

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

На правах рукописи

БАРАНОВА АЛЕКСАНДРА ПАВЛОВНА

**СТРУКТУРНЫЕ ФАКТОРЫ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ  
ПРОЯВЛЕНИЯ НЕТИПИЧНОГО ЭЛИНВАРНОГО ЭФФЕКТА В  
СПЛАВАХ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ НА ОСНОВЕ Ti-Nb**

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель: кандидат технических наук, Дубинский Сергей Михайлович

Москва - 2022

## Содержание

|                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Введение.....                                                                                                | 5  |
| 1. Аналитический обзор литературы .....                                                                      | 9  |
| 1.1 Сплавы с памятью формы.....                                                                              | 9  |
| 1.1.1 Титан и титановые сплавы.....                                                                          | 13 |
| 1.1.2 Особенности фазовых превращений в титановых СПФ.....                                                   | 17 |
| 1.1.3 Титановые СПФ системы Ti-Nb-Zr как перспективные биомедицинские материалы .....                        | 20 |
| 1.1.4 Влияние термомеханической обработки на структуру и свойства СПФ.....                                   | 20 |
| 1.1.5 Влияние термомеханической обработки на механические и функциональные свойства титановых СПФ .....      | 23 |
| 1.1.6 Обнаружение нетипичного элинварного поведения в сплаве системы Ti-Nb-Zr ..                             | 25 |
| 1.2 Сплавы с элинварным эффектом .....                                                                       | 26 |
| 1.3 Механизмы элинварного поведения.....                                                                     | 27 |
| 1.3.1 Ферромагнетизм .....                                                                                   | 28 |
| 1.3.2 Фазовые превращения.....                                                                               | 32 |
| 1.3.3 Предмартенситное размягчение решетки .....                                                             | 36 |
| 1.3.4 Высокая концентрация дефектов решетки .....                                                            | 36 |
| 1.3.5 Анизотропия температурной зависимости упругих модулей в низкосимметричной кристаллической решетке..... | 39 |
| 1.4 Перспективные материалы для изучения элинварного эффекта.....                                            | 40 |
| 2 Материалы и методики исследования .....                                                                    | 42 |
| 2.1 Исследуемые сплавы и их обработка .....                                                                  | 42 |
| 2.2 Методики исследования.....                                                                               | 43 |
| 2.2.1 Определение квадрата резонансной частоты.....                                                          | 44 |
| 2.2.2 Магнитные измерения.....                                                                               | 45 |
| 2.2.3 Дифференциальная сканирующая калориметрия .....                                                        | 45 |
| 2.2.4 Рентгеноструктурный анализ .....                                                                       | 45 |
| 2.2.5 Просвечивающая электронная микроскопия.....                                                            | 48 |
| 2.2.6 Термомеханические испытания по схеме сжатия в упругой области .....                                    | 49 |
| 2.2.7 Измерение твердости .....                                                                              | 49 |
| 3 Исследование природы элинварного эффекта в сплаве Ti-22Nb-6Zr.....                                         | 50 |
| 3.1 Упругие свойства.....                                                                                    | 50 |
| 3.2 Магнитные свойства.....                                                                                  | 52 |
| 3.3 Фазовые превращения.....                                                                                 | 53 |

|       |                                                                                                       |     |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.4   | Предмартенситные явления.....                                                                         | 55  |
| 3.5   | Высокая плотность дислокаций .....                                                                    | 57  |
| 3.6   | Анизотропия упругого поведения .....                                                                  | 57  |
| 4     | Возможности управления элинварным эффектом в сплаве Ti-22Nb-6Zr и его стабилизации .....              | 60  |
| 4.1   | Термоциклирование сплава Ti-22Nb-6Zr с низкой скоростью .....                                         | 60  |
| 4.1.1 | Изучение циклической стабильности элинварного эффекта .....                                           | 60  |
| 4.1.2 | Изучение циклической стабильности выделения $\omega_{iso}$ -фазы.....                                 | 64  |
| 4.2   | Термоциклирование сплава Ti-22Nb-6Zr с различными скоростями.....                                     | 68  |
| 4.3   | Термоциклирование сплава Ti-22Nb-6Zr с высокой скоростью.....                                         | 72  |
| 4.4   | Механические испытания .....                                                                          | 75  |
| 5     | Исследование особенностей формирования изотермической $\omega$ -фазы в сплаве Ti-22Nb-6Zr.....        | 80  |
| 5.1   | Изучение кинетики образования изотермической $\omega$ -фазы .....                                     | 80  |
| 5.2   | Влияние условий выхода в интервал старения на кинетику образования изотермической $\omega$ -фазы..... | 84  |
| 6     | Поиск элинварного эффекта в $\beta$ -сплавах других систем.....                                       | 90  |
|       | Выводы .....                                                                                          | 101 |
|       | СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....                                                                 | 103 |

## Список сокращений и условных наименований

СПФ – сплавы с памятью формы

ТМО – термомеханическая термообработка

ЭПФ – эффект памяти формы

СУ – сверхупругость

ОЦК – объёмно-центрированная кристаллическая решетка

$\omega_{iso}$  – изотермическая  $\omega$ -фаза

$\omega_{ath}$  – атермическая  $\omega$ -фаза

$f_r^2$  – квадрат резонансной частоты

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ТУМП – термоупругое мартенситное превращение

$T_{комн}$  – комнатная температура

ПДО – последеформационный отжиг

## Введение

В 1920 году швейцарско-французским физиком Шарлем Эдуаром Гийомом было открыто явление постоянства модуля упругости в широком температурном диапазоне в сплаве системы Fe-Ni-Cr, названное элинварным эффектом. Впоследствии за открытие этого эффекта он был удостоен Нобелевской премии по физике. С тех пор проблемы описания механизмов элинварности, получения элинварных материалов и изучения стабильности их свойств получили широкое освещение, в том числе ввиду безальтернативности использования этой группы материалов в прецизионной технике, точных приборах и деталях ответственного назначения, с постоянными упругими свойствами в интервале рабочих температур.

В 2018 году в термомеханически обработанном сплаве с памятью формы Ti-22Nb-6Zr (ат.%) при охлаждении высокотемпературной  $\beta$ -фазы в широком интервале температур (около 400 °C) было обнаружено постоянство модуля упругости, то есть элинварное поведение, что является аномальным эффектом для этой группы титановых сплавов и представляет большой интерес.

На сегодняшний день существует пять основных механизмов элинварного поведения, связанных с: (1) магнитными доменными взаимодействиями, (2) фазовыми превращениями, (3) предмартенситными явлениями, (4) высокой плотностью дислокаций и (5) анизотропией температурных зависимостей упругих модулей в низкосимметричной кристаллической решетке.

В метастабильных  $\beta$ -титановых сплавах с памятью формы элинварное поведение наблюдали в упорядоченных сплавах на основе Ti-Ni и неупорядоченных  $\beta$ -титановых сплавах системы Ti-Nb-Zr-O. В сплавах Ti-Ni такое поведение, прежде всего, связано с предмартенситным размягчением решетки в температурном интервале до 150 °C перед термоупругим мартенситным превращением, самым мартенситным превращением или особенностями низкосимметричной низкотемпературной фазы (B19'). В неупорядоченных  $\beta$ -сплавах системы Ti-Nb-Zr-O элинварное поведение обнаруживали при нагреве сплава с высокой плотностью дефектов кристаллической решетки после интенсивной пластической деформации ( $\epsilon \approx 90\%$ ). Ни один из этих вариантов не может быть безусловно применен для описания обнаруженного в сплаве с памятью формы Ti-22Nb-6Zr (ат.%) элинварного поведения, что обусловило формирование цели данной работы:

Изучить особенности, термомеханические условия и структурный механизм элинварного эффекта, обнаруженного в сплаве Ti-Nb-Zr с памятью формы, и предложить способы управления этим эффектом и стабилизации элинварного поведения.

Для реализации данной цели необходимо было выполнить следующие задачи:

- Определить механизм элинварного поведения, обнаруженного в сплаве Ti-22Nb-6Zr (ат.%) с памятью формы.
- Провести поиск элинварного поведения по аналогичному механизму в сплавах других систем.
- Изучить особенности кинетики формирования изотермической  $\omega$ -фазы ( $\omega_{iso}$ -фазы) в сплаве Ti-22Nb-6Zr, как фактора, влияющего на элинварное поведение.
- Определить возможности стабилизации и осуществить поиск путей управления элинварным эффектом в сплаве Ti-22Nb-6Zr.

#### Научная новизна:

1. Экспериментально установлено, что элинварное поведение в сплаве с памятью формы Ti-22Nb-6Zr (ат.%) при охлаждении в температурном интервале от 550 °C до 150 °C не может объяснено одним из известных в литературе механизмов. Предположено, что он является результатом межатомного взаимодействия в кристаллической решетке ОЦК  $\beta$ -фазы, что подкрепляется недавними теоретическими расчетами для чистого  $\beta$ -титана.
2. Экспериментально установлено, что в сплаве Ti-22Nb-6Zr элинварный эффект является структурно-независимым и наблюдается в состояниях статически полигонизованной дислокационной субструктуры и рекристаллизованной структуры  $\beta$ -фазы.
3. Экспериментально установлено, что подавление выделения изотермической  $\omega_{iso}$ -фазы в сплаве Ti-22Nb-6Zr при нагреве приводит к реализации двухстороннего (при охлаждении и нагреве) элинварного поведения. Экспериментально определена минимальная критическая скорость нагрева для подавления формирования изотермической  $\omega_{iso}$ -фазы в сплаве Ti-22Nb-6Zr.
4. Экспериментально показано, что элинварный эффект в сплаве Ti-22Nb-6Zr является циклически стабильным и сохраняется после 10 циклов нагрева и охлаждения при условии нагрева со скоростью выше критической.
5. Экспериментально показано, что в стабильном титановом  $\beta$ -сплаве Ti-50Nb (ат.%) реализуется сходное элинварное поведение, однако в более узких температурных интервалах, чем в сплаве Ti-22Nb-6Zr. При этом неупорядоченный титановый метастабильный  $\beta$ -сплав Ti-15Nb-19Zr (ат.%) с памятью формы проявляет элинварный эффект в температурном интервале 25–200 °C и обратно, природа которого

связана с предмартенситным размягчением решетки, а стабильный  $\beta$ -титановый сплав Ti-30Mo не проявляет элинварного поведения.

6. Экспериментально обнаружено, что  $\beta \rightarrow \omega_{iso}$  превращение в сплаве Ti-22Nb-6Zr имеет ярко выраженную С-образную кинетику с максимальной скоростью при 300 °С. При этом выделение и рост  $\omega_{iso}$ -фазы реализуются в основном по сдвиговому механизму и контролируются микронапряжениями, а диффузионное перераспределение элементов играет второстепенную роль.

#### Практическая значимость:

1. Обнаружен материал, открывающий новый класс элинварных немагнитных коррозионностойких материалов на основе титана с широким интервалом рабочих температур ( $\Delta T = 400$  °С).
2. Определена минимальная критическая скорость нагрева ( $\sim 8-9$  °С/мин), подавляющая выделение изотермической  $\omega$ -фазы и обеспечивающая реализацию двухстороннего (при нагреве и охлаждении) элинварного поведения в сплаве Ti-22Nb-6Zr.
3. Элинварное поведение в сплаве Ti-22Nb-6Zr подтверждено механическими испытаниями в широком интервале температур, что позволяет использовать это свойство на практике.
4. Определена схема выхода в температурный интервал старения для наиболее интенсивного образования изотермической  $\omega_{iso}$ -фазы: быстрое охлаждение до комнатной температуры в воде и последующий быстрый нагрев в разогретой печи.

#### Положения, выносимые на защиту:

1. Отсутствие корреляции обнаруженного в сплаве Ti-22Nb-6Zr элинварного эффекта с известными физическими причинами.
2. Связь природы элинварного поведения в сплаве Ti-22Nb-6Zr с памятью формы с особенностями межатомного взаимодействия в кристаллической решетке ОЦК  $\beta$ -фазы.
3. Циклическая стабильность и независимость от структурного состояния элинварного эффекта, обнаруженного в сплаве Ti-22Nb-6Zr в ходе циклических испытаний на обратном крутильном маятнике.
4. Проявление элинварного эффекта, обнаруженного в сплаве Ti-22Nb-6Zr, и в титановом  $\beta$ -сплаве Ti-50Nb, однако в более узких температурных интервалах.
5. С-образная кинетика и схемы выхода в температурный интервал старения для наиболее или наименее интенсивного образования изотермической  $\omega$ -фазы.

6. Экспериментально определенная минимальная критическая скорость нагрева (8–9 °С/мин) для подавления выделения  $\omega_{iso}$ -фазы в сплаве Ti-22Nb-6Zr.
7. Предложенная схема управления элинварным эффектом в сплаве Ti-22Nb-6Zr путем изменения скорости нагрева и охлаждения и подавления выделения  $\omega_{iso}$ -фазы.
8. Экспериментально установленное постоянство модуля упругости (элинварности) в широком температурном диапазоне и отсутствие постоянства температурного коэффициента теплового расширения (инварности) в ходе механических испытаний на деформационном дилатометре.

## 1. Аналитический обзор литературы

### 1.1 Сплавы с памятью формы (СПФ)

В течение последних 50 лет развиваются и находят широкое применение сплавы, проявляющие эффект памяти формы (ЭПФ) и сверхупругости (СУ). Такие сплавы называются сплавами с памятью формы (СПФ). СПФ применяются в различных областях промышленности, таких как авиакосмическая, приборостроение, специальное машиностроение, медицинская техника, имплантология и т. д. Наиболее перспективными областями применения СПФ является медицинская техника и имплантология.

СПФ являются функциональными материалами. Свойство памяти формы заключается в способности материала (в частности, имплантата) деформироваться и затем после снятия нагрузки или нагрева восстанавливать форму и размеры (полностью или частично) по структурным механизмам, отличным от механизмов нормальной упругой деформации [1,2]. Восстановление формы происходит за счет обратимого термоупругого мартенситного превращения (ТУМП) и обратимых структурных превращений в термоупругом мартенсите.

ЭПФ представляет собой способность материала к одностороннему восстановлению формы после деформации при нагреве (рисунок 1 а). Сверхупругость – это процесс самостоятельного восстановления формы изделия в ходе разгрузки при температуре деформации (рисунок 1 б). Сверхупругость сплавов связана с реализацией обратимого  $\beta \rightleftharpoons \alpha$  мартенситного превращения. Параметры ЭПФ и СУ определяют функциональные свойства СПФ.

Восстановление формы изделия происходит за счет обратного движения обратимых «носителей» деформации, которые представлены междвойниковыми, межфазными и межкристаллитными границами.

ЭПФ протекает за счет структурных механизмов обратимой деформации, связанных в первую очередь с:

- движением границы между кристаллами мартенсита ( $M/M$ );
- движением когерентной границы мартенсита с аустенитом ( $M/A$ ) или мартенсита с мартенситом другого типа ( $M/M$ );
- движением границы между двойниками;
- двойникованием мартенсита за счет деформации;
- появлением кристаллов мартенсита с новой ориентировкой в старой матрице мартенсита.

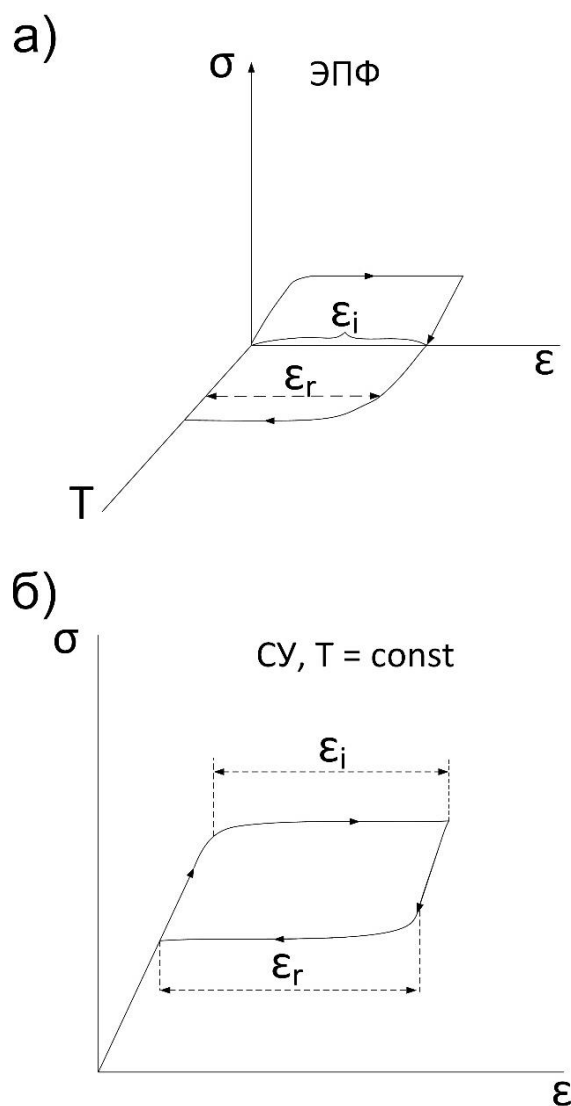


Рисунок 1 – Механизмы реализации эффекта памяти формы (а) и сверхупругости (б)

$\epsilon_i$  – наведенная деформация;  $\epsilon_r$  – обратимая деформация [1]

К сплавам с памятью формы для медицинского применения применяют следующие основные требования [3–5]:

- Биосовместимость;
- Оптимальный комплекс биомеханических свойств;
- Технологичность.

#### *Биосовместимость*

Биосовместимость – важнейший критерий при выборе материала для изготовления имплантата. Данный критерий можно описать как способность материала вызвать положительный отклик в организме пациента, не отравляя его за счет токсичных компонентов, не вызывая отрицательных иммунных реакций со стороны организма и не отторгаясь организмом как инородное тело [4].

Оценка биосовместимости коррозионностойких сталей и чистых металлов показана на рисунке 2. Из графика зависимости видно, что Ni, Cr, Co являются токсичными элементами, которые отравляют ткани и биологические жидкости, а Nb, Zr, Ta, Mo и Sn являются инертными легирующими элементами, которые не наносят вреда человеческому организму и благоприятны для роста клеток тканей человеческого тела, что делает данные легирующие элементы перспективными с точки зрения биосовместимости [4,5].

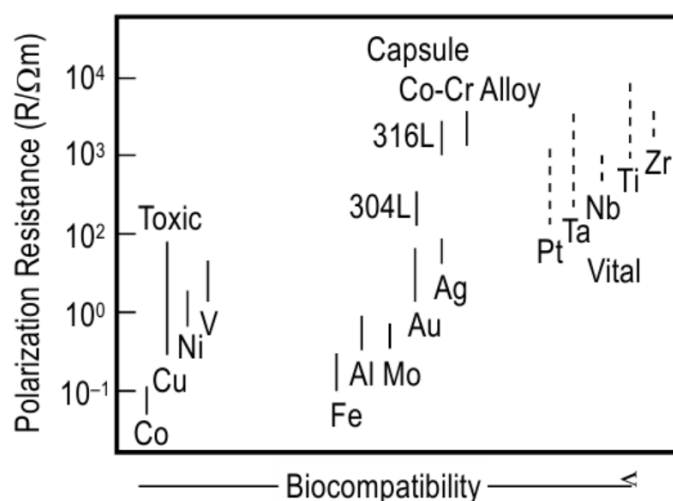


Рисунок 2 – Зависимость сопротивления поляризации и биосовместимости для коррозионностойких сталей, чистых металлов и Co-Cr сплавов [5]

Кроме того, существуют легирующие элементы, создающие вокруг имплантата капсулу из плотной ткани, которая препятствует распространению ионов металла. Высвобождение ионов металла из имплантата зачастую приводит к аллергическим реакциям [4,5]. Легирующие элементы, создающие защитную капсулу, могут быть использованы для подкожного имплантата, однако неприменимы для костного имплантата ввиду менее прочной структуры, которая не способна передавать нагрузку между имплантатом и костью.

Отличную биосовместимость демонстрируют Zr, Ti, Nb и Ta. В этой связи на сегодняшний день перспективными материалами для изготовления имплантатов являются титановые сплавы, легированные Nb и Zr [6]. За счет уникального комплекса физико-химических, а также механических свойств СПФ системы Ti-Nb-Zr являются перспективными конструкционными материалами для медицинского применения [4,7–15]. Основное преимущество сплавов данной системы заключается в том, что в их состав входят только биосовместимые компоненты и отсутствует токсичный никель [3,16], как в традиционных СПФ на основе Ti-Ni. Отсутствие токсичных элементов в составе делает

сплавы системы Ti-Nb-Zr предпочтительными для изготовления имплантатов, а также конструкций, устанавливаемых в организм человека на длительный период времени.

