представлениям, не могут быть следствием одного $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$ превращения. В образцах с «узкими пиками» ВТ, например, РК900, РК600, РСР900, восстановление формы происходит без явно выраженной двухстадийности (рисунок 4.11), при этом на ТЗВТ при нагреве имеет место только один максимум ВТ, положение которого хорошо согласуется с температурным интервалом формовосстановления.

Следует отметить, что только технология ротационнойковки способствует существенному развитию двухстороннего эффекта памяти формы – восстановленная деформация в цикле охлаждения достигает 1 % при степени предварительной де-

формации 12 %. Слабую тенденцию к проявлению двухстороннего эффекта демонстрирует также экструдированный сплав. Остальные образцы показывают формовосстановление только при нагреве в ходе обратного мартенситного превращения.

Практически важной характеристикой эффекта памяти формы является критическая деформация, начиная с которой появляется невосстановленная часть деформации, осуществляемая необратимым скольжением. В этом смысле данную величину отражает коэффициент формовосстановления K :

$$K = \frac{\gamma_{\text{пред}} - \gamma_{\text{в}}}{\gamma_{\text{пред}}} * 100, \quad (5.1)$$

где $\gamma_{\text{пред}}$ – наведенная деформация кручением; $\gamma_{\text{в}}$ – общая восстановленная деформация при снятии нагрузки по механизму сверхупругости (СУ) и одностороннего эффекта памяти формы (ОЭПФ) при последующем нагреве.

На рисунке 4.12 представлены зависимости величины K от предварительной деформации образцов. Наибольшей величиной критической деформации 16 и 14 % обладают образцы РСП900 и ЭК900, что, вероятно, связано с их наибольшей величиной предела текучести среди остальных образцов, за счет чего наблюдается разная величина восстановленной деформации по механизму сверхупругости.

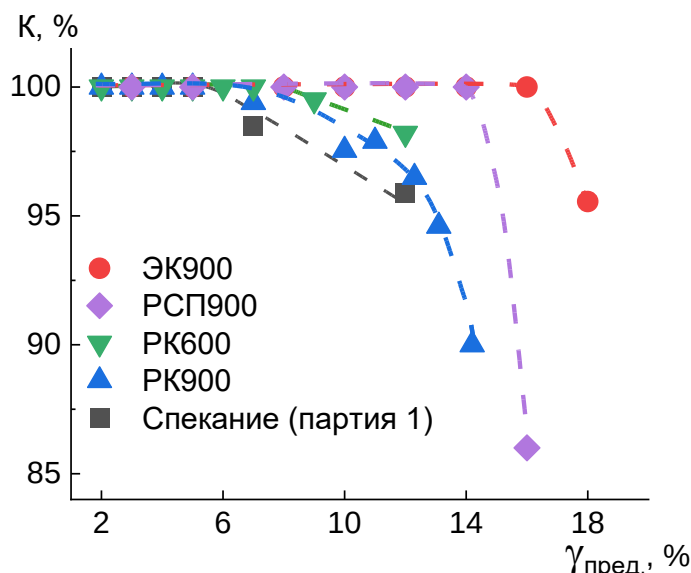


Рисунок 4.12 – Коэффициент формовосстановления (K) в зависимости от предварительной деформации ($\gamma_{\text{пред}}$)

Рисунок 4.13 показывает величину деформации, восстановленной по механизму сверхупругости (СУ) при снятии нагрузки и при нагреве по механизму одностороннего эффекта памяти формы (ОЭПФ).