### *Биомеханические свойства*

Механическое поведение конструкционного материала для имплантата должно быть подобно механическому поведению костной ткани. Это достигается за счет получения оптимального комплекса механических характеристик материала, к которым относят модуль Юнга ( $E$ ), предел текучести ( $\sigma_T$ ), пластичность (относительное удлинение до разрыва ( $\delta$ )), ударная вязкость ( $K_c$ ), ползучесть, термическая стабильность, усталостная прочность (количество циклов до разрушения ( $N$ )) и износостойкость. Количественные значения основных механических характеристик для материала имплантата приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения основных механических характеристик для костной ткани [3,17–19]

| Механическое свойство  | Количественное значение |
|------------------------|-------------------------|
| $E$ , ГПа              | до 30                   |
| $\sigma_B$ , МПа       | 50-150                  |
| $\sigma_T$ , МПа       | 30-70                   |
| $\delta$ , %           | до 8                    |
| $K_c$ , МПа $\sqrt{м}$ | 2–12                    |

Несоответствие механических характеристик костной ткани и импланта, прежде всего модуля Юнга и пластичности может привести к различным повреждениям костной ткани, соответственно, потере имплантата [20].

В целом, на сегодняшний день металлические конструкционные материалы для изготовления имплантатов можно классифицировать на:

- коррозионностойкие стали. Коррозионностойкие стали аустенитного и мартенситного классов используются для изготовления хирургических инструментов (40КХНМ (39,6% Co, 22,4% Cr, 16% Ni, 15,7% Fe, 4,3% Mo, 2,0% Mn (ат.%), 36НХТЮ (около (33–34)% Ni, 14,0% Cr, 3,5% Ti, 2,5% Al, остальное – железо (ат.%)), 42(44)НХТЮ (около (40–42)% Ni, 6% Cr, 3,5% Ti, 2,1% Al, остальное – железо (ат.%)), 40ХНЮ-ВИ (56,0% Ni, 42,7% Cr, 0,1% Mn, 1,2% Al, остальное – железо (ат.%)), и т.д.) [21]. Однако использование данных материалов для изготовления имплантатов является предметом дискуссий, ввиду входящих в их состав токсичных элементов: Ni, Cr, Co, и др. [5].

- биodeградируемые сплавы системы Fe-Mn-Si. Областью применения данных биомедицинских сплавов являются костные имплантаты и коронарные стенты. Использование данных сплавов затруднено из-за высокой температуры начала прямого мартенситного превращения ( $M_n$ ).
- сплавы благородных металлов, чистые металлы, также как Au, Ta, Zr, а также Ti и титановые сплавы [21]. Областью применения сплавов благородных металлов, а также титановых сплавов являются хирургические имплантаты. Однако для сохранения биологической инертности и отсутствия ликвации данные сплавы должны быть малолегированными.

По сравнению с другими классами биомедицинских СПФ, титановые сплавы систем Ti-Nb-Zr (Ta) обладают повышенной биосовместимостью и коррозионной стойкостью в среде биологических жидкостей, малой плотностью в сочетании с высокой удельной прочностью, минимальным модулем Юнга, усталостной прочностью и циклической стабильностью [4,9], что делает их перспективным классом сплавов для биомедицинского применения.

### *Технологичность*

Титановые сплавы отличаются хорошей технологичностью. Ковка, штамповка и прессование производится преимущественно в нагретом состоянии, а прокатка тонких листов, фольги и лент – в холодном. Титановые сплавы обладают хорошей свариваемостью. Для сварки титановых сплавов преимущественно применяют сварку плавлением и контактную сварку [22]. Для изготовления имплантатов СПФ должны обладать отличной обрабатываемостью и возможностью стерилизации. Титановые сплавы удовлетворяют данным требованиям в полной мере [8].

#### 1.1.1 Титан и титановые сплавы

В чистом титане и сплавах на его основе существуют две стабильные фазы: высокотемпературная  $\beta$ -фаза, имеющая ОЦК решетку и низкотемпературная  $\alpha$ -фаза, имеющая ГПУ решетку [23]. Температура полиморфного превращения в чистом титане составляет 882 °С и может быть понижена вплоть до температур ниже комнатной добавлением легирующих элементов –  $\beta$ -стабилизаторов. В титановых сплавах  $\beta$ -стабилизаторы можно разделить на три группы:

1. Элементы, сдвигающие область существования  $\beta$ -фазы в сторону более низких температур. Данные элементы изоморфны к  $\beta$ -титану, формируют твердые растворы с ограниченной растворимостью в  $\alpha$ -фазе: Nb, V, Mo, Ta.

2. Элементы изоморфные к  $\beta$ -титану, формирующие твердые растворы с неограниченной растворимостью в  $\alpha$ - и  $\beta$ -титане: Zr, Hf, Sn.
3. Элементы с ограниченной растворимостью в  $\alpha$ - и  $\beta$ -титане, формирующие интерметаллические соединения через эвтектоидную реакцию: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Si, Sn и т. д.
4. Элементы, расширяющие область существования  $\alpha$ -фазы в сторону более высоких температур, называются  $\alpha$  стабилизаторами: Al, O, N, C [23].

#### *Классификация титановых сплавов в зависимости от фазового состава*

Свойства титановых сплавов зависят от фазового состава и от легирующих элементов, влияющих на протяжённость областей существования  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз (рисунок 3).

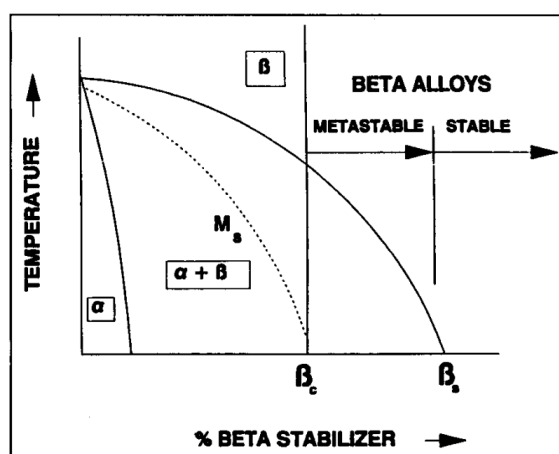


Рисунок 3 – Псевдо-бинарная фазовая диаграмма титана и бета-стабилизатора [24]

Так, в зависимости от фазового состава сплавы классифицируют на  $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$  и  $\beta$ -титановые сплавы. В свою очередь,  $\beta$ -титановые сплавы классифицируют на стабильные и метастабильные [4,24,25].

#### *Титановые $\alpha$ - и псевдо- $\alpha$ сплавы*

По данной классификации  $\alpha$ -титановые сплавы включают технически чистый титан и сплавы, легированные исключительно  $\alpha$ -стабилизирующими и/или нейтральными элементами. В случае легирования  $\beta$ -стабилизирующими элементами в небольших концентрациях  $\alpha$ -сплавы называют псевдо- $\alpha$ -титановыми сплавами. Однако стоит отметить, что в случае легирования  $\alpha$ -титанового сплава  $\beta$ -стабилизирующими элементами фазовый состав должен быть представлен  $\alpha$ -фазой [4,24,25]. Данные сплавы обладают превосходной коррозионной стойкостью и деформируемостью в сочетании с пониженными значениями удельной прочности. Повышение прочностных характеристик

достигается за счет примесей внедрения, в частности кислорода (O), при этом пластичность резко снижается. Высокий уровень прочности наблюдается в сплаве Ti-8,7Al-1,0Sn (ат.%) [3] (табл. 2).

Псевдо  $\alpha$ -титановые сплавы являются классическими жаропрочными сплавами. Данные сплавы подходят для изделий, работающих при повышенных температурах до 550 °C, так как обладают высокой сопротивляемостью ползучести в сочетании с высокой прочностью. Так, сплав (Ti-11,4Al-1,6Sn-1,9Zr-0,6Mo-0,5Nb-0,1W-0,3Si) (ат.%) является жаропрочным материалом и используется для изготовления лопаток в газотурбинных двигателях [26]. Коррозионная стойкость псевдо  $\alpha$ -титановых сплавов значительно ниже, чем у чистого титана.

Псевдо  $\alpha$  и  $\alpha$ -титановые сплавы не нашли применения в качестве медицинских материалов ввиду низких прочностных характеристик. Исключением является чистый титан, который используется в качестве биомедицинского материала за счет высокой коррозионной стойкости [3,4,24].

#### *Титановые $\alpha+\beta$ сплавы*

Титановые сплавы класса  $\alpha+\beta$  легированы  $\alpha$  и  $\beta$ -стабилизирующими элементами. Отношение  $\alpha$  к  $\beta$  фазе определяет свойства данных сплавов [4]. Моделирование свойств данных сплавов достигается за счет ТМО. Классической термообработкой данных сплавов считается закалка и последующее старение, для формирования упрочняющих частиц  $\alpha$ -фазы, за счет которых удается повысить прочность сплава до 50% [3,27].

Титановые  $\alpha+\beta$  сплавы широко используются в аэрокосмической промышленности (Ti-10,2Al-3,6V (ат.%), самолетостроении (Ti-8,9Al-0,8Sn-1,1Zr-2Mo-3,7Cr (ат.%) для крепления двигателя GE90 в самолете Boeing 777 [25,28]), а также качестве биомедицинских материалов для изготовления суставов, штифтов, винтов, проволоки для фиксации переломов, пластин [4,24] (табл. 2).

#### *Титановые $\beta$ сплавы*

На сегодняшний день  $\beta$ -титановые сплавы классифицируют на метастабильные  $\beta$ -титановые сплавы (псевдо- $\beta$ -титановые сплавы) и стабильные  $\beta$ -титановые сплавы. Данные сплавы легированы  $\beta$ -стабилизаторами. Отличие метастабильных и стабильных  $\beta$ -титановых сплавов заключается в стабильности фазового состава. Стабильные  $\beta$ -титановые сплавы не меняют фазовый состав после различных режимов ТМО, тогда как в метастабильных сплавах могут протекать фазовые превращения с выделением метастабильных фаз, таких как  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ ,  $\omega$  и т. д.

Таблица 2 – Фазовый состав титановых сплавов и область применения [4,23]

| Сплав                                                                             | Фазовый состав  | Твердость, HV | E, ГПа  | $\sigma_b$ , МПа | $\sigma_T$ , МПа | $\delta$ , % | K <sub>c</sub> , МПа $\sqrt{м}$ |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------|---------------|---------|------------------|------------------|--------------|---------------------------------|
| <i><math>\alpha</math>-титановые сплавы</i>                                       |                 |               |         |                  |                  |              |                                 |
| Чистый Ti                                                                         | $\alpha$        | 100           | 100–145 | 235              | 140              | 50           | -                               |
| Ti-8,7Al-1,0Sn (ат.%)                                                             | $\alpha$        | 300           | 109     | 861              | 827              | 15           | 70                              |
| <i>Псевдо <math>\alpha</math>-титановые сплавы</i>                                |                 |               |         |                  |                  |              |                                 |
| Ti-10,6Al-0,8Sn-2,1Zr-1,0Mo-0,2Si (ат.%)                                          | $\alpha$        | 340           | 114     | 1010             | 990              | 13           | 70                              |
| Ti-10,3Al-1,6Sn-1,8Zr-0,3Mo-0,4Nb-0,6Si-0,2C (ат.%)                               | $\alpha$        | 350           | 120     | 1030             | 910              | 6–12         | 45                              |
| <i><math>\alpha+\beta</math>-титановые сплавы</i>                                 |                 |               |         |                  |                  |              |                                 |
| Ti-10,2Al-3,6V(ат.%)                                                              | $\alpha+\beta$  | 300–400       | 110–140 | 900–1200         | 800–1100         | 13–16        | 33–120                          |
| Ti-7,8Nb-7,8Zr (ат.%)<br>(биомедицинский сплав)                                   | $\alpha'+\beta$ |               | 79      | 1030             | 900              |              |                                 |
| Ti-8,9Al-0,8Sn-1,1Zr-2,0Mo-3,7Cr (ат.%)                                           | $\alpha+\beta$  | 400           | 112     | 1100–1250        | 1030             | 8–15         | 30–80                           |
| <i>Метастабильные <math>\beta</math>-титановые сплавы</i>                         |                 |               |         |                  |                  |              |                                 |
| Ti-6,6Mo-3,5Zr-1,9Fe (ат.%)<br>(биомедицинский сплав)                             | $\beta$         | -             | 74–85   | 1060–1100        | 1000–1060        | -            | -                               |
| Ti-20,1Nb-4,6Ta-3,3Zr (ат.%)                                                      | $\beta$         | -             | 55      | 590              | 530              | -            | -                               |
| Ti-5,5Al-7,7V-5,7Cr-2Mo-2,1Zr (ат.%)                                              | $\beta$         | 300–450       | 86–115  | 900–1300         | 800–1200         | 6–16         | 50–90                           |
| Ti-14V-10Cr-5,3Al (ат.%) (B-120VCA)<br>(самолётостроение: планер, шасси, рессоры) | $\beta$         | 235–268       |         |                  |                  |              |                                 |
| Ti-5,5Al-7,7V-5,7Cr-2,1Mo-2,2Zr (ат.%)                                            | $\beta$         | 300–450       | 86–115  | 1000–1300        | 900–1200         | 6–16         | 50–90                           |
| <i>Стабильные <math>\beta</math>-титановые сплавы</i>                             |                 |               |         |                  |                  |              |                                 |
| Ti-30,0Mo (ат.%)                                                                  | $\beta$         | -             | -       | -                | -                | -            | -                               |
| Ti-34,0V-14,3Cr (ат.%)                                                            | $\beta$         | -             | -       | -                | -                | -            | -                               |

### Метастабильные $\beta$ -титановые сплавы (псевдо- $\beta$ -титановые сплавы)

В метастабильных  $\beta$ -титановых сплавах можно получить высокую удельную прочность в сочетании с достаточной ударной вязкостью, низкий модуль Юнга, хорошее сопротивление усталости, коррозионную стойкость и технологичность. ТМО данных сплавов заключается в закалке и последующем старении сплава при температуре формирования  $\alpha$ -фазы, выступающей в роли упрочняющей фазы. Выделение частиц  $\alpha$ -фазы приводит к повышению прочности сплава.

Метастабильные  $\beta$ -титановые сплавы нашли применение в самолето- и ракетостроении (сосуды под давлением, корпуса ракетных двигателей), а также в медицине для изготовления имплантатов, так как данные сплавы обладают отличной биосовместимостью и необходимым комплексом механических свойств. Так, метастабильный  $\beta$ -титановый сплав Ti-12,1V-10,1Cr-5,3Al (ат.%) используется для планера самолета за счет высокой прочности в сочетании с технологичностью [25,28], сплав Ti-5,5Al-7,7V-5,7Cr-2Mo-2,1Zr (ат.%) – в авиационных рессорах и крепежных деталях [25,28], а сплав Ti-20,1Nb-4,6Ta-3,3Zr (ат.%) применяется для изготовления имплантатов [29].

### Стабильные $\beta$ -титановые сплавы

Стабильные  $\beta$ -титановые сплавы используются для изготовления особо ответственных изделий, с повышенными эксплуатационными характеристиками. Одним из примеров применения  $\beta$ -титанового сплава является выхлопное сопло двигателя *Pratt & Whitney F119* на истребителе *Boeing F-22 Raptor*. Пример стабильного  $\beta$ -титанового сплава Ti-34,0V-14,3Cr (ат.%), обладающий высокими показателями жаропрочности и жаростойкости [25,28].

#### 1.1.2 Особенности фазовых превращений в титановых СПФ

Наряду с легирующими элементами, термомеханическая обработка может привести к формированию метастабильных фаз в титановых сплавах, а именно [30]:

1.  $\alpha'$ -фаза. Представляет собой твердый раствор с ГПУ решеткой. Данная фаза содержит низкое количество легирующих элементов.
2.  $\alpha''$ -фаза. Представляет собой твердый раствор с орторомбической решеткой. Данная фаза содержит большое количество легирующих элементов.
3. изотермическая  $\omega$ -фаза ( $\omega_{iso}$ -фаза), формирующаяся в метастабильной  $\beta$ -фазе при старении закаленных сплавов в температурном интервале 200–400 °С.

4. атермическая  $\omega$ -фаза ( $\omega_{ath}$ -фаза), формирующаяся при охлаждении в область отрицательных температур и деформации.

#### $\beta \rightarrow \alpha$ превращение

Превращение  $\beta \rightarrow \alpha$  является диффузионным с перемещением атомов на расстояния больше межатомных. В метастабильных  $\beta$ -титановых сплавах высокотемпературная  $\beta$ -фаза стабильна при комнатной температуре при быстром охлаждении из  $\beta$ -области или при понижении температуры полиморфного превращения, легированием большим количеством  $\beta$ -стабилизаторов. В случае медленного охлаждения из  $\beta$ -области или изотермической выдержке в температурном интервале старения ниже полиморфного превращения при комнатной температуре кроме  $\beta$ -фазы формируется  $\alpha$ -фаза с ГПУ решеткой.

В процессе выделения частиц  $\alpha$ -фазы система стремится к минимальной межфазной энергии, что достигается соблюдением ориентационного соотношения Бюргерса по отношению к  $\beta$ -матрице  $(110)_\beta \parallel (0001)_\alpha$ ,  $\langle 111 \rangle_\beta \parallel \langle 1120 \rangle_\alpha$  [23,31]. Механизм протекания  $\beta \rightarrow \alpha$  превращения показан на рисунке 4.

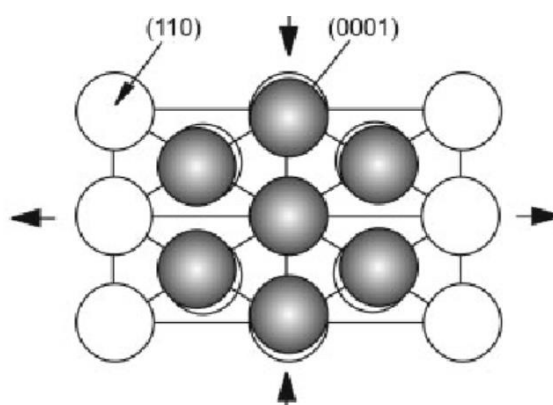


Рисунок 4 – Ориентационный механизм  $\beta \rightarrow \alpha$  превращения согласно соотношению Бюргерса [23]

Механические свойства сплавов напрямую зависят от морфологии и мест зарождения частиц  $\alpha$ -фазы. Предпочтительными местами для зарождения  $\alpha$ -фазы в псевдо- $\beta$ -титановых сплавах являются границы зерен и субзерен  $\beta$ -матрицы, дислокации, частицы  $\omega$ -фазы [27].

#### $\beta \rightarrow \omega$ превращение

Превращение  $\beta \rightarrow \omega$  является сдвиговым внутри элементарной ячейки без деформации формы. Обычно  $\omega$ -фазу разделяют на атермическую, формирующуюся во

время охлаждения (заковки) или при охлаждении ниже нуля градусов и изотермическую, формирующуюся при изотермической выдержке, т. е. при старении. Интервал образования  $\omega$ -фазы варьируется от 200 до 400 °C в зависимости от состава сплава, термообработки и склонности к образованию  $\omega$ -фазы [32]. Исследования *in situ* на сплаве Ti-Nb-Zr показали [33], что параметры решетки у данных фаз одинаковые, из чего сделан вывод, что это одна и та же фаза, которая имеет разные механизмы релаксации напряжений.

Атермическая  $\omega_{ath}$ -фаза формируется в виде наноразмерных частиц при закалке псевдо- $\beta$ -титановых сплавов с температур выше полиморфного превращения или при охлаждении в интервал отрицательных температур. Данное превращение протекает бездиффузионно по сдвиговому механизму. Процесс происходит таким образом, что все перемещающиеся атомы остаются внутри исходной решетки. Удельный объем на один атом и состав  $\beta$ -фазы не изменяется [34]. Изотермическая  $\omega$ -фаза формируется за счет термически активируемых процессов при старении в  $(\beta+\omega)$ -области.

Термическая стабильность  $\omega$ -фазы напрямую зависит от несоответствия параметров решеток матрицы и легирующего элемента. В случае небольшого несоответствия параметров  $\omega$ -фаза стабильна при более высоких температурах, однако при значительном несоответствии параметров  $\omega$ -фазы и матрицы, происходит процесс замещения  $\omega$ -фазы  $\alpha'$ -фазой, которая является более термодинамически стабильной фазой при относительно низких температурах [35].

#### *$\beta \rightarrow \alpha''$ превращение*

При закалке сплавов на основе титана, легированных  $\beta$ -стабилизаторами, содержащимися в определенной концентрации, в структуре сплава формируется орторомбический  $\alpha''$ -мартенсит.  $\alpha''$ -мартенсит подобно  $\alpha'$ -фазе представляет собой пересыщенный твердый раствор замещения на основе  $\alpha$ -Ti. Образование  $\alpha''$ -фазы возможно, если атомы легирующего элемента и атомы матрицы отличаются по размерам не более, чем на 7%. К таким легирующим элементам можно отнести: V, W, Mo, Nb, Ta, Re. В титановых сплавах цирконий не влияет на образование  $\alpha''$ -фазы и является упрочняющим матрицу элементом.

Ориентационное соотношение  $\beta$ - и  $\alpha''$ -фаз, введенное Ю.А. Багряцким, для образования  $\alpha''$ -мартенсита имеет вид:

$$\begin{aligned} (110)_{\beta} &\parallel (001)_{\alpha''} \\ [111]_{\beta} &\parallel [001]_{\alpha'} \end{aligned}$$

На рисунке 5 показана схема соответствия решеток  $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -фаз [30,36].

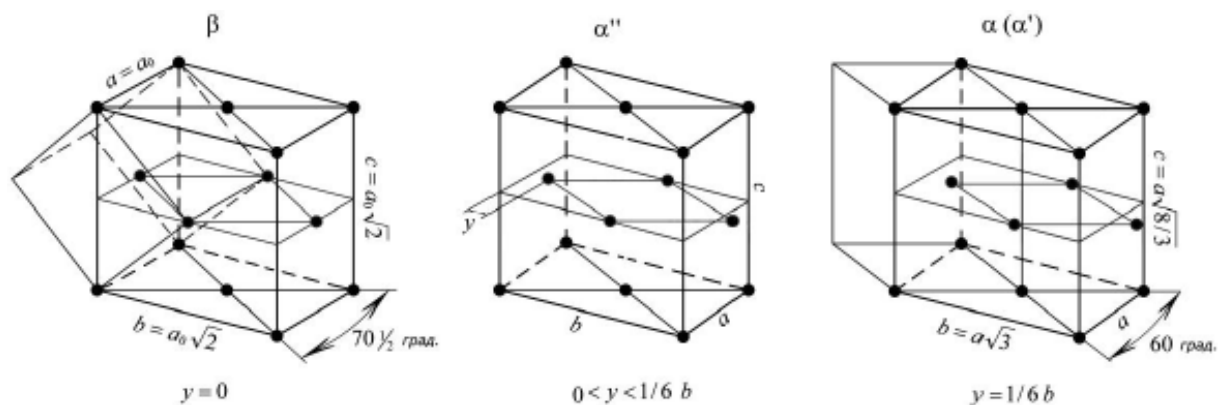


Рисунок 5 – Расположение атомов в кристаллических решетках  $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -фаз по схеме Багряцкого [36]

В соответствии со схемой, изображённой на рисунке 5, можно рассматривать  $\alpha''$ -фазу как промежуточную фазу превращения  $\beta \rightarrow \alpha'$ , при неполном сдвиге атомов в средней плоскости ромбической ячейки. Сдвиг, происходящий при образовании  $\alpha''$ -фазы, требует значительно меньших атомных перемещений. Обратимое термоупругое  $\beta \rightleftharpoons \alpha''$  мартенситное превращение лежит в основе эффектов памяти форму и сверхупругости в метастабильных  $\beta$ -титановых сплавах [36].

### 1.1.3 Титановые СПФ системы Ti-Nb-Zr как перспективные биомедицинские материалы

За счет уникального комплекса физико-химических, а также механических свойств СПФ системы Ti-Nb-Zr являются перспективными конструкционными материалами для медицинского применения [4,7–15]. Основное преимущество сплавов данной системы заключается в том, что в их состав входят только биосовместимые компоненты и отсутствует токсичный никель [3,16], как в традиционных СПФ на основе Ti-Ni, что является одним из важнейших факторов для изготовления имплантатов, а также конструкций, устанавливаемых в организм человека на длительный период времени.

### 1.1.4 Влияние термомеханической обработки на структуру и свойства СПФ

Термомеханическая обработка (ТМО) является эффективным средством улучшения механических и функциональных свойств СПФ за счет управления структурой и фазовым составом сплавов. Упрочнение сплавов системы Ti-Nb-Zr может осуществляться тремя основными путями:

1. Увеличением плотности дислокаций.
2. Увеличением концентрации границ (межзеренных или субзеренных).
3. Дисперсионным упрочнением за счет образования  $\omega_{iso}$ -фазы [37–41].

Первый и второй варианты требуют термомеханической обработки и неприменимы, например, к изделиям, полученным с помощью аддитивных технологий. Дисперсионное твердение за счет выделения мелких частиц  $\omega_{iso}$ -фазы является достаточно эффективным методом упрочнения сплавов, однако данный процесс сопровождается снижением пластичности [42].

Правильный выбор способов и температурно-временных режимов обработки позволяет получить изделия с требуемыми свойствами, структурой и функциональных свойствами. ТМО включает в себя деформацию и последующий последеформационный отжиг (ПДО). Классической термообработкой для СПФ является холодная деформация прокаткой или волочением и ПДО с последующим охлаждением в воде.

Исследования влияния температуры отжига после умеренной пластической деформации на температуру начала рекристаллизации и фазового состава сплава Ti-22Nb-6Zr показали, что после отжига при 550 °С, 1 час формируется субзеренная структура с мелкими частицами  $\alpha$ -фазы, тогда как после отжига при 600 °С структура представлена мелкими субзернами и крупными рекристаллизованными зернами, что указывает на то, что рекристаллизация начинается при 600 °С, 1 час (рисунок 6) [43]. Кроме того, не наблюдается выделения частиц  $\alpha$ -фазы, что указывает на то, что температура  $\beta$ -перехода сплава Ti-22Nb-6Zr находится в диапазоне от 550 до 600 °С. Данные исследования подкрепляют заключение о том, что для формирования в сплаве Ti-22Nb-6Zr структуры  $\beta$ -фазы оптимальная температура отжига составляет 600 °С. Увеличение температуры отжига до 750 °С, 1 час сопровождается полной рекристаллизацией матрицы  $\beta$ -фазы (рисунок 6).

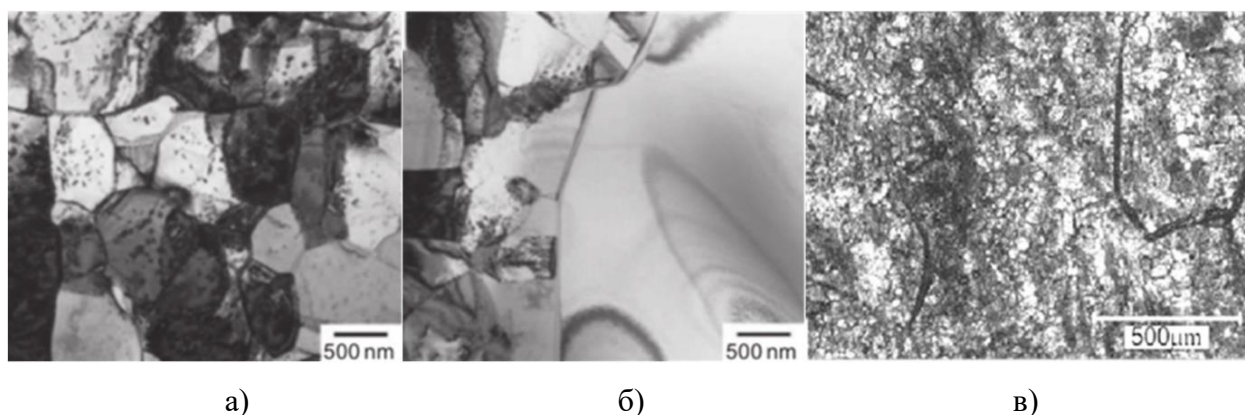


Рисунок 6 – Светлопольные ПЭМ-изображения (а, б) и световая микроскопия (в) сплава Ti-22Nb-6Zr после отжига при:

а) – 550 °С, 1 час; б) – 600 °С, 1 час; в) – 750 °С, 1 час [43]

Увеличение степени деформации приводит к увеличению плотности дислокаций в  $\beta$ - и  $\alpha$ - фазах, что приводит к ускорению всех процессов структурообразования, а также формированию нанозеренной структуры при отжиге.

Обобщая вышеизложенное, для сплава Ti-22Nb-6Zr с памятью формы классической термомеханической обработкой является прокатка с накопленной деформацией 30% и отжиг при температурах 600 и 750 °C для формирования полигонизованной наносубзеренной и рекристаллизованной структур [44,45]. Стоит отметить, что данные сплавы подвергаются и другим ТМО для моделирования свойств, которые будут описаны ниже.

Старение титановых сплавов приводит к формированию в матрице  $\beta$ -фазы изотермической  $\omega$ -фазы. Старение при 300 °C приводит к образованию хаотично рассеянных наночастиц (менее 10 нм)  $\omega$ -фазы (рисунок 7, а, б). Результаты исследований [30,46] показали, что после старения сплава Ti-19,7Nb-5,8Zr при 300 °C, 30 минут, формируется значительное количество частиц  $\omega$ -фазы.

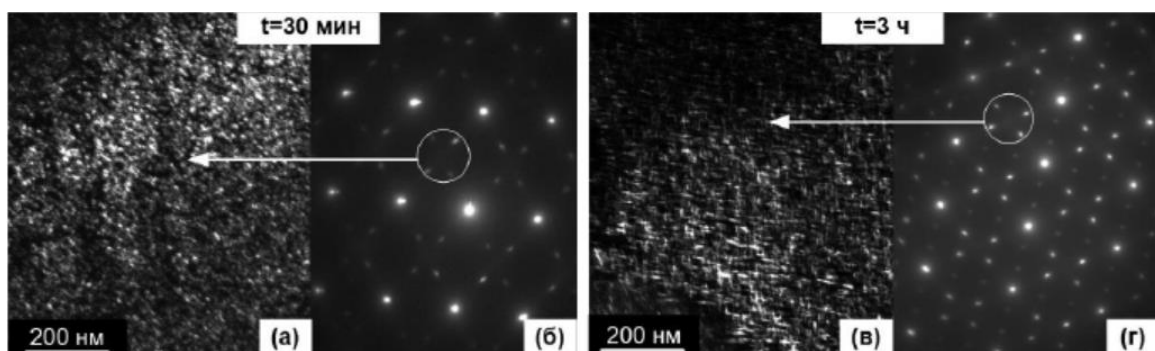


Рисунок 7 – Рефлексы  $\omega$ -фазы в СПФ Ti-19,7Nb-5,8Zr (а–г) после старения при 300 °C:  
а, б – 30 мин; в, г – 3 ч [30]

Формирование частиц  $\omega$ -фазы в сплаве приводит к упрочнению сплава, изменению функциональных свойств и снижению температуры  $M_n$ . Однако стоит отметить, что формирование  $\omega$ -фазы приводит к снижению пластических свойств [47] параллельно с повышением прочности.

На сегодняшний день  $\omega$ -фаза имеет две типичные морфологии, которые связаны с упругими напряжениями, возникающими из-за разного объема решеток ОЦК титана и легирующими элементами. В сплавах с переходными 3d-металлами (Ti-V, Ti-Cr, Ti-Mn, Ti-Fe), при большой разнице в объеме решетки матрицы и легирующего элемента, частицы  $\omega$ -фазы имеют кубическую форму, а в сплавах Ti с переходными 4d-металлами (Ti-Nb и Ti-Mo), частицы имеют эллипсоидную форму, что связано с малой разницей объемов решеток [48,49].

### 1.1.5 Влияние термомеханической обработки на механические и функциональные свойства титановых СПФ

На сегодняшний день установлено, что ТМО в значительной мере влияет на механические и функциональные свойства СПФ. Исследование влияния ТМО на механические свойства при статическом и циклическом нагружении позволили определить оптимальный режим обработки для СПФ Ti-21,8Nb-6Zr: холодная деформация с ( $e = 0,37$ ) и ПДО 600 °С, 30 мин [45]. Формирующаяся структура материала после использования данного режима ТМО представляет собой наносубзеренную структуру с размером субзерен до 100 нм.

Использование данного режима позволило получить оптимальный комплекс механо-физических свойств, а именно: кристаллографический ресурс обратной деформации, равный около 2%, около 900 циклов циклической долговечности в жестких условиях испытаний на растяжение с накопленной деформацией (2% за цикл). (рисунок 8).

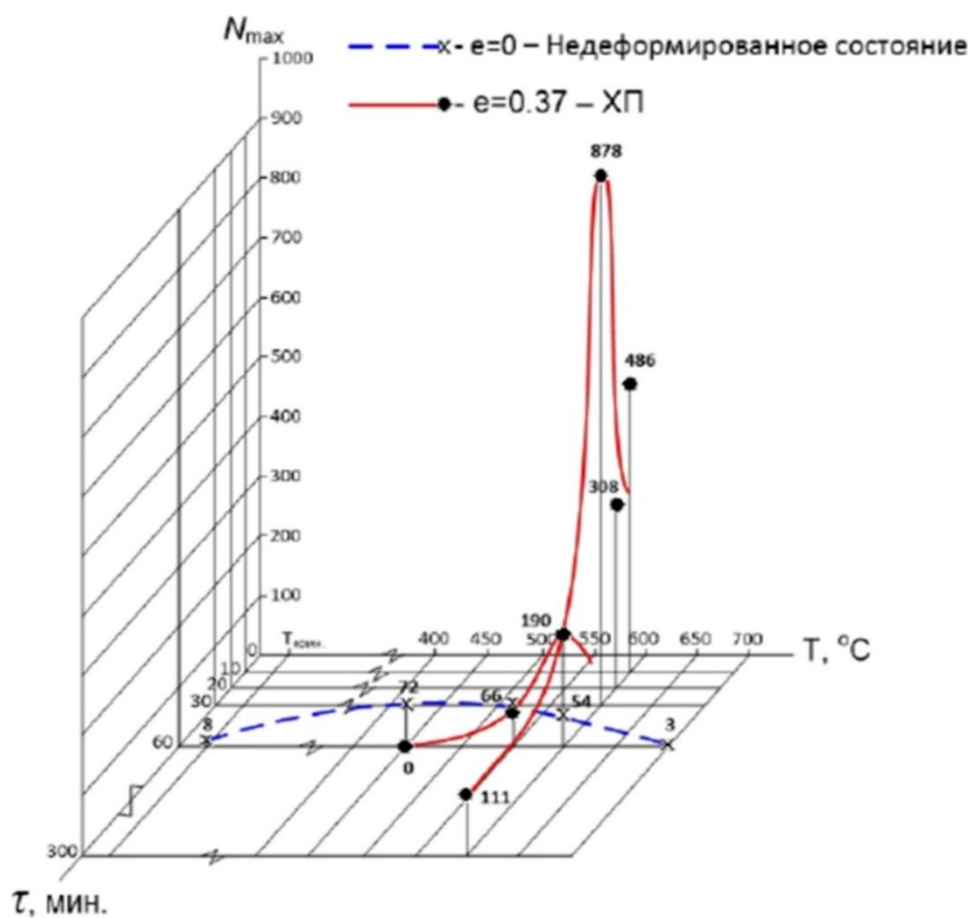


Рисунок 8 – Число циклов до разрушения в процессе сверхупругого механоциклирования сплава Ti-21,8Nb-6Zr после ТМО [50]

Исследования влияния различных режимов ТМО на модуль Юнга и остаточную деформацию, накопленную в ходе сверхупругого циклирования, для сплава Ti-22Nb-6Zr показаны на рисунке 9.

На рисунке 9 видно, что последеформационный отжиг позволяет снизить модуль Юнга ( $E$ ) и накопленную деформацию. Графики зависимостей подтверждают данные о том, что оптимальный режим обработки для СПФ Ti-21,8Nb-6Zr заключается в холодной деформации с ( $e = 0,37$ ) и ПДО 600 °С, 30 мин. Использование данного режима приводит к снижению модуля Юнга до 40 ГПа в первом цикле и 25 ГПа после 1000 цикла, а также к минимальным значениям остаточной деформации (рисунок 9).

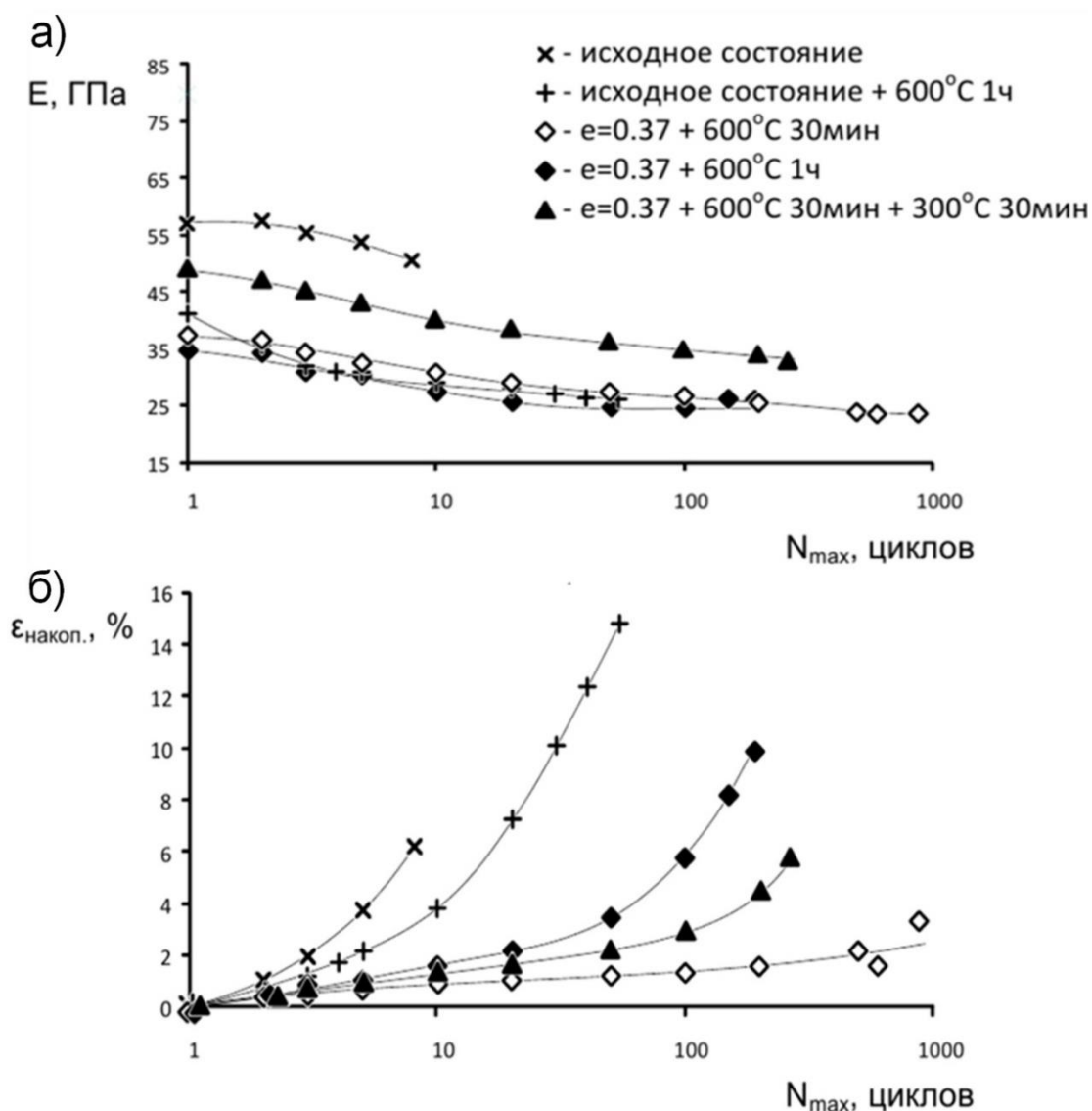


Рисунок 9 – Изменения модуля Юнга (а) и остаточной деформации (б), накопленной в ходе сверхупругого циклирования сплава Ti-22Nb-6Zr после различных режимов ТМО [50]

### 1.1.6 Обнаружение нетипичного элинварного поведения в сплаве системы Ti-Nb-Zr

На сегодняшний день метастабильный  $\beta$ -титановый СПФ Ti-22Nb-6Zr известен как высокобиосовместимый металлический материал с низкой жесткостью для несущих имплантатов.