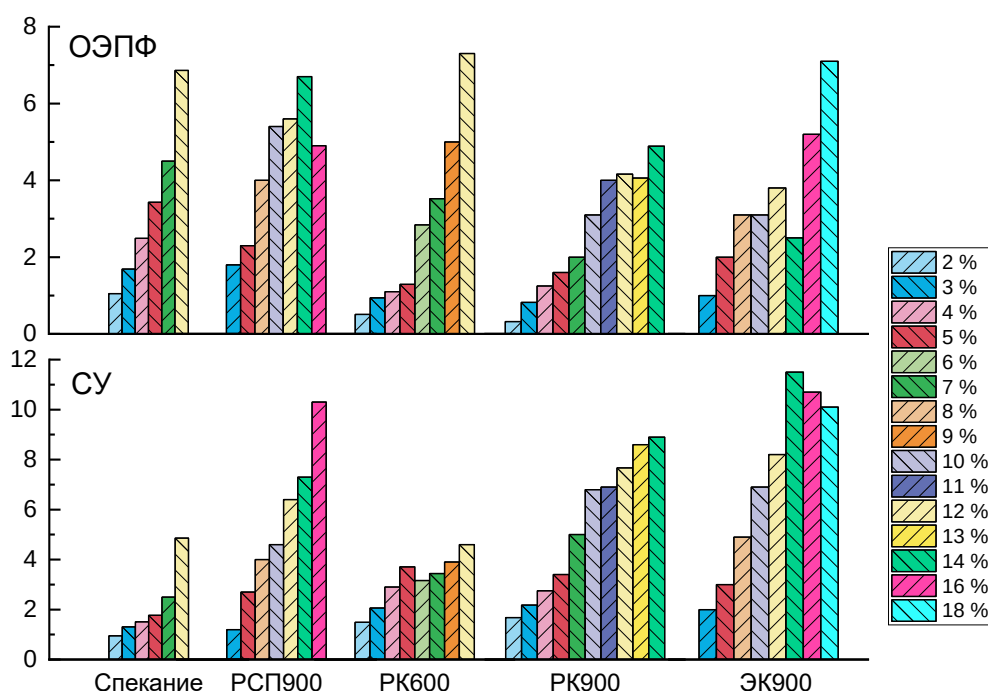


Рисунок 4.13 - Величина деформации, восстановленная по механизму сверхупругости (СУ) и при нагреве (ОЭПФ) после деформирования в области В2-фаза + мартенсит

Было установлено, что для всех состояний сплава максимальная величина деформации, восстановленная при ОЭПФ, лежит в районе 7 %, за исключением ротационнойковки при 900 °С. Однако, только образцы после ротационнойковки и радиально-сдвиговой прокатки демонстрируют узкий интервал формовосстановления.

Следовательно, полученные данные позволяют выбрать оптимальную из использованных в работе технологию термомеханической обработки 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 ротационная ковка 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. Ротационная ковка и радиально-сдвиговая прокатка приводят к гомогенизации сплава, за счет чего уменьшается ширина температурного интервала мартенситного превращений.

Выводы по главе:

1. Методами оптической микроскопии, рентгеновской дифракции и механических испытаний исследованы закономерности формирования структуры и свойств бинарного никелида титана, полученного спеканием гидридно-кальциевых порошков при горячей пластической деформации разного типа - ротационной ковке, радиально-сдвиговой прокатке и экструзии. На основе проведенных исследований предложена технологическая схема получения заготовок из порошкового интерметаллида TiNi с высоким уровнем функциональных и механических свойств, которая заключается в гидридно-кальциевом синтезе порошка; прессовании и вакуумном спекании порошка; ТМО спеченной заготовки при температуре 900 °С методами ротационнойковки, радиально-сдвиговой прокатки и экструзии.

2. Показано, что все виды термомеханического воздействия приводят к изменению структуры сплава. При горячей деформации происходят процессы динамической рекристаллизации, что приводит к измельчению зерна. Ротационная ковка при 900 °С ($e = 0,6$), радиально-сдвиговая прокатка с конечной деформацией $e = 1,4$ и экструзия ($e = 0,8$) привели к формированию структуры с почти одинаковым размером зерна – $d_{cp} = 32-38$ мкм. Ковка при 600 °С формирует мелкозернистую структуру с размером зерна $d_{cp} = 4 \pm 1$ мкм, а при 1000 °С – структуру с зерном размером $d_{cp} = 71 \pm 7$ мкм.

3. В результате ТМО происходит увеличение плотности порошковых спеченных заготовок до практически беспористого состояния. Наибольший прирост в

плотности относительно спеченного состояния обеспечивает экструзия. При радиально-сдвиговой прокатке с деформацией $e > 0,3$ обнаружено разрыхление осевой зоны прутков, что обусловлено неоптимальным режимом деформации. Увеличение степени деформации до $e = 1,4$ и снижение температуры радиально-сдвиговой прокатки порошкового сплава TiNi до 900 °С на последней стадии позволили уменьшить пористость с исходной ~ 2 до 0,7 %.

5. Все технологии ТМО приводят к повышению относительного удлинения и прочности исходных спечённых заготовок. Исключение составляет ротационная ковка при 600 °С, которая существенно повышает пластичность, но понижает предел прочности относительно спеченного состояния. ТМО при температурах 900 °С и ниже обеспечивает относительное удлинение порошкового TiNi на уровне 10 % и более. Комплекс механических свойств порошкового сплава TiNi в этом случае превышает уровень требований ТУ 1-809-253-80 на горячедеформированные прутки литого сплава ТН1. Наилучший комплекс механических свойств и пластичности проявляет порошковый сплав TiNi после термомеханической обработки при 900 °С ($\sigma_{0,2} = 600 - 810$ МПа, $\sigma_B = 1160 - 1390$ МПа, $\delta = 11,3 - 14,5$ %);

6. Определены характеристики сверхупругости и одностороннего эффекта памяти формы при деформации кручением порошкового TiNi после ТМО. При деформировании образцов в области существования В2-фазы сплав проявляет сверхупругость, при этом величина сверхупругости достигает 14 %. При задающем деформировании в состоянии В2-фаза+мартенсит сплав демонстрирует сверхупругость (до ~ 10 %) и односторонний эффект памяти формы (до ~ 7 %). Определены значения критической степени задающей деформации кручением, соответствующие смене механизма формоизменения и началу накопления невосстановленной деформации. Максимальная величина критической деформации $\gamma_{кр} = 16$ и 14 % достигается в образцах после экструзии и радиально-сдвиговой прокатки;

7. Показано, что величина температурного интервала МП (ΔA) коррелирует с интегральной шириной (S) пика Брэгговского отражения (101) В2-фазы, что в свою

очередь, связано с недородным распределением химических элементов. Наименьшая величина S и, соответственно, ΔA наблюдаются для образцов после ротационнойковки при 600 и 900 °С и радиально-сдвиговой прокатки 900 °С, что делает их наиболее предпочтительными с точки зрения реализации одностороннего ЭПФ. В образцах с высокой степенью неоднородности может наблюдаться многостадийное мартенситное превращение. Ротационная ковка и радиально-сдвиговая прокатка приводят к уменьшению величины S и, соответственно, выравниваю химического состава в объеме сплава.

Выводы

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, $\sigma_B = 1160 - 1390$ МПа) и пластичности ($\delta = 11,3 - 14,5$ %), 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 обратной деформации при одностороннем эффекте памяти формы ($\sim 5 - 7$ %) в сочетании с узким интервалом формовосстановления (40 –50 °С).

4. Впервые экспериментально установлено, что методом гидридно-кальциевого синтеза удастся получать порошок интерметаллида $(\text{Ti,Hf})\text{Ni}$ с гомогенным фазовым составом, а также компактные заготовки из него методом прессования и вакуумного спекания. В свою очередь, процесс синтеза $(\text{Ti,Hf})\text{Ni}$ 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 , TiNi_3 и HfNi , Hf_2Ni , $\text{Hf}_7\text{Ni}_{10}$, а затем требуемого соединения $(\text{Ti,Hf})\text{Ni}$.

5. Установлено, что после вакуумного спекания распределение компонентов в матрице сплавов как на основе бинарного TiNi , так и тройного интерметаллида $(\text{Ti,Hf})\text{Ni}$ неоднородное, что приводит к уширению температурных интервалов мартенситного превращения до $\sim 100 - 120^\circ\text{C}$. 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 $40 - 60^\circ\text{C}$ и обеспечивает относительно узкий интервал формовосстановления при одностороннем эффекте памяти формы.

6. В работе экспериментально исследовано деформационное поведение порошкового сплава $\text{Ti}_{29,7}\text{Ni}_{50,3}\text{Hf}_{20}$ % ат. в условиях горячей деформации методом одноосного сжатия. Впервые построены карты деформации для сплава $\text{Ti}_{29,7}\text{Ni}_{50,3}\text{Hf}_{20}$. Установлены области температурно-скоростных параметров деформации неустойчивости пластического течения, в которых наиболее вероятно разрушение материала. Для сплава $\text{Ti}_{29,7}\text{Ni}_{50,3}\text{Hf}_{20}$ показано, что наиболее благоприятными параметрами ТМО являются температура деформации $850 - 1000^\circ\text{C}$ и скорость деформации $0,003 - 0,05 \text{ c}^{-1}$, следовательно, данные температурно-скоростные параметры могут быть рекомендованы при выборе схем и режимов термомеханической обработки сплавов на основе интерметаллида $(\text{Ti,Hf})\text{Ni}$.

Список литературы

1. Karaca H.E., Acar E., Tobe H. and Saghaian S.M. NiTiHf-based shape memory alloys // *Materials Science and Technology*. 2014. Vol. 30. P. 1530 – 1554.
2. Ma J., Karaman I., Noebe R.D. High temperature shape memory alloys // *International Materials Reviews*. 2010. Vol. 55. P. 257 – 315.
3. Корнилов И.И. Никелид титана и другие сплавы с эффектом «памяти» / И.И. Корнилов, О.К. Белоусов, Е.В. Качур. – Москва : Наука, 1997. – 180 с.
4. Ооцука К. Сплавы с эффектом памяти формы / К. Ооцука, К. Симидзу, Ю. Судзуки и др. /Под ред. Фунакубо Х.: Пер. с японск. – М.: Металлургия, 1990. – 224 с.
5. Колеров М.Ю., Гусев Д.Е., Шаровой А.В., Александров А.В. Формирование структуры сплава ТН1 при деформации и термической обработке // *Титан*. 2010. № 3. С. 4 – 10.
6. Andreev V.A., Yusupov V.S., Perkas M.M., Prosvirnin V.V., Shelest A.E., Prokoshkin S.D., Khmelevskaya I. Yu., Korotitskii A.V., Bondareva S.A., and Karelin R.D. Mechanical and functional properties of commercial alloy TN-1 semiproducts fabricated by warm rotary forging and ECAP // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2017. Vol. 2017. P. 890 – 894.
7. Mohammad Sharifi E., Kermanpur A. Superelastic properties of nanocrystalline NiTi shape memory alloy produced by thermomechanical processing // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2018. Vol. 28. P. 515 – 523.
8. Pushin V.G., Stolyarov V.V., Valiev R.Z., Lowe T.C., Zhu Y.T. Nanostructured TiNi-based shape memory alloys processed by severe plastic deformation // *Mater. Sci. Eng. A*. 2005. Vols. 410 – 411. P. 386 – 389.
9. Rycklina E.P., Polyakova K.A., Tabachkova N.Yu., Resnina N.N., Prokoshkin S.D. Effect of B2 austenite grain size and aging time on microstructure and transformation behavior of thermomechanically treated titanium nickelide // *J. Alloys Compd*. 2019. Vol. 764. P. 626 – 638.
10. Otsuka K., Ren X. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys // *Prog. Mater. Sci*. 2005. Vol. 50. P. 511 – 678.