При измерении физического модуля Юнга ( $E$ ) было обнаружено нетипичное элинварное поведение в данном сплаве, подвергнутому холодной прокатке с истинной деформацией  $e = 0,3$  и деформационному отжигу с образованием полигонизованной (600 °C, 30 мин) и рекристаллизованной (750 °C, 30 мин) структур в отличие от легированных кислородом сплавов, при охлаждении (рисунок 10) [51].

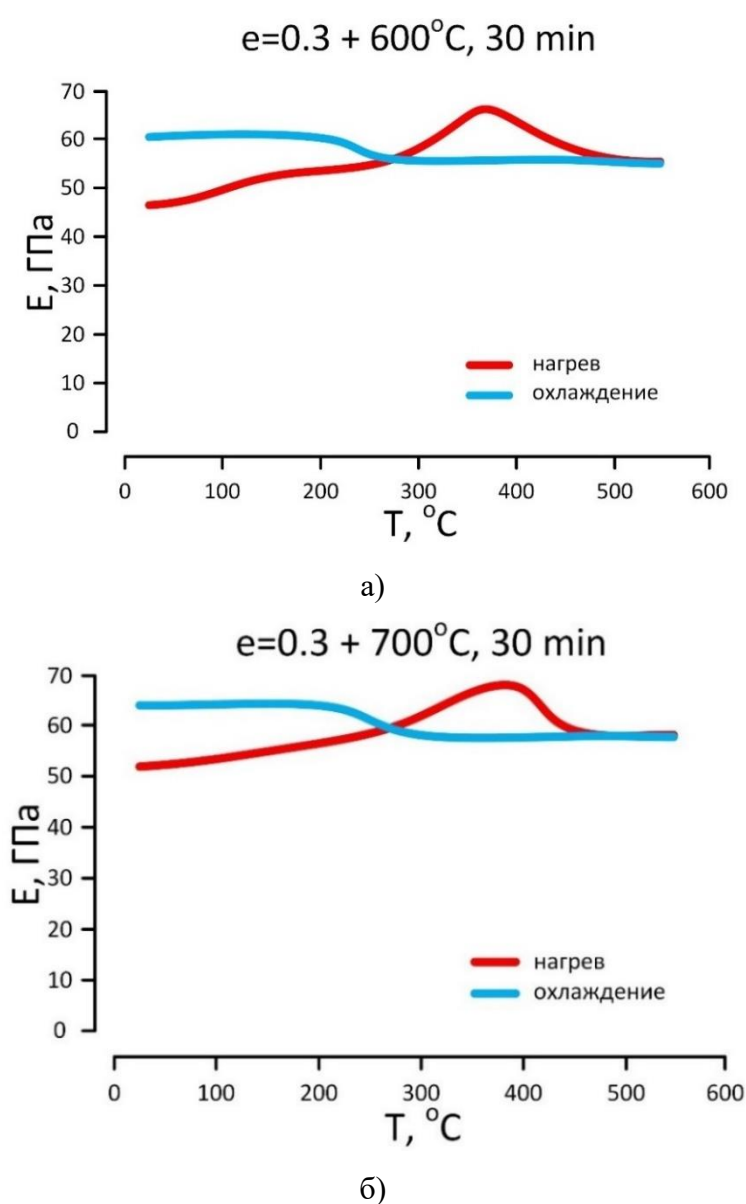


Рисунок 10 – Зависимость квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ) от температуры в температурном интервале  $T_{\text{комн}} \rightarrow 550^{\circ}\text{C} \rightarrow T_{\text{комн}}$  для сплава Ti-22Nb-6Zr в полигонизованном (а) и рекристаллизованном (б) структурных состояниях [51]

Было показано, что в исследованном температурном диапазоне при охлаждении от 550 до 20 °С температурный коэффициент модуля упругости исследуемого сплава составляет  $\sim 1 \times 10^{-6}$  до  $10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , что значительно ниже, чем у традиционных титановых сплавов. Например, температурный коэффициент модуля упругости сплава Ti-10,2Al-3,6V (ат.%), составляет  $\sim 1 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  в температурном диапазоне от 250 до 600 °С.

Значения температурного коэффициента модуля упругости исследуемого сплава сравнимы с классическими сплавами элинварного типа, такими как *NI-SPAN-C alloy 902* (около (40–41,5)% Ni, 5,5% Cr, 3,0% Ti, 1,0% Al, остальное – железо (ат.%) ( $\sim 1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ), а температурный интервал элинварного поведения в исследуемом сплаве значительно шире и выше, чем для классических элинваров (240...410 K) [51]. Обнаружение нетипичного элинварного эффекта в сплаве послужили предпосылками к дальнейшим исследованиям, представленным в данной работе.

## 1.2 Сплавы с элинварным эффектом

Впервые элинварность была обнаружена в 1920 г. лауреатом Нобелевской премии Шарлем Эдуаром Гийомом в ферромагнитном сплаве Fe-31,45Ni (ат.%). В ходе эксперимента было установлено, что модуль Юнга ( $E$ ) данного сплава не изменяется при нагреве и охлаждении [52–54]. Таким образом был открыт элинварный эффект (рисунок 11).

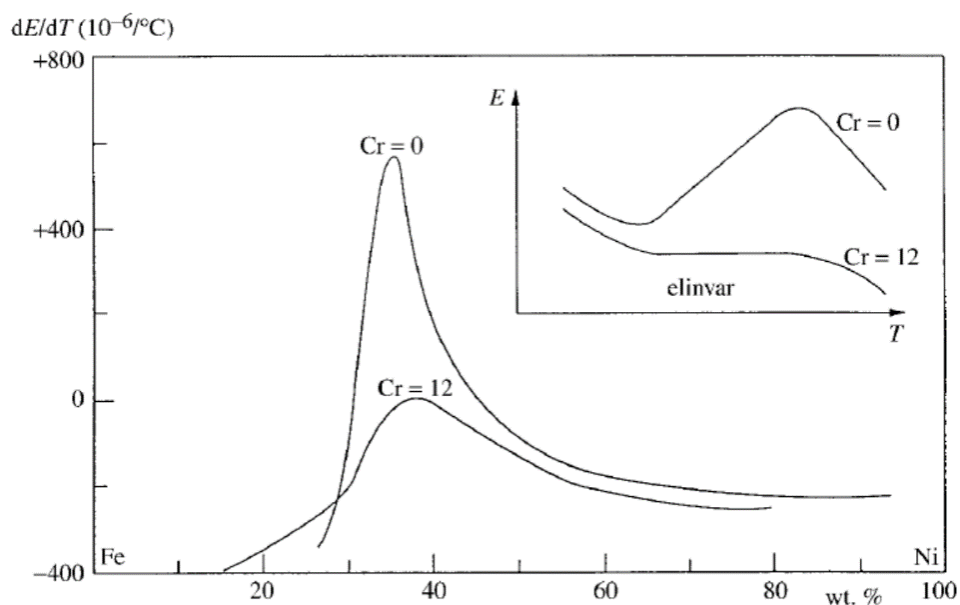


Рисунок 11 – Температурная зависимость модуля Юнга ( $E$ ) в сплавах Fe-Ni и Fe-Ni-12Cr (из нобелевской лекции Гийома) [52]

Зачастую при нагреве модуль Юнга ( $E$ ) металлов и сплавов падает, однако некоторые сплавы проявляют аномалию упругих свойств, демонстрируя низкий и постоянный температурный коэффициент модуля упругости в ограниченной температурной области. Это явление получило название – элинварность. Элинварное поведение характеризуется упругостью, которая выражается в изменении модуля на градус Цельсия (например,  $3 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ). Температурный интервал элинварного поведения для классических элинварных сплавов составляет около  $200 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

Открытый элинварный сплав Fe-31,45Ni (ат.%) эволюционировал, после чего были разработаны сплавы новых составов, в частности *NI-SPAN-C alloy 902* (около (40–41,5)% Ni, 5,5% Cr, 3% Ti, 1% Al, остальное – железо (ат.%) [55,56]. Температурный коэффициент модуля упругости сплава составляет  $3 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  в температурном диапазоне от  $-32$  до  $143 \text{ } ^\circ\text{C}$  [54]. Отечественным аналогом данного сплава является дисперсионно-твердеющий элинварный сплав марки 42(44)НХТЮ (около (40–42)% Ni, 6% Cr, 3,5% Ti, 2,1% Al, остальное – железо (ат.%) [57,58].

### 1.3 Механизмы элинварного поведения

На сегодняшний день существует несколько основных механизмов элинварного поведения сплавов. Причинами элинварного поведения могут быть:

- 1) Магнитные доменные взаимодействия. Искажения решетки, приводящие к элинварному поведению, могут быть вызваны взаимодействиями магнитных доменов (применимо для ферромагнитных сплавов на основе Fe-Ni-Cr) [53,54,59].
- 2) Фазовые превращения. Фазовый переход при охлаждении из высокомодульной в низко модульную фазу может вызвать самокомпенсирующие изменения модулей упругости [60].
- 3) Предмартенситные явления. В СПФ обратимые эффекты перед превращением, такие как размягчение решетки и образование нанодоменов, могут компенсировать нормальные температурные изменения модулей упругости [61–63].
- 4) Высокодеформированные сплавы. В сильно деформированных СПФ на основе Ti-Nb и Ti-Ni с высокой плотностью дислокаций ( $\rho > 10^{11} \text{ см}^{-2}$ ), а также концентрацией точечных дефектов проявляется элинварный эффект ниже температуры при которой происходит релаксация дефектов [15,61,64].
- 5) Анизотропия температурной зависимости упругих модулей в низкосимметричной кристаллической решетке. В низкосимметричных решетках в некоторых направлениях может наблюдаться постоянство модуля упругости [10,63,65–72].

Далее будет рассмотрена природа каждого представленного механизма.

### 1.3.1 Ферромагнетизм

Модуль нормальной упругости для ферромагнетика, т. е. сплава, содержащего в своем составе ферромагнитные компоненты, можно определить по формуле [73]:

$$E = \sigma / (\delta_0 + \delta_m), \quad (1)$$

где  $\delta_0$  - упругомеханическая деформация, %;

$\delta_m$  - механострикционная деформация, %.

Из данной формулы следует, что значения модуля упругости занижено вследствие дополнительной деформации ферромагнитной природы. Внешние растягивающие напряжения, действуя на ферромагнетик и выстраивая магнитные домены в направлении деформации, вызывают изменение линейных и объемных размеров. Данное явление называется механострикцией. В результате общая деформация ферромагнетика при воздействии на него внешних нагрузок складывается из упругомеханической ( $\delta_0$ ) и механострикционной ( $\delta_m$ ) составляющих.

$$E = E_0 + \Delta E, \quad (2)$$

где  $E_0$  - модуль упругости без механострикционной составляющей, Па;

$\Delta E$  - деформационный вклад в общую деформацию за счет ферромагнитной природы, Па.

В ферромагнитных элинварных сплавах в силу большой величины механострикции парапроцесса важную роль играет  $\Delta E$ -эффект. Сущность  $\Delta E$ -эффекта заключается в одновременном протекании двух процессов:

- Уменьшение  $E_0$  при нагреве сплава вследствие ослабления сил межатомного взаимодействия.
- Снижение  $\Delta E$  при нагреве сплава за счет снижения намагниченности ферромагнетика.

Параллельное протекание данных процессов приводит к росту модуля нормальной упругости  $E$ . Из этой зависимости следует, что модуль упругости ферромагнетика может сохраняться постоянным до температуры Кюри (рисунок 12 [73]).

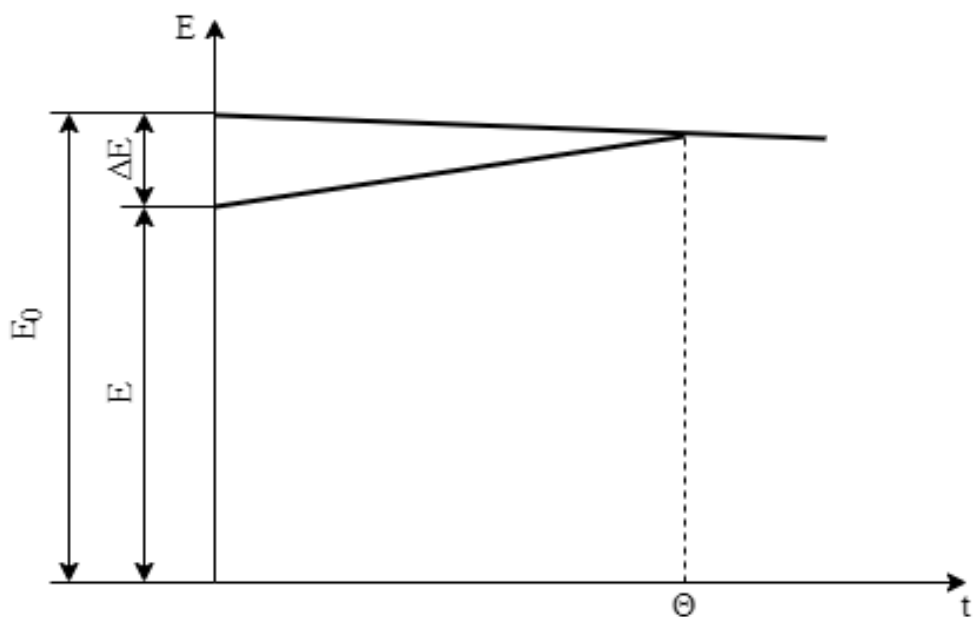


Рисунок 12 – Схема изменения модуля нормальной упругости ферромагнетика при нагреве [73]

Важной характеристикой элинварных сплавов является термоупругий коэффициент ( $\gamma$ ), определяющий характер изменения модуля нормальной упругости ( $E$ ) при нагреве:

$$E_t = E_{20}(1 + \gamma t), \quad (3)$$

где  $E_{20}$  – модуль нормальной упругости при 20 °С, Па;

$\gamma$  – термоупругий коэффициент, °С<sup>-1</sup>.

В элинварных сплавах термоупругий коэффициент может быть равен нулю или принимать положительные значения.

Для сплавов системы Fe-Ni значение термоупругого коэффициента ( $\gamma$ ) может быть равным нулю и определяется концентрацией никеля. Изменения концентрации никеля в процессе выплавки ведут к резкому изменению  $\gamma$ , поэтому сплавы данной системы дополнительно легируют хромом (рисунок 13) [73].

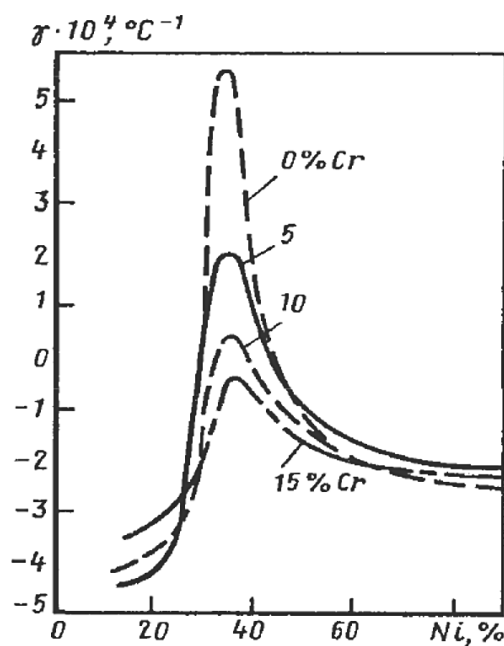


Рисунок 13 – Зависимость термоупругого коэффициента  $\gamma$  от содержания никеля в сплавах системы Fe-Ni [73]

Для улучшения механических характеристик, элинварный сплав Fe-31,45Ni (ат.%), начали дополнительно легировать Ti, Al и Cr [74]. Это привело к получению сплавов 42НХТЮ, 44НХТЮ, 2НХТЮ, 43НКТЮ, 43НХВТ и ЭП218, которые сохраняют температурную стабильность модуля упругости в температурном интервале протяженностью от 100 до 300 °С.

В работе [75] авторы исследовали влияние различных режимов термообработки на структуру и свойства элинвара 44НХТЮ. Известно, что магнитные характеристики сплава 44НХТЮ зависят от получения оптимального соотношения  $\gamma'$  и  $\eta$  фаз в структуре, что достигается закалкой с последующим стабилизирующим старением в вакууме. Такой режим термической обработки приводит к соотношению фаз в структуре: 50%  $\gamma$ -фазы, 25%  $\gamma'$ -фазы и 20%  $\eta$ -фазы. Значение температурного коэффициента модуля упругости после данной обработки составляет  $1,5 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  в температурном интервале от 20 до 100 °С [75].

В ферромагнитных сплавах систем Fe-B, Fe-Si-B и Fe-P-C, Fe-Ni-P-B наблюдается элинварное поведение с малыми значениями температурного коэффициента модуля упругости и большими  $\Delta E$  – эффектом и линейной магнитострикцией насыщения [76–79].

В работе [54] авторы исследовали влияние температуры ПДО на модуль упругости для сплава *NI-SPAN-C alloy 902* (около 40–41,5% Ni, 5,5% Cr, 3,0% Ti, 1,0% Al, остальное – железо (ат.%)) после холодной деформации на 50% (рисунок 14).

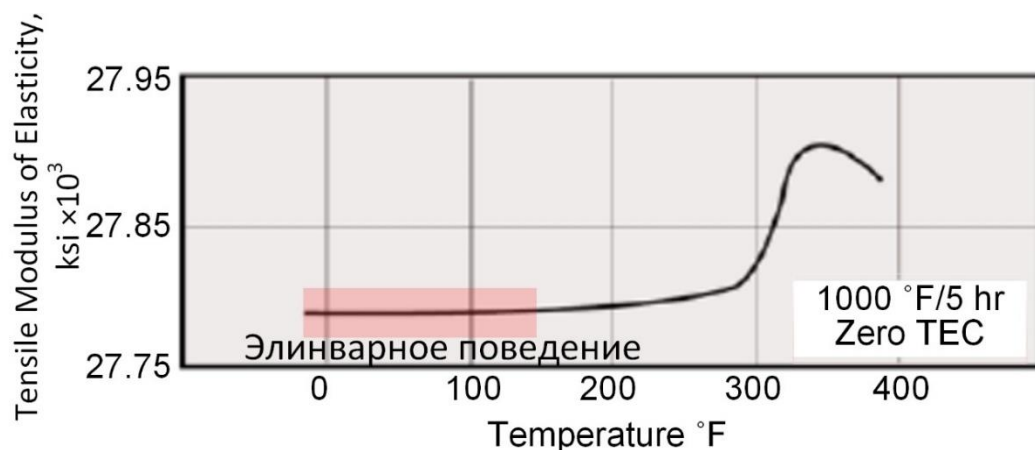


Рисунок 14 – Влияние различных режимов ТМО на модуль упругости при растяжении (холодная деформация на 50% перед ПДО) [54]

На рисунок 14 видно, что отжиг образцов сплава *NI-SPAN-C alloy 902* при 1000 °F (537,78 °C), 5 часов после деформации приводит к элинварному поведению сплава в температурном интервале от -25,6 до 289,4 °F (от -32 до 143 °C).

Авторами [80] было изучено влияние кремния на модуль Юнга ( $E$ ) для сплава Fe-31,0Mn-5,3Si-0,7C (ат.%). В работе установлено, что легирование сплава Si от 0,25 до 5,31 ат.% усиливает локализованный магнитный момент, что приводит к элинварному поведению сплава в температурном интервале от 260 до 335 K (от -13 до 62 °C) с температурный коэффициент модуля упругости равным  $-66...+6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (рисунок 15 и 16).

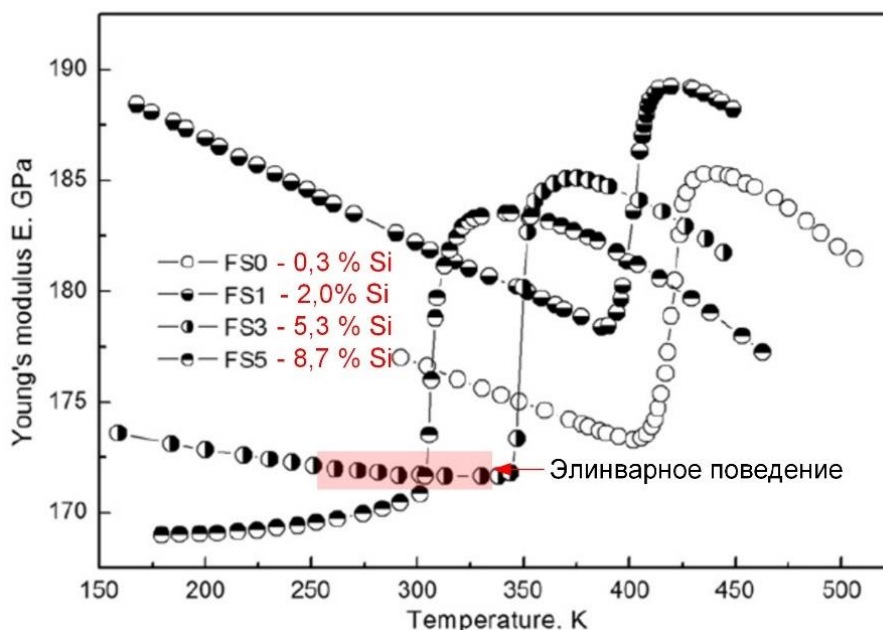


Рисунок 15 – Кривые зависимости модуля Юнга ( $E$ ) от температуры для сплава системы  $g$ -Fe-Mn, легированного Si [80]

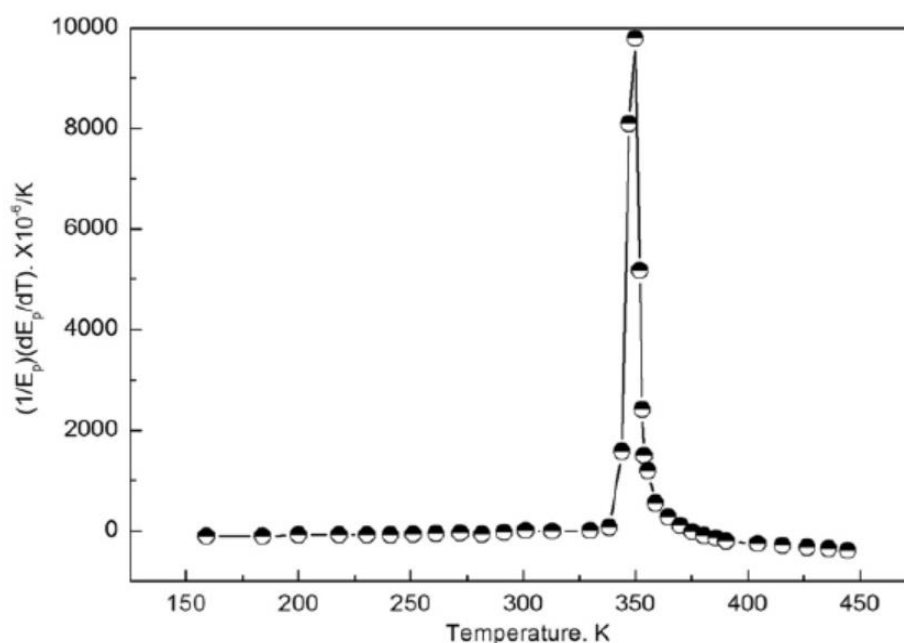


Рисунок 16 – Зависимость модуля Юнга ( $E$ ) от температуры для сплава Fe-31,0Mn-5,3Si-0,7C (ат.%) [80]

### 1.3.2 Фазовые превращения

Еще один механизм элинварного поведения в сплавах связан с фазовыми превращениями. Данный эффект проявляется за счет самокомпенсирующихся изменений модуля упругости при фазовых превращениях из низко модульной в высоко модульную фазу при нагреве и при охлаждении [60,61,81–83].

Авторы [60,81] показали, что в сверхпластичном  $\beta$ -сплаве Ti-15Nb-2,6Zr-4Sn (ат.%) наблюдается упругая аномалия, связанная с МП под напряжением, между аустенитной  $\beta$ -фазой (ОЦК) и мартенситной  $\alpha''$ -фазой (орторомбической). Эксперимент *in situ* показал дифракционные пики  $\beta$  и  $\alpha''$  фаз во время нагрузки и разгрузки.

Элинварное поведение мартенситно-аустенитных сплавов системы Fe-Ni-Ti также связано с компенсацией изменений модуля упругости высоко модульной и низко модульной фазами во время фазового превращения. Высокие отрицательные значения температурного коэффициента модуля упругости мартенсита  $(-(200-250) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1})$  компенсируются высокими положительными значениями температурного коэффициента модуля упругости аустенита  $(+(200-250) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1})$ , что приводит к формированию области с постоянным температурным коэффициентом модуля упругости,  $(10-30) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (рисунок 17) [83].

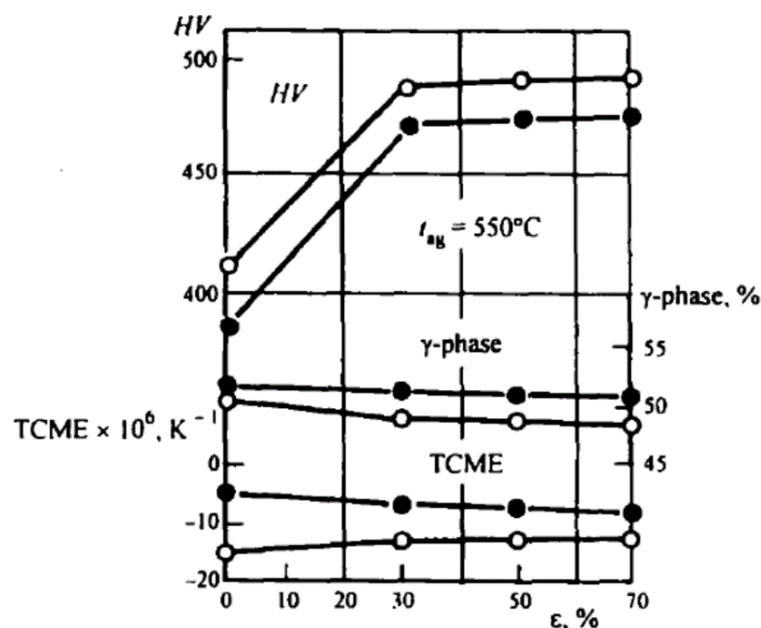


Рисунок 17 – Зависимость температурный коэффициент модуля упругости в сплавах Fe-23Ni-Ti (○) и Fe-25Ni-Ti (•) от степени деформации перед старением при 550 °С [83]

Экспериментальные исследования в работе [84] показали, что модуль Юнга ( $E$ ) бинарных сплавов Ti-Nb изменяется незначительно в температурном интервале. Так, в сплаве Ti-36,0Nb (ат.%) при 300 К модуль Юнга составляет 82 ГПа, а при 4 К [85] около 83 ГПа.

В сплавах системы Fe-Mn элинварность появляется в двухфазной  $\gamma$ -области (рисунок 18) [86], с содержанием Mn более 9 ат.% (25 масс.%).

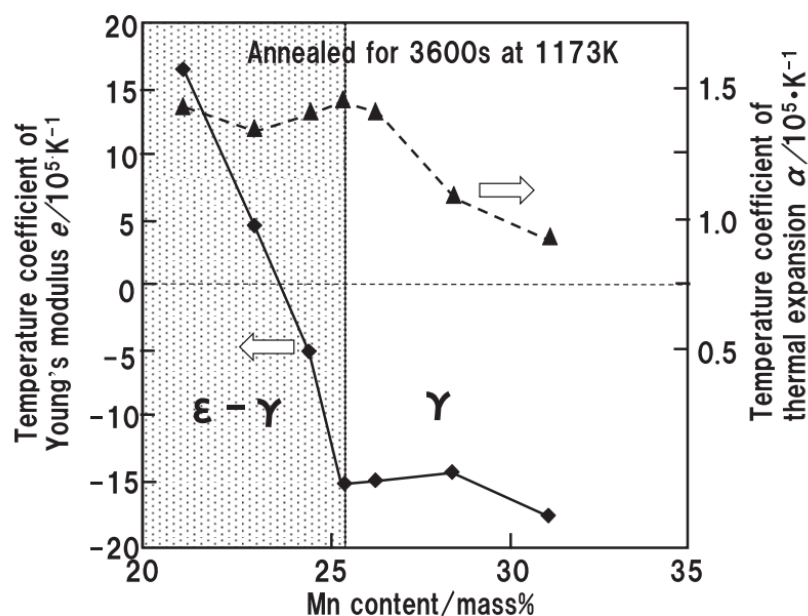


Рисунок 18 – Влияние количества Mn на температурный коэффициент линейного расширения и температурный коэффициент модуля упругости в системе Fe-Mn [86]

Для повышения элинварных характеристик сплава, а именно получения низких значений температурного коэффициента модуля упругости авторами [86] было рассмотрено влияние ряда легирующих элементов Mo, W, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf, Cr, V на свойства сплава (рисунок 19).

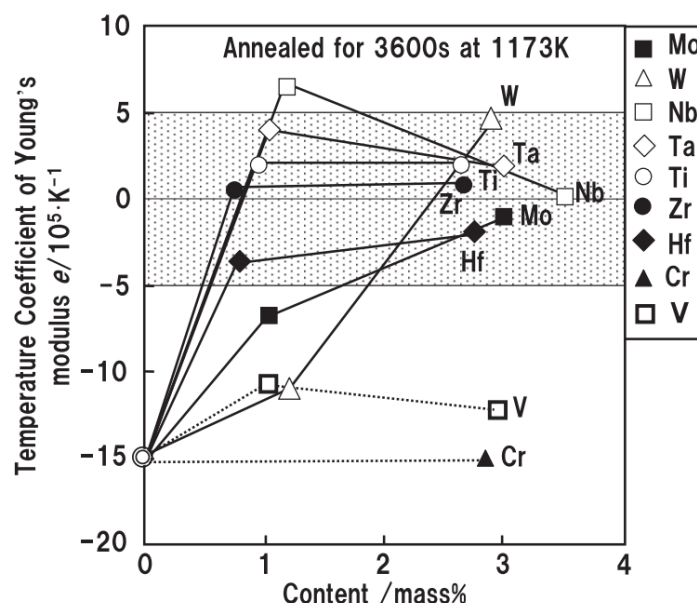


Рисунок 19 – Влияние легирующих элементов на температурный коэффициент модуля упругости сплава Fe-25,3 Mn (ат.%) [86]

На рисунке 19 показано, что легирующие элементы Zr, Ti, Ta, Mo, Hf в количестве (0,8–3,5) ат.% (2,5–3% масс.%) понижают значения температурного коэффициента модуля упругости, а Nb в количестве 2,1% ат.% (3,5 масс.%) позволяет получить значение коэффициента равное 0.

Авторы [87] провели исследование влияния Ni, Co, Al, Si, Cu на элинварность сплавов системы Fe-Mn. Оказалось, что легирование Cu, Ni и Co до 1–2% позволяет получить коэффициент  $\gamma \sim -10 \times 10^{-5} K^{-1}$ , а легирование Ni до 5,5% позволяет получить коэффициент  $\gamma \sim 3 \times 10^{-5} K^{-1}$ , что свидетельствует об элинварном поведении сплава данного состава (рисунок 20).

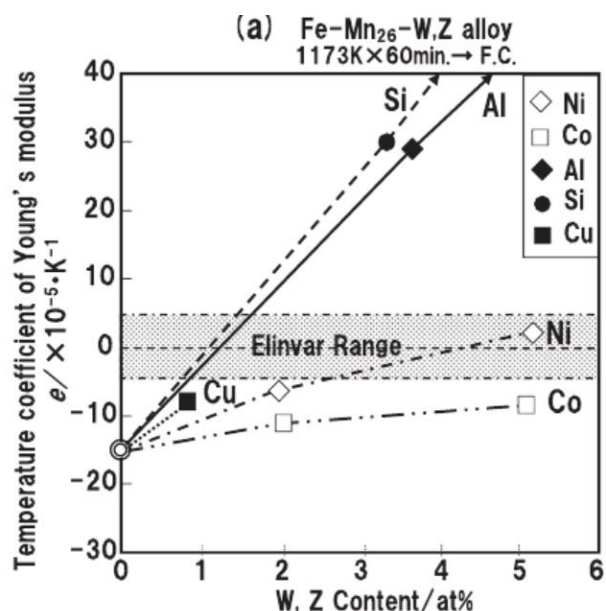


Рисунок 20 – Влияние легирующих элементов на температурный коэффициент модуля упругости сплава Fe-25,3Mn (ат.%) [87]

Помимо влияния легирующих элементов авторы [86] исследовали влияние ТО на температурный коэффициент модуля упругости сплава Fe-22,9Mn-1,6Mo (ат.%) (рисунок 21).

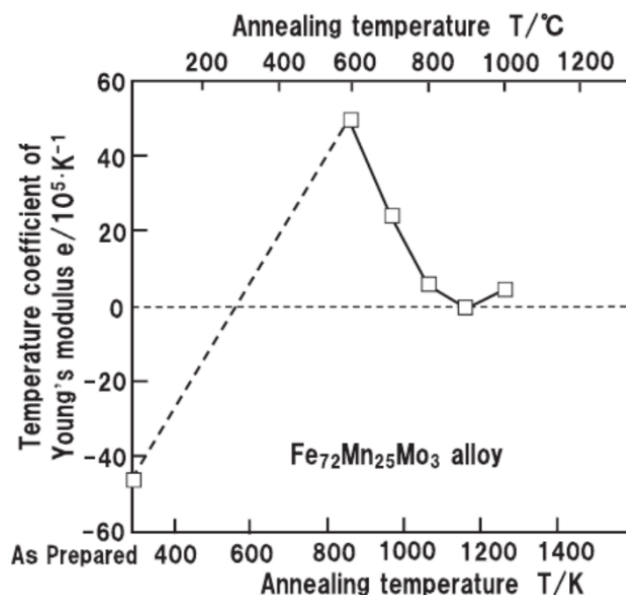


Рисунок 21 – Влияние температуры отжига на температурный коэффициент модуля упругости сплава Fe-22,9Mn-1,6Mo (ат.%) [86]

Исследования показали, что для сплава Fe-22,9Mn-1,6Mo (ат.%) после отжига при температурах от 600 °C до 1000 °C, 1 час значения температурного коэффициента модуля упругости обратно пропорциональны температуре отжига (рисунок 21) [86].

### 1.3.3 Предмартенситное размягчение решетки

Явления, предшествующие термоупругим мартенситным, сегнетоэлектрическим и сверхпроводящим превращениям являются еще одной причиной элинварного поведения сплавов. В СПФ обратимые эффекты перед превращением, такие как размягчение решетки, связанное с ангармоническими колебаниями и ослабеванием взаимосвязи атомов перед сдвиговым превращением, или образование нанодоменов, в некоторых случаях могут компенсировать нормальные изменения модуля упругости при охлаждении и нагреве и, таким образом, способствовать элинварному поведению в ограниченном температурном диапазоне [61,63,88] (рисунок 22).

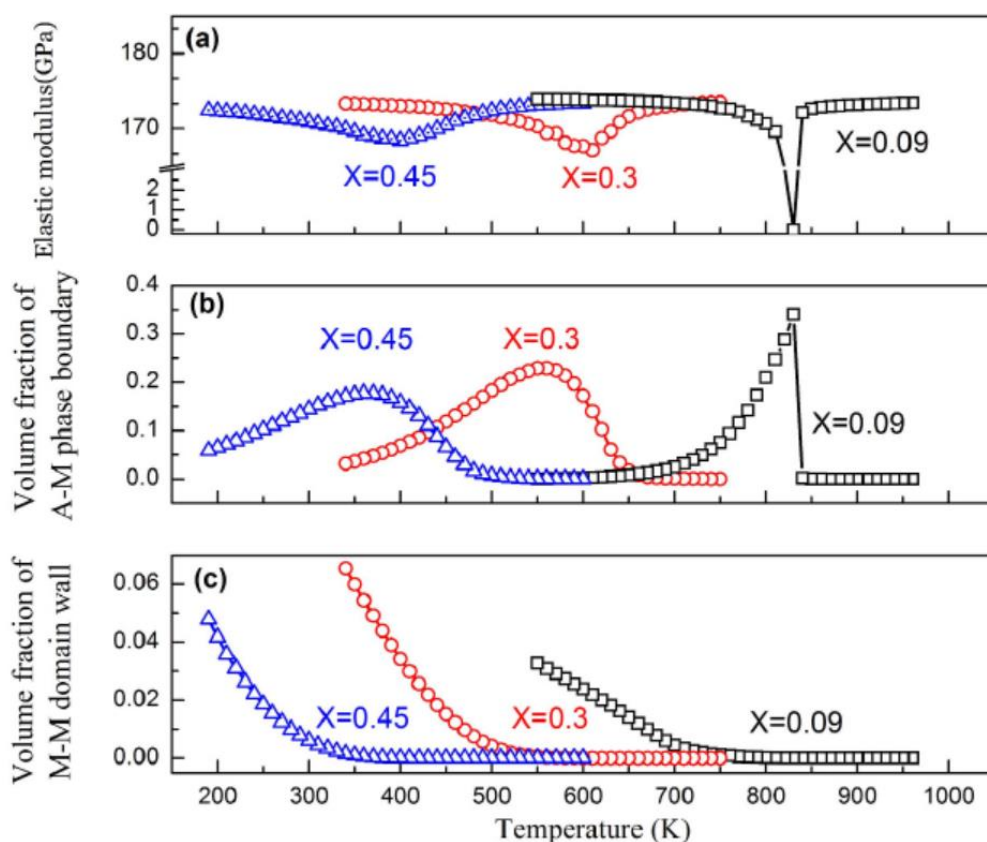


Рисунок 22 – (а) Модуль упругости (связанный только с фазовым превращением), (б) объемная доля границ раздела фаз аустенит-мартенсит и (в) объемная доля мартенсит-мартенситные доменные стенки в зависимости от температуры при концентрации дефектов  $X = 0,09, 0,3, 0,45$  [88]

### 1.3.4 Высокая концентрация дефектов решетки

В некоторых работах было показано, что в высокодефектных сплавах, в частности с высокой плотностью дислокаций, точечных дефектов, наблюдается элинварное

поведение, связанное с более плавным протеканием  $\beta \rightarrow \alpha''$  превращением, что приводит к чрезвычайно малому изменению модуля при нагреве и охлаждении [89].

Так, авторы [61,64,90] показали, что сплавы системы Ti-Nb, легированные кислородом и пластически деформированные с образованием в материале высокой плотности дефектов кристаллической решетки, в основном дислокаций, проявляют элинварное поведение при нагреве в температурном диапазоне от 77 до 500 К. Атомы кислорода в значительной степени влияют на элинварное поведение титановых сплавов [61,89]. Так, в  $\beta$ -титановом сплаве системы Ti-Nb-O, легированном кислородом около 5,2 ат.%. Атомы кислорода внедряются в узлы кристаллической решетки, подавляя мартенситное превращение  $\beta \rightarrow \alpha''$  при охлаждении. Снижение модуля упругости  $\beta$ -матрицы при охлаждении компенсируется упрочнением, вызванным образованием нанодоменов, что приводит к элинварному эффекту в сплаве [90].

В работе [89] показано, что в высокодеформированном сплаве Ti-23Nb-0,7Ta-2Zr-1,2O (ат.%) после холодной прокатки (90% обжатия по толщине) формируется большое количество точечных дефектов (вакансии и межузельные атомы), которые способствуют более плавному изменению объемных долей нанодоменов мартенсита и исходной матрицы, что приводит к элинварному поведению в температурном интервале от 300 К до 140 К ( $\Delta T = 160$  °C) (рисунок 23).