11. Касимцев А.В. Гидридно-кальциевые порошки металлов, интерметаллидов, тугоплавких соединений и композиционных материалов /А.В. Касимцев, Ю.В. Левинский. – Москва: МИТХТ. 2012. – 248 с.
12. Шуйцев А.В. Структура и функциональные свойства интерметаллида TiNi, полученного спеканием гидридно-кальциевых порошков: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.16.01/ Шуйцев Александр Владимирович. – Тула, 2016. – 19 с.
13. Pushin V.G., Ruranova N.N., Pushin A.V., Korolev A.V., and Kourov N.I. Effect of copper on the structure-phase transformation and the properties of quasi-binary TiNi-TiCu alloys // *Tech. Phys.* 2016. Vol. 61. P. 554 – 562.
14. Uchil J., Manesh K.K., Ganesh Kumara K. Dilatometric study of martensitic transformation in NiTiCu and NiTi shape memory alloys // *J. Mater. Sci.* 2001. Vol. 36. P. 5823 – 5827.
15. Shuitcev A., Vasin R.N., Balagurov A.M., Li. L., Bobrikov I.A., Sumnikov S.V., Tong Y.X. Study of martensitic transformation in TiNiHfZr high temperature shape memory alloy using in situ neutron diffraction // *J. Alloys Compd.* 2022. Vol. 899. P. 163322.
16. Potapov P.L., Shelyakov A.V., Gulyaev A.A., Svistunova E.L., Matveeva N.M., Hodgson D. Effect of Hf on the structure of Ni-Ti martensitic alloys // *Mater. Lett.* 1997. Vol. 32. P. 247 – 250.
17. Shuitcev A., Li L., Markova G.V., Golovin I.S., Tong Y.X. Internal friction in Ti_{29.7}Ni_{50.3}Hf₂₀ alloy with high temperature shape memory effect // *Mater Lett.* 2020. Vol. 262. P. 127025.
18. 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 // *ТЛС.* 2016 г. № 3. С. 44 – 52.
19. Wu Y., Ertekin E., Sehitoglu H. Elastocaloric cooling capacity of shape memory alloys - Role of deformation temperatures, mechanical cycling, stress hysteresis and inhomogeneity of transformation // *Acta Mater.* 2017. Vol. 135. P. 156 – 176.

20. Min Z., Yu-Shuang L., Chen Z., Lai-Feng L. Elastocaloric effect and mechanical behavior for NiTi shape memory alloys // Chin. Phys. B. 2018. Vol. 27. P. 106501.
21. Гюнтер В.Э. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения / В.Э. Гюнтер, В.Н. Ходоренко, Ю.Ф. Ясенчук и др. – Томск: МИЦ, 2006. – 296 с.
22. Yoo Y.I., Lee J.J. Two-way shape memory effect on NiTi under Compressive loading cycles // Phys. Procedia. 2011. Vol. 22. P. 449 – 454.
23. Ryklina E.P., Polyakova K.A., Prokoshkin S.D. Role of nickel content in one-way and two-way shape recovery in binary Ti-Ni alloys // Metals. 2021. Vol. 11. P. 119.
24. Urbina C., De la Flor S., Gispert-Guirado F., Ferrando F. New understanding of the influence of the pre-training phase transformation behaviour on the TWSME in NiTi SMA Wires // Exp. Mech. 2013. Vol. 53. P. 1415 – 1436.
25. Tong H.C., Wayman C.M. Characteristic temperature and other properties of thermoelastic martensites // Acta Metall. 1974. Vol. 22. P. 887 – 896.
26. Yan X., Van Humbeeck J. Effect of annealing on strain-temperature response under constant tensile stress in cold-worked NiTi thin wire // Smart Mater. Res. 2011. Vol. 7. P. 1 – 6.
27. Saghaian S.E., Amerinatanzi A., Moghaddam N.S., Majumdar A., Nematollahi M., Saedi S., Elahnia M., Karaca H.E. Mechanical and shape memory properties of triply periodic minimal surface (TPMS) NiTi structures fabricated by selective laser melting // Biol., Eng. and Med. 2018. Vol. 3. P. 1 – 7.
28. Головин С.А. Упругие и демпфирующие свойства конструкционных металлических материалов /С.А. Головаин, А. Пушкар, Д.М. Левин. – Москва : Металлургия, 1987. – 190 с.
29. Lin H.C., Wu S.K., and Yeh M.T. Damping characteristics of TiNi shape memory alloys // Metall. Trans. A. 1993. Vol. 24A. P. 2189 – 2194.
30. Хачин В.Н. Никелид титана: Структура и свойства / В.Н. Хачин, В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев. – Москва : Наука, 1992. – 160 с.