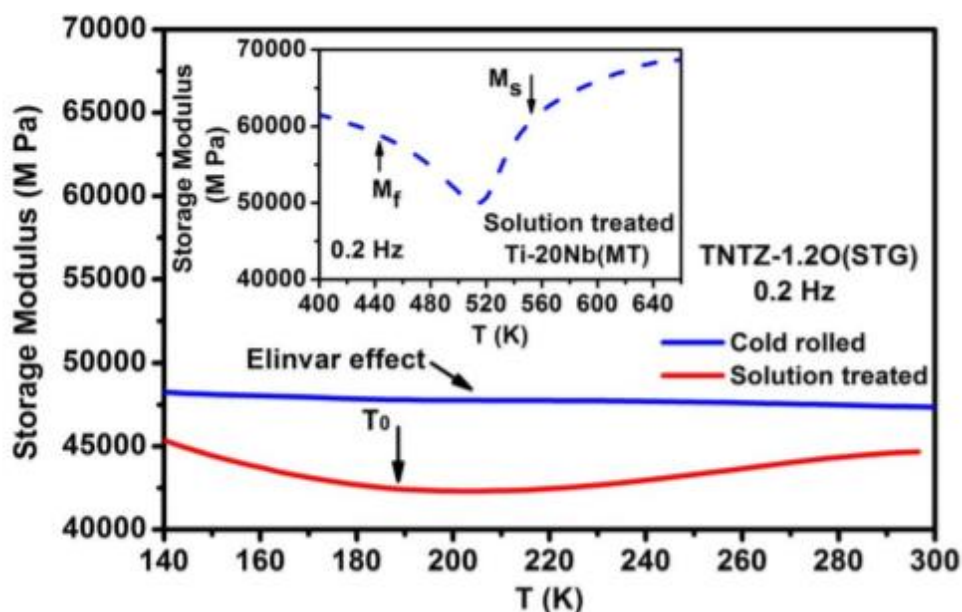


Рисунок 23 – Температурная зависимость модуля упругости сильнодеформированного холоднокатаного сплава Ti-23Nb-0,7Ta-2Zr-1,2O (ат.%) [89]

Немагнитные сплавы системы Ti-Ni, легированные кобальтом, проявляют элинварное поведение за счет структурного состояния Strain Glass, характеризующегося

большим количеством дефектов, в частности, точечными дефектами [91]. В данных сплавах элинварный эффект зависит от размера формирующихся зародышей, поэтому требуемые сплавы должны обладать высокой концентрацией точечных дефектов. При содержании в сплаве кобальта около 15 ат.%, температурный коэффициент модуля упругости практически равен нулю, а температурный интервал элинварного поведения от 308 до 474 К. Таким образом, можно сказать, что сплав Ti-35Ni-15Co (ат.%) проявляет элинварное поведение (рисунок 24).

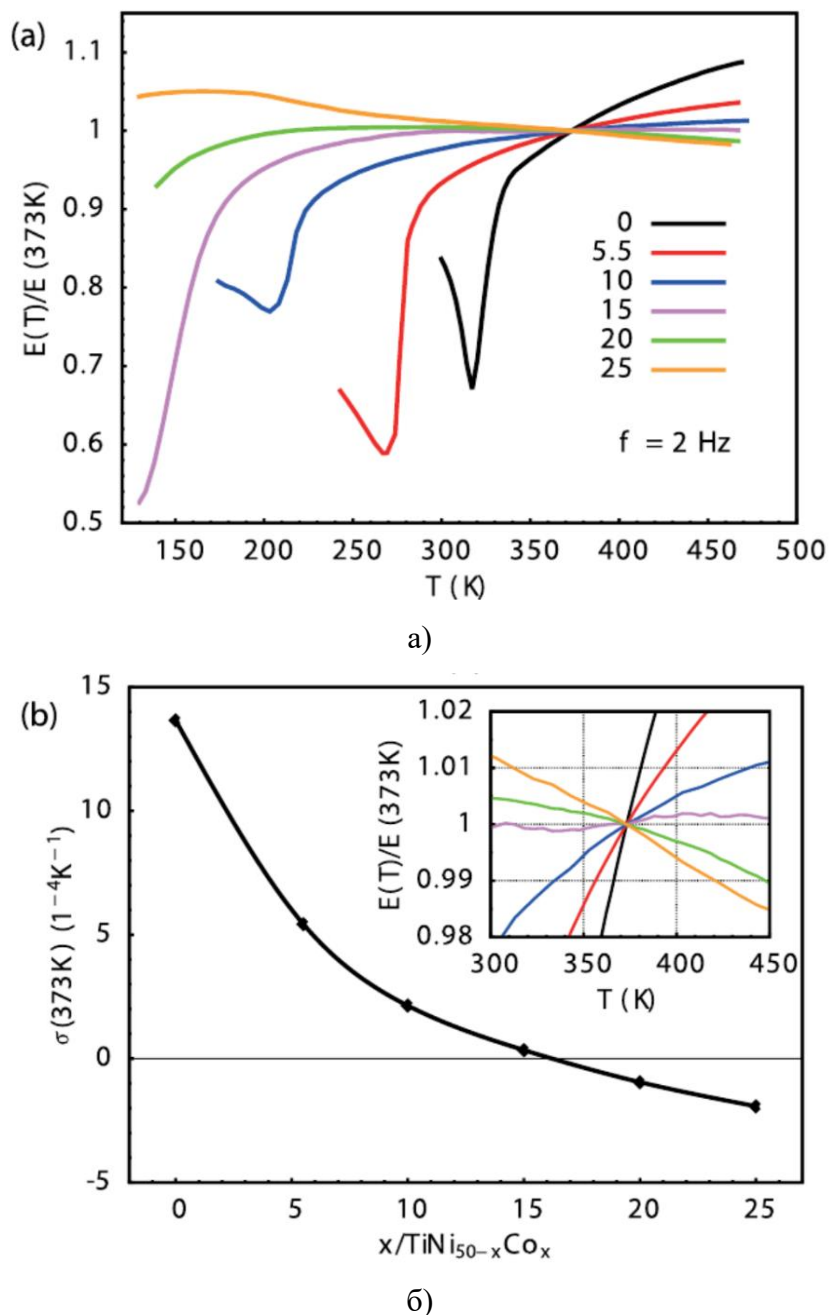


Рисунок 24 – Влияние содержания Co (от 0 до 25% ат.%) в сплаве Ti-50Ni-xCo на (а) температурную зависимость модуля упругости (б) и температурный коэффициент модуля упругости [91]

### 1.3.5 Анизотропия температурной зависимости упругих модулей в низкосимметричной кристаллической решетке

В работах [10,63,65–72] было показано, что в низкосимметричных кристаллических решетках в некоторых направлениях может наблюдаться постоянство модуля упругости, т. е. элинварность.

В работе [67] был измерен модуль Юнга ( $E$ ) при охлаждении сплава системы Ti-Ni с моноклинной низкосимметричной решеткой B19' от 300 до 50 К в 16 различных кристаллографических направлениях (рисунок 25). Результаты нейтронной дифракции показывают, что в сплаве наблюдаются элинварные свойства вдоль направлений  $\langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$  и  $\langle 12\bar{2} \rangle$ .

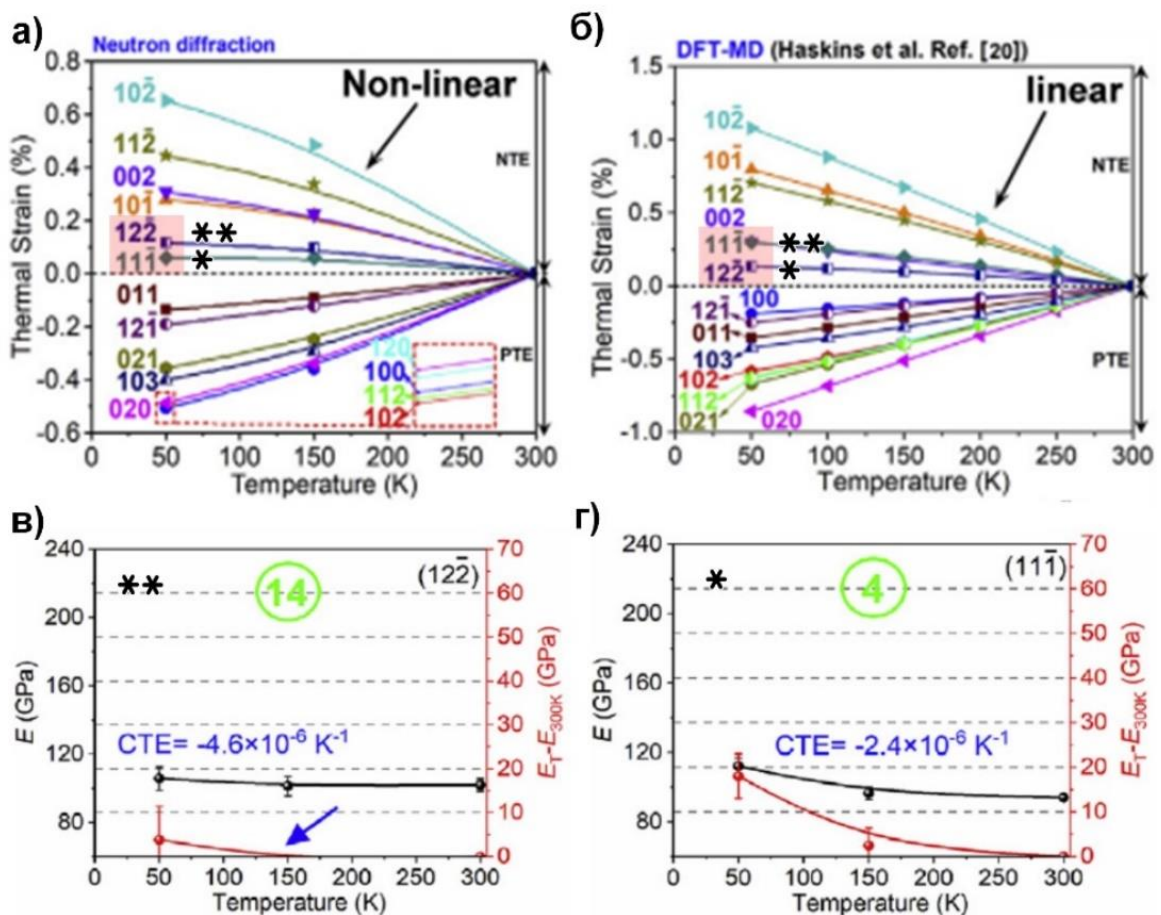


Рисунок 25 – Термические напряжения в 16 ориентировках мартенсита B19' при охлаждении от 300 до 50 К в эксперименте по дифракции нейтронов (а), по расчетам Haskins et al. [92] (б);  $E$  и  $\Delta E$  при охлаждении от 300 до 50 К для направлений  $\langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$  (в) и  $\langle 12\bar{2} \rangle$  (г), перпендикулярных  $(hkl)$  плоскостям кристалла B19'. Адаптировано из [67]

#### 1.4 Перспективные материалы для изучения элинварного эффекта

Обнаружение нетипичного элинварного эффекта в метастабильном  $\beta$ -сплаве Ti-22Nb-6Zr с памятью формы позволяет предположить возможность существования элинварного эффекта в сплавах других систем.

##### *Высокоциркониевые сплавы с памятью формы (метастабильный сплав Ti-15Nb-19Zr)*

Первой перспективной группой сплавов являются высокоциркониевые титановые сплавы Ti-14Nb-18Zr (ат.%) и Ti-15Nb-19Zr (ат.%). Данные сплавы являются псевдо- $\beta$ -титановыми СПФ и относятся к той же системе, что и сплав Ti-22Nb-6Zr, в котором было обнаружено элинварное поведение. Среди сплавов системы Ti-Nb-Zr, высокоциркониевые обладают наибольшим кристаллографическим ресурсом обратимой деформации, около 5–6% [15,93] по сравнению с исследуемым сплавом Ti-22Nb-6Zr с кристаллографическим ресурсом обратимой деформации около 3%. Кроме того, как известно из литературных источников, легирующие элементы, такие как Zr и Ta предотвращают формирование  $\omega$ -фазы, коротая по предварительным предположениям формируется при нагреве в температурном интервале 300–400 °C [45].

Фазовый состав сплавов при комнатной температуре изменяется в зависимости от термообработки. Для сплава Ti-15Nb-19Zr с памятью формы классической термомеханической обработкой является ротационная ковка и отжиг при температурах 525 и 550 °C, 30 минут для формирования полигонизованной наносубзеренной субструктуры и рекристаллизованной структур  $\beta$ -фазы [94]. Оптимальный комплекс физико-механических свойств достигается после ПДО при 525 °C [94].

##### *Упорядоченные титановые сплавы с памятью формы (эквИАтомный сплав Ti-50,0Ni)*

Следующими перспективными материалами являются упорядоченные титановые СПФ системы Ti-Ni. Ранее в работах [63,65,67,95], было описано элинварное поведение околоэквИАтомных сплавов системы Ti-Ni, в этой связи был рассмотрен нестареющий эквИАтомный сплав Ti-50,0Ni. Сплавы системы Ti-Ni с памятью формы являются двухкомпонентными околоэквИАтомными сплавами, содержащими (49–51) ат.% Ni, представляющие собой интерметаллидное соединение TiNi [38,96,97].

Фазовый состав СПФ системы Ti-Ni за счет термоупругого мартенситного превращения представлен, как минимум, двумя фазами: низкотемпературной и высокотемпературной. Высокотемпературная фаза (аустенит) обладает решеткой B2 по типу CsCl [98], а низкотемпературная фаза (мартенсит) обладает орторомбической решеткой с моноклинным искажением по типу B19' [97]. В случае легирования сплава

иными элементами, решетка мартенсита  $B19'$  может измениться на орторомбическую  $B19$  [97]. В случае дополнительного легирования никелем и получения пересыщенного никелем твердого раствора, МП может протекать через промежуточную  $R$ -фазу, обладающую тригональной решеткой [97]. Механизм протекания МП в данных сплавах зависит от фазового состава и может протекать, как через  $R$ -фазу  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ , так и без нее  $B2 \rightarrow B19'$  [97,99–103]. Максимальная деформация решетки в сплавах Ti-Ni во время МП составляет около 11% [43,44]. Старение данных сплавов приводит к выделению дисперсных частиц  $TiNi_3$ ,  $Ti_2Ni_3$  и  $Ti_3Ni_4$  [99,104].

#### *Стабильные титановые $\beta$ -сплавы систем Ti-Nb и Ti-Mo (сплав Ti-30Mo и Ti-50Nb)*

В статьях [22,57,58,105,106] существует косвенное упоминание о том, что стабильные титановые  $\beta$ -сплавы с постоянным температурным коэффициентом модуля упругости являются перспективными материалами в машиностроении и приборостроении, для изготовления упругих элементов – пружин, торсионов, мембран, сильфонов, подвесов, сотовых конструкций, мембран манометров, датчиков скорости, ускорения, крутящего момента, а также для изготовления спиралей часов и винтовых пружин т.д., работающих при комнатной и повышенных температурах. Коммерческий сплав с постоянным температурным коэффициентом модуля упругости  $B-120VCA$  (Ti-14V-10Cr-5,3Al (ат.%) широко использовался для изготовления самолетов (обшивка крыла и корпуса, шпангоуты, лонжероны, нервюры, заклепки и стойки шасси) марки *SR-71 «Blackbird»* из-за высокой удельной прочности, а также стабильных упругих свойств при повышенных температурах [107], аналогичный по составу отечественному сплаву BT15 (Ti-5,4%Al-3,6%Mo-10,3%Cr (ат.%) [22]. Хотя прямых указаний на элинварное поведение этих сплавов в литературе не встречается, но стабильные титановые  $\beta$ -сплавы систем Ti-Mo и Ti-Nb [23] выглядят перспективными для поиска элинварного эффекта.

Сплавы системы Ti-Nb ближе по своей системе легирования к сплаву Ti-22Nb-6Zr, в котором было обнаружено элинварное поведение. Однако в соответствии с фазовой диаграммой [96] и литературными данными [108], к стабильным  $\beta$ -сплавам относятся сплавы с содержанием ниобия не менее 50 ат.% Nb. В сплавах с меньшим содержанием ниобия возможно выделение как стабильной  $\alpha$ -фазы, так и метастабильных фаз:  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -мартенсит,  $\omega_{iso}$ - и  $\omega_{ath}$ -фазы.

Молибден является более сильным  $\beta$ -стабилизатором, чем ниобий. Так легирование титана всего 30 ат.% молибдена согласно литературным данным [22,28,107] позволяет получить стабильный  $\beta$ -сплав. Именно такое сравнительно малое легирование и делает этот сплав интересным для поиска элинварного поведения.

## 2 Материалы и методики исследования

### 2.1 Исследуемые сплавы и их обработка

В качестве основного материала для исследования был выбран сплав Ti-22Nb-6Zr (ат.%) с памятью формы, на котором был обнаружен элинварный эффект при охлаждении. Для изучения элинварного поведения в титановых сплавах других систем были выбраны титановые сплавы следующих составов: Ti-15Nb-19Zr, Ti-50,0Ni, Ti-50Nb и Ti-30Mo (ат.%). Химический состав, а также однородность выплавленных слитков определяли методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) с помощью микроскопа *JSM-6480 LV*. Химический состав по основным компонентам представлен в таблице 3. Все слитки имели низкое содержание примесей ( $O < 0,05$ ,  $C < 0,01$ ,  $N < 0,01$ ,  $H < 0,01$  масс.%).

Для получения слитка сплава Ti-22Nb-6Zr массой 8 кг был использован метод вакуумно-дугового переплава с расходуемым электродом на *ДВВ-125* в *ЦНИИЧермет им. И. П. Бардина*. После выплавки слиток был подвергнут горячей ковке, а затем обточке для получения цилиндра диаметром 50 мм и длиной 500 мм. Слиток сплава Ti-15Nb-19Zr массой 30 кг был получен также методом вакуумно-дугового переплава компанией *Flowserve Corp.* (США). Слитки сплавов Ti-30Mo и Ti-50Nb массой 120 г были выплавлены методом вакуумно-дуговой плавки с нерасходуемым вольфрамовым электродом на печи *Arcasr arc200*. Сплав Ti-50,0Ni был выплавлен методом вакуумно-дугового переплава массой 10 кг. Размер слитка составил 100 мм в диаметре. Полученный слиток был продеформирован методом поперечной винтовой прокатки от 100 мм до 20 мм.

Таблица 3 – Химический состав исследуемых сплавов

| Сплав        | Содержание элементов, ат.% |      |      |      |      |
|--------------|----------------------------|------|------|------|------|
|              | Ti                         | Nb   | Zr   | Mo   | Ni   |
| Ti-22Nb-6Zr  | 72,2                       | 21,8 | 6,0  |      |      |
| Ti-15Nb-19Zr | 67,2                       | 13,8 | 19,0 |      |      |
| Ti-50,0Ni    | 50,0                       |      |      |      | 50,0 |
| Ti-50Nb      | 50,6                       | 49,4 |      |      |      |
| Ti-30Mo      | 69,9                       |      |      | 30,1 |      |

Для устранения ликвации слитки были подвергнуты гомогенизационному отжигу: для сплава Ti-22Nb-6Zr – при температуре 1100 °С; для Ti-15Nb-19Zr – 900 °С 30 мин; для

Ti-50,0Ni – 850 °С, 30 мин; для Ti-50Nb – 900 °С, 30 мин; для Ti-30Mo – 1100 °С, 30 мин. После гомогенизационного отжига были разрезаны электроэрозионной резкой на заготовки размером 20×10×50 мм и подвергнуты горячей прокатке (ГП) и холодной прокатке (ХП) по режимам, указанным в таблице 4. После прокатки образцы сплавов были подвергнуты последеформационному отжигу (ПДО) в защитной среде аргона по режимам, указанным в таблице 4.

После ПДО при 600 °С, 30 мин образцы сплава Ti-22Nb-6Zr подвергали дополнительному старению в интервале от 250 до 375 °С, продолжительностью 1 и 3 ч. Образцы всех сплавов после выдержки при температурах отжига и старения охлаждали в воде.

Таблица 4 – Термомеханическая обработка исследуемых сплавов

| Сплав        | Режим обработки                                              |                  |
|--------------|--------------------------------------------------------------|------------------|
|              | Прокатка                                                     | Отжиг            |
| Ti-22Nb-6Zr  | $e = 0,3$ ( $\varepsilon = 25\%$ ) при температуре 1100 °С+  | 600 °С, 30 мин.  |
|              | $e = 0,3$ ( $\varepsilon = 25\%$ ) при комнатной температуре | 750 °С, 30 мин.  |
| Ti-15Nb-19Zr | $e = 0,7$ ( $\varepsilon = 50\%$ ) при температуре 900 °С+   | 550 °С, 30 мин.  |
|              | $e = 0,3$ ( $\varepsilon = 25\%$ ) при комнатной температуре |                  |
| Ti-30Mo      | $e = 0,3$ ( $\varepsilon = 25\%$ ) при температуре 1100 °С   | 1000 °С, 10 мин. |
| Ti-50Nb      | $e = 0,3$ ( $\varepsilon = 25\%$ ) при температуре 900 °С    | 1000 °С, 10 мин. |
| Ti-50,0Ni    | $e = 1,4$ ( $\varepsilon = 75\%$ ) при температуре 850 °С    | 700 °С, 30 мин.  |

## 2.2 Методики исследования

Для изучения природы и особенностей элинварного эффекта в титановых сплавах Ti-22Nb-6Zr, Ti-15Nb-19Zr, Ti-50,0Ni, Ti-50Nb, Ti-30Mo в работе использовали методы анализа структуры, физических и механических свойств сплавов. Анализ структуры сплавов проводили методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии. Физические свойства исследовали с помощью магнитного анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и измерений квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ) колебаний на обратном крутильном маятнике. Механические свойства изучали с помощью измерений твердости и испытаний на сжатие. Ниже рассмотрены особенности подготовки образцов и методов анализа более детально.