31. Polyakova K.A., Ryklina E.P., Prokoshkin S.D. Effect of grain size and ageing-induced microstructure on functional characteristics of a Ti-50.7 at. % Ni alloy // Shape Mem. Superelasticity. 2020. Vol. 6. P. 139 – 147.
32. Lim Y.G., Han S.H., Choi E.S., Kim W.J. Enhancement of recovery stresses of the Ni-50.2Ti alloy by severe plastic deformation using a high-ratio differential speed rolling technique // Scr. Mater. 2016. Vol. 124. P. 95 – 98.
33. Kumar T.J.V., Jayaprakasam S., Padmanabhan K.A., Misochenko A.A., Stolyarov V.V. On the tensile behaviour of coarse and ultrafine grained NiTi // Mater. Charact. 2019. Vol. 149. P. 41 – 51.
34. Pushin V.G., Valiev R.Z., Zhu Y.T., Prokoshkin S.D., Gunderov D.V., Yurchenko L.I. Effect of Equal channel angular pressing and repeated rolling on structure, phase transformation, and properties of TiNi shape memory alloys // MSF. 2006. Vols. 503 – 504. P. 539 – 544.
35. Polyakova-Vachiyan K.A., Ryklina E.P., Prokoshkin S.D., and Dubinskii S.M. Dependence of the the functional characteristics of thermomechanically processed titanium nickelide on the size of the structural elements of austenite // Phys. Met. Metallogr. 2016. Vol. 117. P. 817 – 827.
36. Ashbli S., Menzemer C.C. On the fatigue behavior of nanocrystalline NiTi shape memory alloys: a review // J. Nanomed. Nanotechnol. 2019. Vol. 10. P. 1000529.
37. Liang D., Wang Q., Chu K., Chen J., Hua P., Ren F., Sun Q. Ultrahigh cycle fatigue of nanocrystalline NiTi tubes for elastocaloric cooling // Appl. Mater. Today. 2022. Vol. 26. P. 101377.
38. Wang X., Li K., Schryvers D., Verlinden B., and Van Humbeeck J. R-phase transition and related mechanical properties controlled by low-temperature aging treatment in a Ti–50.8 at.% Ni thin wire // Scr. Mater. 2014. Vols. 72 – 73. P. 21 – 24.
39. Shi X., Cui L., Jiang D., Yu C., GUO F., Yu M., Ren Y., Liu Y. Grain size effect on the R-phase transformation of nanocrystalline NiTi shape memory alloys // J. Mater. Sci. 2014. Vol. 49. P. 4643 – 4647.

40. Waitz T., Antretter T., Fischer F.D. and Karnthaler H.P. Size effects on martensitic phase transformations in nanocrystalline NiTi shape memory alloys // Mater. Sci. Technol. 2008. Vol. 84. P. 934 – 940.
41. Ahadi A., Sun Q. Effects of grain size on the rate-dependent thermomechanical responses of nanostructured superelastic NiTi // Acta Mater. 2014. Vol. 76. P. 186 – 187.
42. Sittner P., Landa M., Lukas P., Novak V. R-phase transformation phenomena in thermomechanically loaded NiTi polycrystals // Mech. Mater. 2006. Vol. 38. P. 475 – 492.
43. Lojen G., Stambolic A., Batic B.S. and Rudolf R. Experimental continuous casting of nitinol // Metals. 2020. Vol. 10. P. 505.
44. Calkins F.T., Fassmann A.W., Vijgen P.M., Nicholson D.E., Bass M.A. and Benafan O. Shape memory alloy actuated vortex generators // Adv. Mater. Process. 2020. Vol. 178. P. 60 – 62.
45. Benafan O., Moholt M.R., Bass M., Mabe J.H., Nicholson D.E., Calkins F.T. Recent advancements in rotary shape memory for aeronautics // Shape Mem. Superelasticity. 2019. Vol. 5. P. 415 – 428.
46. Попов Н.Н., Пресняков Д.В., Гришин Е.Н., Сысоева Т.И., Морозова Т.А., Костылева А.А. Исследование свойств высокотемпературного сплава 49Ni-36Ti-15Hf с памятью формы в литом состоянии // Металлы. 2019 г. № 2. С. 43 – 53.
47. Popov N.N., Lar`kin V.F., Presnuakov D.V., Grishin E.N., Sysoeva T.I., Morozova T.A., Potemkin G.A., and Kostyleva A.A. Study of the properties of a high-temperature 50Ti-40Pd-10Ni shape memory alloy // Phys. Met. Metallogr. 2018. Vol. 119. P. 289 – 300.
48. Коллеров М.Ю., Гвоздева О.Н., Коцарь М.Л., Алекберов З.М., Попов Н.Н., Юсупов В.С., Карелин Р.Д. Сплавы систем Ti-Ni-Hf с высокотемпературным эффектом памяти формы // Титан. 2021. № 1. С. 12 – 16.
49. Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Пушин А.В., Уксусников А.Н., Коуров Н.И. Особенности структуры и термоупругих мартенситных превращений в тройных сплавах Ni-Ti-Hf с высокотемпературными эффектами памяти формы // ЖТФ. 2016. Т. 86. № 7. С. 51 – 56.

50. Benefan O., Bigelow G.S., Garg A., Noebe R.D., Gaydos D.J., Rogers R.D. Processing and scalability of NiTiHf high-temperature shape memory alloys // Shape Mem. Superelasticity. 2021. Vol. 7. P. 109 – 165.
51. Benafan O. and Gaydos D.J. Scale-up of NiTiHf shape memory alloy tubes with high torque capability // Smart Mater. Struct. 2019. Vol. 28. P. 085035.
52. Elahinia M. Shape Memory Alloy Actuators: Design, Fabrication and Experimental Evaluation. 2015, John Wiley & Sons.
53. Nishida M., Wayman C.M. and Honma T. Precipitation processes in near-equiatomic TiNi shape memory alloys // Metall. Mater. Trans. A. 1986. Vol. 17. P. 1505 – 1515.
54. Gusev D.E., Kollerov M. Yu., and Popov A.A. Effect of the volume fraction of Ti₂Ni and aging on the structure and properties of alloys based on titanium nickelide. Met. Sci. Heat Treat. 2018. Vol. 60. P. 72 – 79.
55. Коллеров М.Ю., Ильин А.А., Полькин И.С., Файнброн А.С., Гусев Д.Е., Хачин С.В. Структурные аспекты технологии производства полуфабрикатов из сплавов на основе никелида титана // Металлы. 2007. № 5. С. 77 – 85.
56. Коллеров М.Ю., Александров А.В., Гусев Д.Е., Шаронов А.А. Влияние шихтового материала и метода выплавки на структуру и эффект запоминания формы слитков сплавов на основе никелида титана // ТЛС. 2012 г., 2, стр. 87-93.
57. Логачева, А.И. Гранулированный сплав с эффектом памяти формы на основе никелида титана для изделий космической техники // Металлы. 2014 г. № 6. С. 89 – 94.
58. Логачева А.И., Логачев А.В., Кобелева В.Г., Синельников С.И., Разумовский И.М., Александров Н.Г., Оленин И.Г. Применение порошковой (гранульной) металлургии для изготовления втулок замковых соединений из сплава на основе никелида титана с эффектом памяти формы // Конструкции из композиционных материалов. 2015. № 1. С. 9 – 14.
59. Александров Н.Г., Кобелева В.Г., Логачев А.В., Логачева А.И., Оленин И.Г., Синельников С.И. Опыт разработки замкового устройства безударного

разделения из гранулированного сплава на основе никелида титана с эффектом памяти формы // Космонавтика и ракетостроение. 2019. № 1. С. 143 – 151.

60. Итин В.И. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений / В.И. Итин, Ю.С. Найборошенко. – Томск : Том. ун-та, 1989. – 214 с.

61. Реснина Н.Н., Беляев С.П., Кривошеев А.В., ВОронков А.В. Влияние химического состава и температуры предварительного нагрева смеси порошков Ti+Ni на свойства пористых сплавов TiNi, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Вестник ТГУ. 2010. Т. 15. № 3. С. 1156 – 1159.

62. Gunther V., Yasenchuk Y., Chekalkin T., Marchenko E., Gunther S., Baigonakova G., Hodorenko V., Kang J.-h., Weiss S., Obrosof A. Formation of pores and amorphous-nanocrystalline phases in porous TiNi alloy made by self-propagating high-temperature sythesis (SHS) // Adv. Powder Technol. 2019. Vol. 30. P. 673 – 680.

63. Chen G., Liss K.-D. and Cao P. An in situ study of NiTi powder sintering using neutron diffraction // Metals. 2015. Vol. 5. P. 530 – 546.

64. Дроздов И.А. Структурообразование никелида титана в процессах порошковой металлургии: автореф. дис. ... д-ра. техн. наук: 01.04.07/ Дроздов Игорь Алексеевич. – Самара, 1998. – 40 с.

65. Bertheville B. PM processing of single-phase NiTi shape memory alloys by VPCR process // Mater. Trans. 2006. Vol. 47. P. 698 – 703.

66. Porous single-phase NiTi processed under Ca reducing vapor for use as a bone graft substitute // Biomaterials. 2006. Vol. 27. P. 1246 – 1250.

67. Bertheville B., Bidaux J.-E., Leclerc B., Bonjour C. Warm compaction and high-temperature sintering of NiTi // Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies. 2004.

68. Mohd Zaki, HH 2011, 'Solid state synthesis of NiTi', Masters.

69. Головин С.А., Архангельский С.И. Универсальный вакуумный релаксатор // Проблемы прочности. 1971. № 5. С. 120 – 124.

70. Архангельский С.И., Лабзова Л.В., Маркова Г.В., Чуканов И.В. Устройство для измерения параметров восстановления формы в материалах. № 92538 РФ, 20.03.2010 г.

71. Galkin S.P., Romantsev B.A., Kharitonov E.A. Putting into practice innovative potential in the universal radial-shear rolling process // CIS Iron and Steel Review. 2014. Vol. 2014. P. 35 – 39.