### 2.2.1 Определение квадрата резонансной частоты

Для определения температурной зависимости квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ) был использован обратный крутильный маятник *РКМ-ТПИ* (рисунок 26). Измерения проводили на кафедре физического материаловедения Тульского государственного университета в температурном интервале  $T_{\text{комн}} \rightarrow 550^\circ\text{C} \rightarrow T_{\text{комн}}$  в ходе 1-10 циклов для сплавов различных систем. Нагрев и охлаждение были проведены со средней скоростью от  $2,5^\circ\text{C}/\text{мин}$  до  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$  и амплитудой деформации  $\gamma \sim 3 \times 10^{-5}$ . Использовали образцы размером  $1,5 \times 1,5 \times 55$  мм, вырезанные из деформированных и отожжённых слитков электроэрозионным методом. Перед измерениями образцы, помещенные в захваты установки, нагревали при температуре  $160^\circ\text{C}$ , 1 час для снятия внутренних напряжений, возникающих от винтового закрепления образцов.

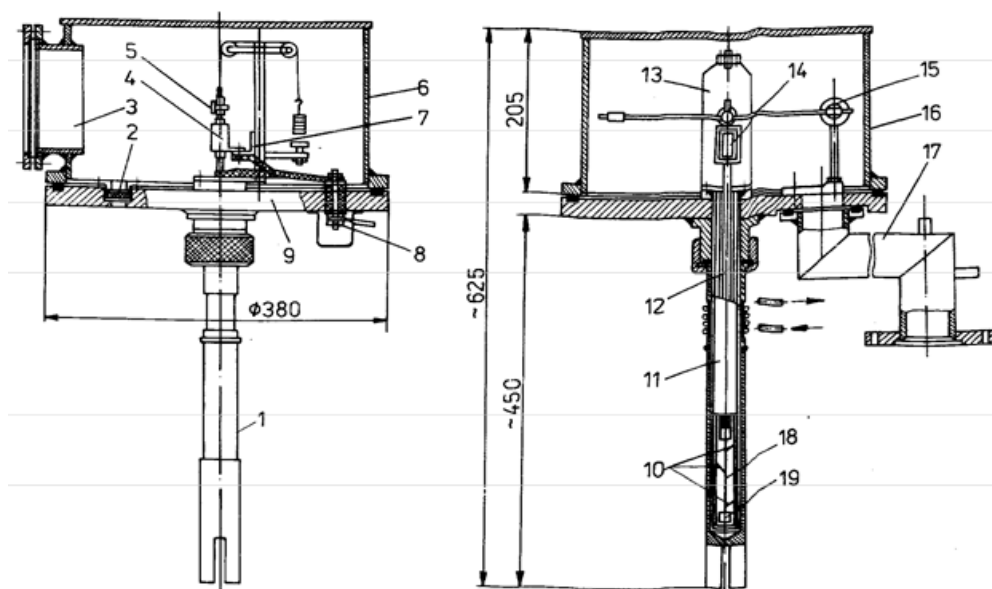


Рисунок 26 – Релаксатор РКМ-ТулПИ:

- 1,6 - кожух, 2,8 - вводы, 3 - кварцевое окно, 4 - демпфер, 5 - зеркальце, 7 - изолятор,  
9 - плита, 10 - термопары, 11 - труба, 12 - скручивающийся стержень, 13 - стойка,  
14 - рамка, 15 - магниты, 16 - измерительные головки, 17 - патрубок, 18 - образец,  
19 - захваты

Температуру контролировали с помощью термопары хромель-алюмель, расположенной на расстоянии 1,5–2 мм от поверхности образца, и потенциометра *ПП-63*. Точность измерения температуры составляла  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Значение квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ), которая пропорциональна модулю сдвига  $G$ , рассчитывали согласно выражению:

$$f^2 = \frac{1}{\bar{T}^2}, \quad (4)$$

где  $\bar{T}$  – среднее значение периода колебаний в выбранном интервале амплитуд, рассчитанное по пяти измеренным величинам  $T$ , с.

Измерения квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ) проводили по 5 значениям на точку. Максимальная погрешность определения квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ) составляет  $\pm 0,003 \text{ Гц}^2$ .

### 2.2.2 Магнитные измерения

Для оценки типа магнитного поведения определяли удельную намагниченность ( $\sigma$ ) сплава Ti-22Nb-6Zr в зависимости от напряженности внешнего магнитного поля ( $H_{ext}$ ) на вибрационном магнитометре *ВСМ 250* с вибрирующим образцом. Удельную намагниченность ( $\sigma$ ) и напряженность внешнего магнитного поля ( $H_{ext}$ ) измеряли на образцах массой 50 мг с относительной погрешностью 1%.

### 2.2.3 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Исследование температурного интервала  $T_{комн} \rightarrow 550 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow T_{комн}$  на предмет протекания фазовых превращений в образцах сплава Ti-50Nb проводили с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре *Mettler Toledo 822 E*, с контролируемыми скоростями нагрева и охлаждения  $\sim 10 \text{ }^\circ\text{C/мин}$ . Для калориметрического анализа были подготовлены образцы размером  $5 \times 5 \times 3 \text{ мм}$ , вырезанные электроэрозионным методом.

### 2.2.4 Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурное исследование образцов сплавов проводили при комнатной температуре для определения фазового состояния на дифрактометре *ДРОН-4*. Съёмки осуществляли в фильтрованном  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Интервал съёмки находился в диапазоне углов  $2\theta$  от 30 до 100 град. Шаг съёмки по  $2\theta$  –  $0,05^\circ$ . Экспозиция на точку съёмки составляла 2 с.

Для рентгеноструктурного анализа были вырезаны образцы электроэрозионным методом размерами  $8 \times 10 \times 1,5 \text{ мм}$ . Образцы были предварительно отшлифованы на абразивной бумаге P320–P2500. Затем образцы были протравлены для устранения

наклепа, сформированного в процессе шлифования. Для травления использовали раствор: 1 HF: 3HNO<sub>3</sub>: 6 H<sub>2</sub>O.

Период решетки ОЦК  $\beta$ -фазы рассчитывали по положению её пяти рентгеновских линий {110}, {200}, {211}, {220}, {310} с использованием экстраполяционной функции Нельсона-Райли [109,110]. После проведения экстраполяционной линии проводили корректировку положений линий гексагональной  $\omega$ -фазы. Параметры решетки  $\omega$ -фазы рассчитывали методом наименьших квадратов по четырем и более рентгеновским линиям.

Для исследования протекания фазовых превращений при реализации элинварного поведения был проведен рентгеноструктурный анализ образцов в двух структурных состояниях (полигонизованного и рекристаллизованного) после охлаждения в воде от характеристических температур (250, 375, 500 и 550 °C при нагреве и 500, 375 и 250 °C при охлаждении) (рисунок 27). Средняя скорость нагрева и охлаждения перед закалкой образцов составила ~ 2,5 °C/мин.

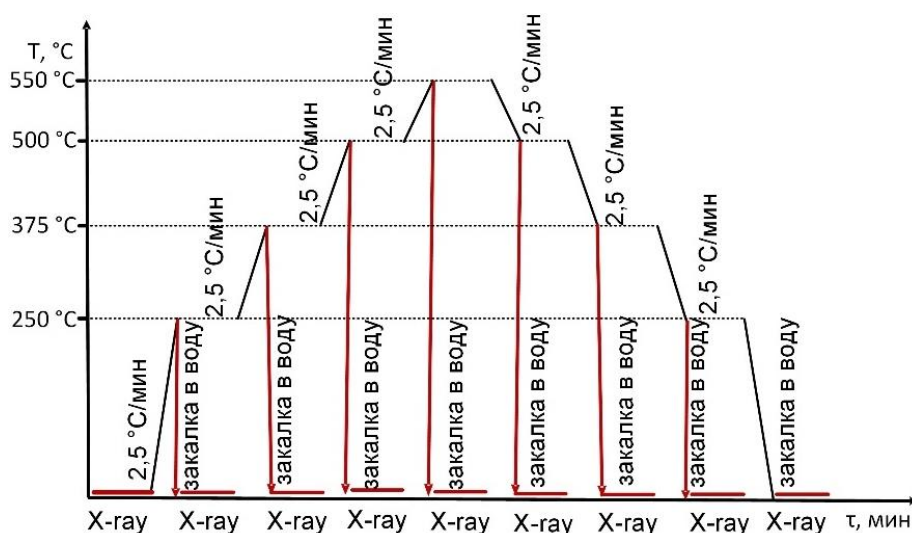


Рисунок 27 – Схема эксперимента для изучения протекания фазовых превращений при реализации элинварного поведения после закалки от характеристических температур (250, 375, 500 и 550 °C при нагреве и 500, 375 и 250 °C при охлаждении) при нагреве

Для детального изучения циклической стабильности формирования  $\omega_{iso}$ -фазы в сплаве Ti-22Nb-6Zr был проведен эксперимент, заключающийся в закалке от критических температур (250 °C, 375 °C и 550 °C) при нагреве для 1, 4 и 10-го циклов и промежуточных рентгенографических съемках, отмеченных на схеме рисунка 28. Средняя скорость нагрева и охлаждения перед закалкой образцов составила ~ 2,5 °C/мин.

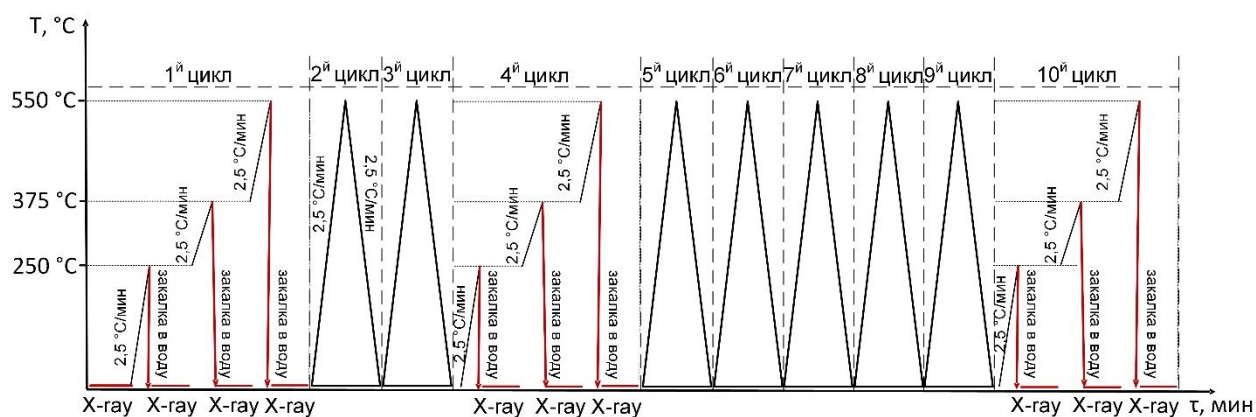


Рисунок 28 – Схема эксперимента для изучения циклической стабильности формирования  $\omega$ -фазы после закалки от критических (250 °C, 375 °C и 550 °C) температур при нагреве для 1, 4 и 10-го циклов

Эксперимент был проведен на образцах в двух структурных состояниях (полигонизованная дислокационная субструктура  $\beta$ -фазы после ПДО при 600 °C, 30 мин и рекристаллизованная структура после ПДО при 750 °C, 30 мин) для оценки влияния различной микроструктуры на формирование  $\omega_{iso}$ -фазы. Закалка в воде после достижения необходимой температуры позволила сохранить высокотемпературное структурное состояние, сформированное при каждой характерной температуры (250, 375, 550 °C при нагреве).

Для оценки влияния схемы охлаждения и нагрева перед старением при 300 °C на количество выделившейся  $\omega_{iso}$ -фазы были рассмотрены четыре варианта выхода на температуру изотермической выдержки при старении (300 °C) после:

- (а) быстрого охлаждения до  $T_{комн}$  ( $\sim 500$  °C/c) с последующим быстрым нагревом в предварительно разогретой печи до температуры старения ( $\sim 20$  °C/c) (рисунок 29 а);
- (б) медленного охлаждения до  $T_{комн}$  с последующим медленным нагревом со средней скоростью 2,5 °C/мин до температуры старения (рисунок 29 б);
- (в) медленного охлаждения со средней скоростью 2,5 °C/мин до  $T_{комн}$  с последующим быстрым нагревом в предварительно нагретой печи до температуры старения ( $\sim 20$  °C/c) (рисунок 29 в);
- (г) медленного охлаждения со средней скоростью 2,5 °C/мин до температуры старения (рисунок 29 г).

Во всех схемах охлаждение проводили из  $\beta$ -области от температуры последеформационного отжига (600 °C), а старение при 300 °C в течение 1 и 3 часов с последующим охлаждением в воде.

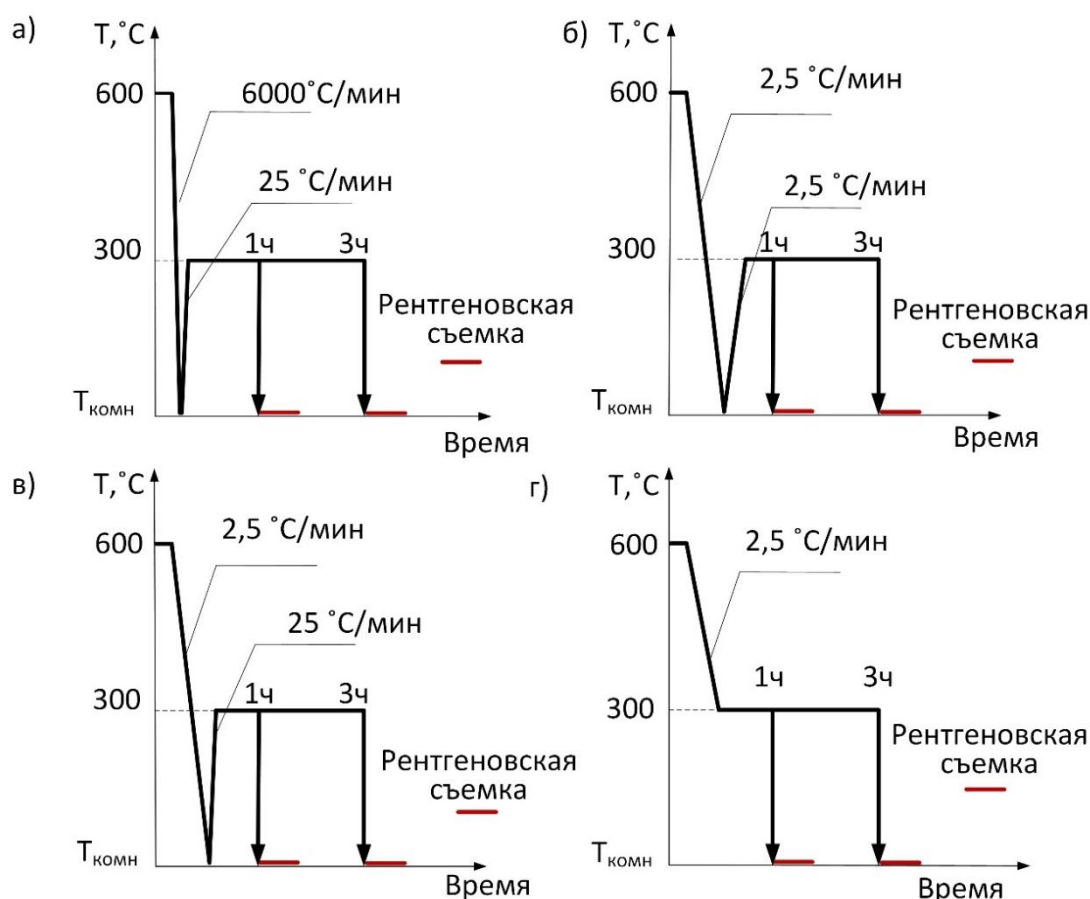


Рисунок 29 – Схемы выхода в температурный интервал старения при 300 °С после:

- (а) быстрое охлаждение до  $T_{\text{комн}}$  с быстрым нагревом до  $T_{\text{старения}}$ ; (б) медленное охлаждение до  $T_{\text{комн}}$  с медленным нагревом со скоростью 2,5 °С/мин до  $T_{\text{старения}}$ ;
- (в) медленное охлаждения со скоростью 2,5 °С/мин до  $T_{\text{комн}}$  с быстрым нагревом до  $T_{\text{старения}}$ ; (г) медленное охлаждения со скоростью 2,5 °С/мин до  $T_{\text{старения}}$

## 2.2.5 Просвечивающая электронная микроскопия

Для анализа морфологии и объемной доли формирующихся частиц  $\omega_{\text{iso}}$ -фазы в полигонизованном структурном состоянии сплава Ti-22Nb-6Zr проводили исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на универсальном просвечивающем электронном микроскопе *JEM 2100 (JEOL)* при напряжении 200 кВ и увеличениях до  $\times 100000$  в светлопольном и темнопольном режимах. Были выбраны режимы старения при 250 °С, 300 °С и 375 °С, 1 и 3 часа для которых были подготовлены ламели толщиной 80...100 нм, вырезанные методом фокусированного ионного пучка (ФИП).

Для детального исследования распределения химических элементов в области выделения частиц  $\omega_{\text{iso}}$ -фазы было проведено исследование с помощью сканирующей просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения методом

энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) в полигонизованном состоянии сплава Ti-22Nb-6Zr после старения на микроскопе *FEI Technai Osiris* с системой *SuperX EDX* на 200 кВ. Исследование концентрации химических элементов и их распределения в области выделения  $\omega_{iso}$ -фазы проводили методом сканирования по линии с шагом 0,4 нм с сечением пучка 0,3 нм в полигонизованном состоянии сплава Ti-22Nb-6Zr в ходе старения после отжига при температуре 375 °С в течение 3 часов.

#### 2.2.6 Термомеханические испытания по схеме сжатия в упругой области

Модули упругости (модуль Юнга  $E$  и модуль сдвига  $G$ ) и коэффициент теплового расширения образцов сплава Ti-22Nb-6Zr определяли на деформационном дилатометре *DIL 805 A/D* в интервале температур от  $T_{\text{комн}}$  до 550 °С. В ходе эксперимента образцы сжимали в продольном направлении в упругой области, измеряя изменения длины и диаметра образца, а также максимальную приложенную нагрузку. Для эксперимента были вырезаны электроэрозионным методом цилиндрические образцы высотой 10 мм и диаметром 5,5 мм ( $\varnothing 5,5 \times 10$  мм). Испытание на сжатие было проведено в температурном интервале от комнатной температуры до 550 °С и обратно ( $T_{\text{комн}} \rightarrow 550 \text{ °С} \rightarrow T_{\text{комн}}$ ) с шагом 50 °С. Нагрев и охлаждение между измерениями проводили со скоростью 10 °С/мин.

#### 2.2.7 Измерение твердости

Твердость образцов сплава Ti-22Nb-6Zr после старения при температурах 250–375 °С с шагом 25 °С измеряли на твердомере *Micromet 5101 (Buehler)* системы Виккерс с цифровой камерой *Mitron MTV-62W1P* при нагрузке 200 г, времени приложения нагрузки 10 с и увеличении  $\times 500$ . Для анализа распределения твердости по сечению образцов измерения проводили с шагом 100–150 мкм, отступая от края на расстояние 200 мкм, вдоль трех параллельных линий, с расстоянием между линиями не менее 500 мкм. Для измерения твердости были вырезаны образцы электроэрозионным методом размерами 10×10×5 мм. Образцы были отшлифованы на абразивной бумаге P320–P2500.

### 3 Исследование природы элинварного эффекта в сплаве Ti-22Nb-6Zr

#### 3.1 Упругие свойства

Элинварный эффект при охлаждении был обнаружен в ходе проведения предварительного эксперимента на обратном крутильном маятнике на образцах сплава Ti-22Nb-6Zr в полигонизованном и рекристаллизованном состояниях  $\beta$ -фазы. Для оценки элинварного поведения был проведен эксперимент с нагревом и охлаждением образцов со средней скоростью 2,5 °C/мин в температурном интервале от -130 до 550 °C и обратно (-130 °C  $\rightarrow$  550 °C  $\rightarrow$  -130 °C). Резонансную частоту  $f_r$ , квадрат которой пропорционален модулю упругости при растяжении  $E$  (модулю Юнга), измеряли с шагом по температуре 5 °C.