72. Karpov B.V., Patrino P.V., Galkin S.P., Kharitonov E.A., Karpov I.B. Radial-shear rolling of titanium alloy VT-8 bars with controlled structure for small diameter ingots (≤ 200 nm) // Metallurgist. 2018. Vol. 61. P. 884 – 890.

73. Dobatkin S., Galkin S., Estrin Y., Serebryany V., Diez M., Martynenko N., Lukyanova E., Perezhogin V. Grain refinement, texture, and mechanical properties of a magnesium alloy after radial-shear rolling // J. Alloys Compd. 2019. Vol. 774. C. 969 – 979.

74. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 1 / Под. Общ. Ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.

75. Верятин У.Д. Термодинамические свойства неорганических веществ / У.Д. Верятин, В.П. Маширев, Н.Г. Рябцев и др. Под общ. ред. Зефиоров А.П. – Москва : Атомиздат, 1965. – 461 с.

76. Касимцев А.В., Маркова Г.В., Шуйцев А.В., Левинский Ю.В., Свиридова Т.А., Алпатов А.В. Изменение структуры при консолидации гидридно-кальциевых порошков интерметаллида TiNi // Metallurg. 2014. № 11. С. 108 – 114.

77. Касимцев А.В., Маркова Г.В., Шуйцев А.В., Левинский Ю.В., Свиридова Т.А., Алпатов А.В. Порошковый гидридно-кальциевый интерметаллид TiNi // Известия ВУЗов. 2014. № 3. С. 31 – 37.

78. Gupta, K.P. The Hf-Ni-Ti (hafnium-Nickel-Titanium) System // J. Phase Equilibria Diffus. 2001. Vol. 22. P. 69 – 72.

79. Yoon J.-K., Byun J.-Y., Kim G.-H., Kim J.-S., Choi C.-S. Growth kinetics of three Mo-silicide layers formed by chemical vapor deposition of Si on Mo substrate // Surf. Coat. Technol. 2002. Vol. 155. P. 85 – 95.

80. Yoon J.-K., Kim G.-H., Byun J.-Y., Kim J.-S., Choi C.-S. Simultaneous growth mechanism of intermediate silicides in MoSi₂/Mo system // Surf. Coat. Technol. 2001. Vol. 148. P. 129 – 135.
81. Yoon J.-K., Lee J.-K., Lee K.-H., Byun J.-Y., Kim G.-H., Hong K.-T. Microstructure and growth kinetics of the Mo₅Si₃ and Mo₃Si layers in MoSi₂/Mo diffusion couple // Intermetallics. 2003. P. 687 – 696.
82. Novak P., Pokorny P., Voitech V., Knaslova A., Skolakova A., Capek J., Karlik M., Kopecek J. Formation of Ni-Ti intermetallics during reactive sintering at 500-600 °C // Mater. Chem. Phys. 2015. Vol. 155. P. 113 – 121.
83. Evirgen A., Karaman I., Santamarta R., Pons J. and Noebe R.D. Microstructural characterization and shape memory characteristics of the Ni_{50.3}Ti_{34.7}Hf₁₅ shape memory alloy. Acta Mater. 2015. Vol. 83. P. 44 – 60.
84. Umale T., Salas D., Tomes B., Arrova R., Karaman I. The effects of wide range of compositional changes on the martensitic transformation characteristic of NiTiHf shape memory alloys. Scripta Mater. 2019. Vol. 161. P. 78 – 83.
85. Yang S.Y., Kwon Y., Choi S.W. et al. Diffusion pack cementation of hafnium powder with halide activator on Ni-Ti shape memory alloy. J. Therm. Analysis Calorimetry. 2018. Vol. 133. P. 5 – 12.
86. Majid B., Mohammad T.S. Influence of chemical composition and melting process on hot rolling of NiTiHf shape memory alloy // J. Mater. Eng. Perform. 2014. Vol. 23. P. 2368 – 2372.
87. Kim J. H., Park C. H., Kim S. W., Hong J. K., Oh C.-S., Jeon Y. M., Kim K. M., and Yeom J. T. Effects of microstructure and deformation conditions on the hot formability of Ni-Ti-Hf shape memory alloys // J. Nanosci. Nanotechnol. 2014. Vol. 14. P. 9548 – 9553.
88. Babacan N., Bilal M., Hayrettin C., Liu J., Benefan O., Karaman I. Effects of cold and reversibility of NiTiHf high temperature shape memory alloys // Acta Mater. 2018. Vol. 157. P. 228 – 244.

89. Kockar B., Karaman I., Kim J.I., Chumlyakov Y. A method to enhance cyclic reversibility of NiTiHf high temperature shape memory alloys // Scripta Mater. 2006. Vol. 54. P. 2203 – 2208.
90. Begilow G.S., Garg A., Padula II S.A., Gaydosch D.J. and Noebe R.D. Load-biased shape-memory and superelastic properties of a precipitation strengthened high-temperature Ni_{50.3}Ti_{29.7}Hf₂₀ alloy // Scripta Mater. 2011. Vol. 64. P. 725 – 728.
91. Prasad Y.V.R.K., Rao K.P., Sasidhar S. Hot Working Guide: A Compendium of Processing Maps, Second Edition. s.l. : ASM International., 2015. p. 625.
92. Morakabat M., Aboutalebi M., Kheirandish Sh., Karimi Taheri A., Abbasi S.M. High temperature deformation and processing map of a NiTi intermetallic alloy // Intermetallics. 2011. Vol. 19. P. 1399 – 1404.
93. Wang Y., Jiang S., Zhang Y. Processing Map of NiTiNb Shape Memory Alloy Subjected to Plastic Deformation at High Temperatures // Metals. 2017. Vol. 7. P. 9 – 11.
94. Li H.Z., Wang H.J., Liang X.P., Liu H.T., Liu Y., Zhang X.M. Hot processing map of 2519A aluminum alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2011. Vol. 528. P. 1548 – 1552.
95. Belbasi M., Salehi M.T., Mousavi S.A.A.A., Ebrahimi S.M. A study on the mechanical behaviour and microstructure of NiTiHf shape memory alloy under hot deformation // Mater. Sci. Eng. A. 2013. Vol. 560. P. 96 – 102.
96. Dehghani K., Khamei A.A. Hot deformation behavior of 60Nitinol (Ni60wt% - Ti40wt%) alloy: Experimental and computational studies // Mat. Sci. Eng. A. 2010. Vol. 557. P. 684 – 690.
97. Gegel H.L., Malas J.C. and Doraivelu S.M. ASM Handbook. 1998, Vol. 14, pp. 417 – 423.
98. Gegel H.L. Synthesis of atomistics and continuum modeling to describe microstructure: computer simulation in material science. ASM International. Metal Park. 1987. P. 291 – 346.
99. Malas J.C., Seetharaman V. Using material behavior models to develop process control strategies // JOM. 1992. Vol. 44. P. 8 – 13.
100. Mutry S.V.S.N., Rao B.N. On the development of instability criteria during hotworking with reference to IN 718 // Mater. Sci. Eng. A. 1998. Vol. 254. P. 76 – 82.

101. Sematiatin S.L., Jonas J.J. Formability and workability of metals: plastic instability and flow localization. ASM International. Metal park. 1984. P. 51 – 78.
102. Zhou G., Yu X., Li J., Liu L., Chen L., Guan L. Study of processing maps of NiTi shape-memory alloy under different instability criteria // Philos. Mag. Lett. 2020. Vol. 100. P. 542 – 554.
103. Li C., Luo J. and Li M. Flow behaviors and processing maps of NiTi shape memory alloy with microstructural observations on austenite phase during hot compression // J. Mater. Eng. Perform. 2020. Vol. 29. P. 6931 – 6939.
104. Yuan B., Zhu M. and Chung C.Y. Biomedical porous shape memory alloys for hard-tissue replacement materials // Materials. 2018. Vol. 11. P. 1716.
105. Hasigati R.R., Iwasaki K. Internal friction and related properties of the TiNi intermetallic compound // J. Appl. Phys. 1968. Vol. 39. P. 2182 – 2186.
106. Zhu J.S., Schaller R., Benoit W. Relaxation peak near 200 K in NiTi alloy // Phys. Lett. A. 1989. Vol. 141. P. 177 – 180.
107. Wu S.-K., Lin H.-C., Chou T.-S. A study on the low temperature internal friction relaxation peak in a Ti₄₉Ni_{50,2} alloy // Mater. Trans. 2006. Vol. 47. P. 711 – 715.
108. Fan G., Zhou Y., Chen W., Yang S., Rex X., Otsuka K. Precipitation kinetics of Ti₃Ni₄ in polycrystalline Ni-rich TiNi alloys and its relation to abnormal multi-stage transformation behaviour // Mater. Sci. Eng. A. 2006. Vols. 438 – 440. P. 622 – 626.
109. Khalil-Allafi J., Eggeler G., Dlouhy A., Schmahl W.W., Somsen Ch. On the influence of heterogeneous precipitation on martensitic transformations in a Ni-rich NiTi shape memory alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2004. Vol. 378. P. 148 – 151.
110. Fan G., Chen W., Yang S., Zhu J., Ren X., Otsuka K. Origin of abnormal multi-stage martensitic transformation behavior in aged Ni-rich Ti–Ni shape memory alloys // Acta Mater. 2004. Vol. 52. P. 4351 – 4362.
111. Борисова С. Д., Монасевич Л.А., Паскаль Ю.И. Кристаллографический расчет обратимой деформации при эффектах памяти формы никелида титана. // Металлофизика. 1983. Т. 5. № 2. С. 66 – 70.

112. Prokoshkin S.D., Korotitskiy A.V., Brailovski V., Turenne S., Khmelevskaya I.Yu., Trubitsyna I.B. On the lattice parameters of phase in binary Ti-Ni shape memory alloys // *Acta Mater.* 2004. Vol. 52. P. 4479 – 4492.