Рисунок 30 демонстрирует постоянство значений квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ) в сплаве Ti-22Nb-6Zr с памятью формы при охлаждении в температурном интервале от 550 до 150 °C как в полигонизованном, так и в рекристаллизованном структурных состояниях. Кривые температурной зависимости квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ) при охлаждении и нагреве образуют впадины в области температур ниже 150 °C независимо от исходного структурного состояния. Кривые нагрева демонстрируют ярко выраженные пики при температуре около 375 °C, в то время как кривые охлаждения остаются почти горизонтальными в интервале 550–150 °C с очень небольшим наклоном в сторону больших значений  $f_r^2$  при охлаждении.

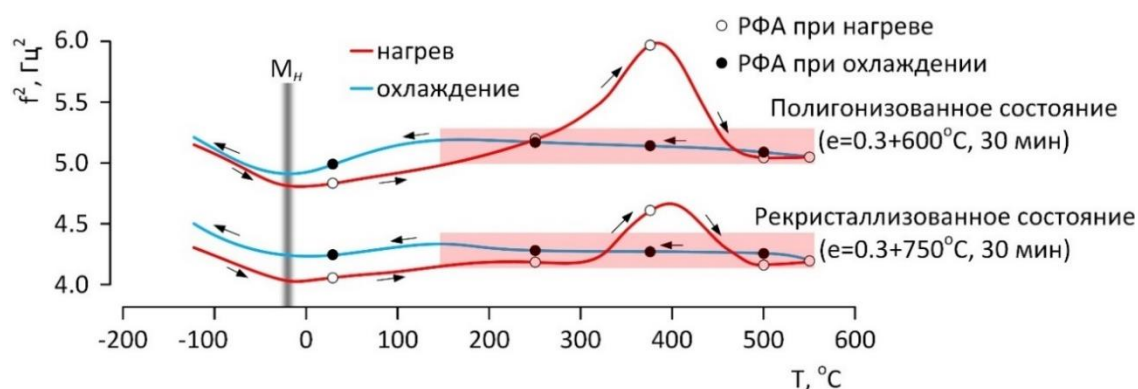


Рисунок 30 – Зависимость квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ) от температуры в температурном интервале -130 °C  $\rightarrow$  550 °C  $\rightarrow$  -130 °C для сплава Ti-22Nb-6Zr

Температурные коэффициенты квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ), измеренные при охлаждении в температурном диапазоне от 550 до 150 °C ( $\Delta T = 400$  °C), составляют  $\alpha_{f_r^2} = -6,5 \times 10^{-5}$  °C $^{-1}$  для исходно полигонизованного сплава и  $-8,1 \times 10^{-5}$  °C $^{-1}$  для исходно рекристаллизованного сплава. В температурном диапазоне от 500 до 200 °C ( $\Delta T = 300$  °C)

эти коэффициенты составляют  $-6,2 \times 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  и  $-3,9 \times 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ , соответственно. Наконец, в температурном интервале от 450 до 250  $^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T = 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) значения  $f_r^2$  составляют  $-5,3 \times 10^{-5}$  и  $-2,3 \times 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  соответственно. Несмотря на то, что отрицательный знак  $\alpha_{fr}^2$  является нормальным, само абсолютное значение  $\alpha_{fr}^2$  является аномально низким. Оно сопоставимо с коэффициентом квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ), наблюдаемым в классическом элинварном сплаве *NI-SPAN-C alloy 902* в температурном диапазоне от 143 до -32  $^{\circ}\text{C}$ , где значения  $\alpha_{fr}^2$  составляют  $0,6...4,0 \times 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ , и примерно на порядок меньше, чем в классическом  $\beta$ -титановом сплаве *B-120VCA* в температурном интервале от 400 до 20  $^{\circ}\text{C}$ , где значение  $\alpha_{fr}^2$  составляет  $-52,6 \times 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  [54,111].

После испытаний образцов сплава Ti-22Nb-6Zr в двух состояниях на обратном крутильном маятнике в температурном интервале (-130  $^{\circ}\text{C} \rightarrow 550 \text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow -130 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) с нагревом и охлаждением со средней скоростью 2,5  $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  была проведена рентгеновская дифрактометрия при комнатной температуре для оценки фазового состава (рисунок 31).

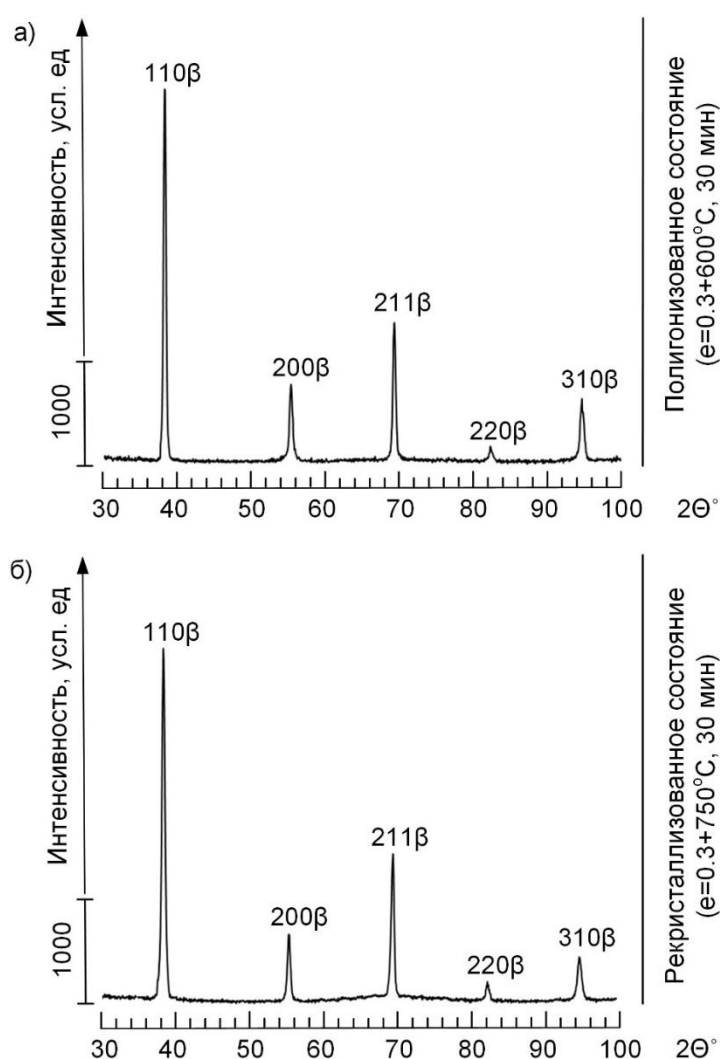


Рисунок 31 – Рентгеновские дифрактограммы сплава Ti-22Nb-6Zr при комнатной температуре в полигонизованном (а) и рекристаллизованном (б) структурных состояниях

Она показала наличие только пиков рентгеновских линий  $\{110\}$ ,  $\{200\}$ ,  $\{211\}$ ,  $\{220\}$  и  $\{310\}$  ОЦК  $\beta$ -фазы, что свидетельствует об отсутствии фазовых превращений (рисунок 31). Фазовый состав при комнатной температуре сплава Ti-22Nb-6Zr в полигонизованном и рекристаллизованном структурных состояниях после испытаний на обратном крутильном маятнике с нагревом и охлаждением со средней скоростью 2,5 °C/мин представлен только  $\beta$ -фазой. Профили рентгеновских линий имеют нормальную симметрию, смещение центров тяжести рентгеновских линий отсутствует, что свидетельствует об отсутствии видимого расслоения  $\beta$ -фазы, а также постоянстве и однородности химического состава. Экстраполированные по пяти линиям значения периодов решетки сплава в полигонизованном и рекристаллизованном структурных состояниях составили:  $a_\beta = 3,304 \pm 0,002 \text{ \AA}$ , что соответствует ранее полученным значениям для данного сплава [112].

Дальнейшие исследования в данной главе посвящены изучению природы обнаруженной аномалии – постоянства модуля упругости в сплаве Ti-22Nb-6Zr при охлаждении в температурном интервале от 550 до 150 °C. Для определения природы обнаруженного элинварного поведения использовали метод «от противного», анализируя возможность действия всех известных на сегодняшний день механизмов элинварного поведения.

### 3.2 Магнитные свойства

Чтобы проверить возможность объяснения наблюдаемого элинварного эффекта в сплаве Ti-22Nb-6Zr его магнитной природой, было исследовано магнитное поведение сплава при комнатной температуре на образцах до и после испытаний на крутильном маятнике (рисунок 32).

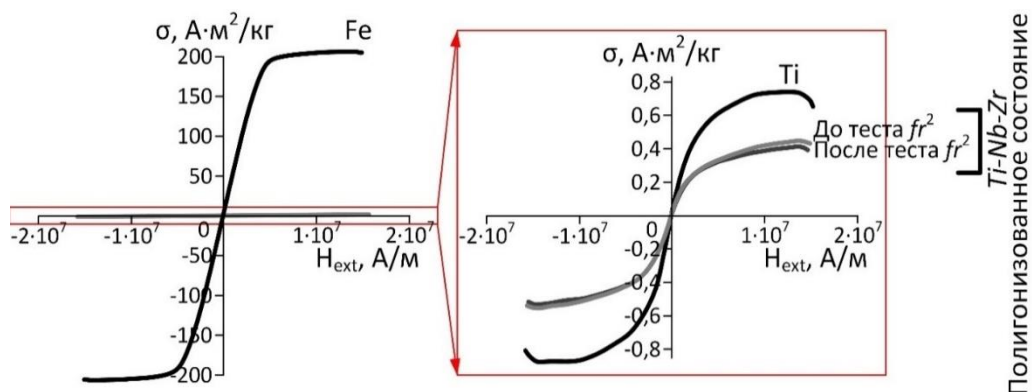


Рисунок 32 – Кривые первичного намагничивания сплава Ti-22Nb-6Zr в полигонизованном состоянии в сравнении с технически чистым железом (Fe) и титаном Grade 2 (Ti)

На рисунке 32 показано, что намагниченность насыщения, измеренная в полигонизованном состоянии сплава Ti-22Nb-6Zr сразу после эксперимента на крутильном маятнике, на 3 порядка ниже, чем у классического ферромагнитного металла - технически чистого железа. Более того, намагниченность насыщения, измеренная в сплаве Ti-22Nb-6Zr, даже ниже, чем у явно немагнитного чистого титана *Grade 2*, и не изменяется после цикла нагрева-охлаждения в эксперименте с крутильным маятником. Таким образом, можно сделать вывод, что сплав Ti-22Nb-6Zr является парамагнетиком, а исследуемое элинварное поведение определенно имеет немагнитную природу.

### 3.3 Фазовые превращения

Для исследования вопроса о протекании фазовых превращений при реализации элинварного поведения было проведено рентгенографическое исследование. Рентгеноструктурный анализ после закалочного охлаждения образцов в воде от характеристических температур (250, 375, 500 и 550 °C при нагреве и 500, 375 и 250 °C при охлаждении), отмеченных на кривых нагрева и охлаждения  $f_r^2$  на рисунке 30, был проведен на образцах в двух структурных состояниях (полигонизованном и рекристаллизованном) при нагреве и охлаждении в температурном интервале постоянства модуля упругости (150 °C → 550 °C → 150 °C, см. рисунок 30). Средняя скорость нагрева и охлаждения перед закалкой образцов была такой же, как и в эксперименте с крутильным маятником, ~ 2,5 °C/мин (рисунок 30).

Рентгенографический анализ после закалки от характеристических температур при нагреве и охлаждении показал, что основной фазой во всем диапазоне температур является ОЦК  $\beta$ -фаза. Профили рентгеновских линий  $\beta$ -фазы имеют нормальную симметрию, характерную для однородного твердого раствора, с практически постоянной шириной профилей рентгеновских линий во всем температурном диапазоне эксперимента. При нагреве наблюдается ярко выраженное образование  $\omega$ -фазы при температуре около 375 °C, что видно по возникновению отчетливых пиков линий  $001_\omega$ ,  $111_\omega$ ,  $002_\omega$  и  $112_\omega$  на графике температурной зависимости  $f_r^2$  при нагреве как для полигонизованного (рисунок 33 б), так и для рекристаллизованного (рисунок 33 в) состояний.

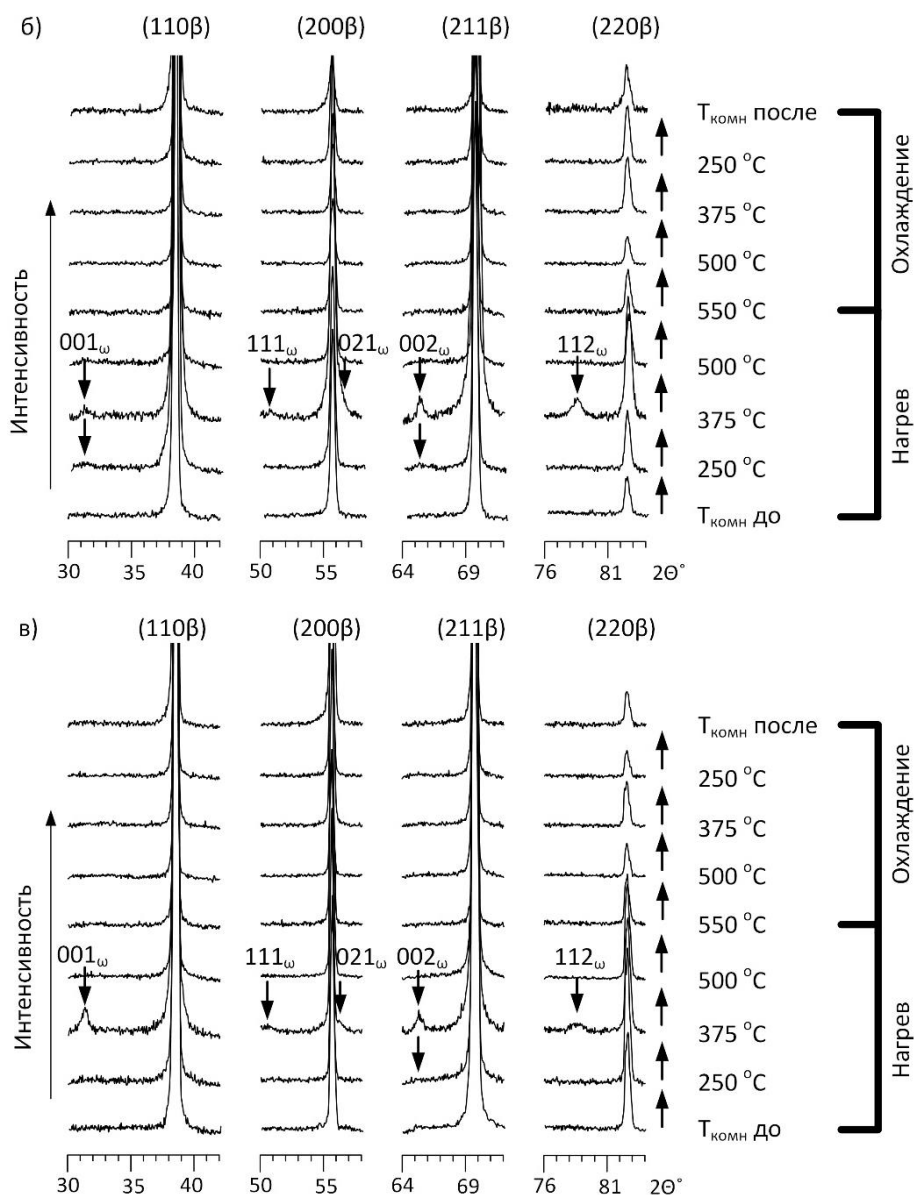
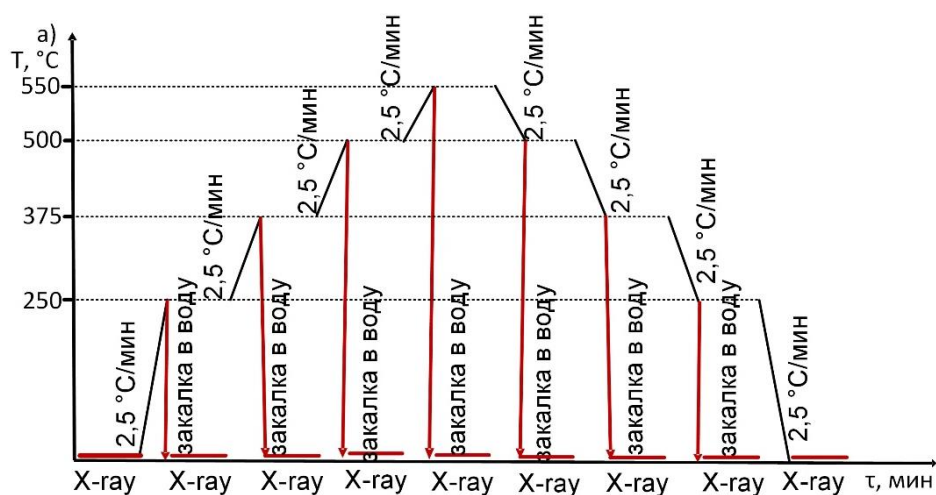


Рисунок 33 – Рентгенограммы сплава Ti-22Nb-6Zr, полученные при комнатной температуре после закалки от характеристических температур, имитирующих условия эксперимента с крутильным маятником. Схема эксперимента (а) и рентгеновские дифрактограммы полигонизованного (б) и рекристаллизованного (в) состояний

Следует отметить, что очень слабые линии  $001_{\omega}$  и  $002_{\omega}$  можно наблюдать уже после нагрева и быстрого охлаждения от  $250^{\circ}\text{C}$  (рисунок 33 б, в). После нагрева и быстрого охлаждения от  $375^{\circ}\text{C}$  наблюдается асимметричное уширение «подошвы» линии  $200_{\beta}$  в сторону более высоких углов  $2\theta^{\circ}$ , что указывает на присутствие линии  $021_{\omega}$  в обоих структурных состояниях. Последующий нагрев до  $500^{\circ}\text{C}$  приводит к полному растворению  $\omega$ -фазы, и в интервале нагрева и быстрого охлаждения от  $500$  до  $550^{\circ}\text{C}$  единственной фазовой составляющей остается  $\beta$ -фаза.

При охлаждении во всем температурном интервале пиков  $\omega$ -фазы или каких-либо других дополнительных фаз не наблюдается (рисунок 33) и фазовый состав представлен только чистой  $\beta$ -фазой, что коррелирует с отсутствием особенностей на температурной зависимости  $f_r^2$  при охлаждении (рисунок 30). Особенности формирования  $\omega$ -фазы в ходе старения более подробно рассмотрены в разделе 5.

Таким образом, доказано, что наблюдаемое эливарное поведение при охлаждении не связано с фазовыми превращениями.

### 3.4 Предмартенситные явления

Для оценки стабильности состава  $\beta$ -фазы в ходе эксперимента были измерены период решетки  $\beta$ -фазы и ширина рентгеновских дифракционных линий  $B_{\{110\}_{\beta}}$  и  $B_{\{211\}_{\beta}}$  (рисунок 34). Отметим, что для сравнения данных параметров  $a_{\beta}$ ,  $B_{\{110\}_{\beta}}$  и  $B_{\{211\}_{\beta}}$  после разных обработок не требуется учитывать тепловое расширение, поскольку рентгеноструктурный анализ проводили при комнатной температуре после закалки образцов от характеристических температур. На рисунке 34 а и б показано, что ширина рентгеновских линий  $\beta$ -фазы постоянна при различных температурах. Небольшое уширение линий  $\{110\}_{\beta}$  и  $\{211\}_{\beta}$  наблюдается после нагрева до  $375^{\circ}\text{C}$  образца в полигонизованном состоянии. Данное уширение может быть результатом локального диффузионного перераспределения элементов, характерного для изотермического образования  $\omega$ -фазы. Ограниченность данного процесса подтверждается стабильностью периода  $a_{\beta}$  решетки  $\beta$ -фазы (рисунок 34 в). Значительные изменения состава  $\beta$ -фазы могут привести к смещению температурных интервалов превращения и предмартенситных явлений перед превращением.

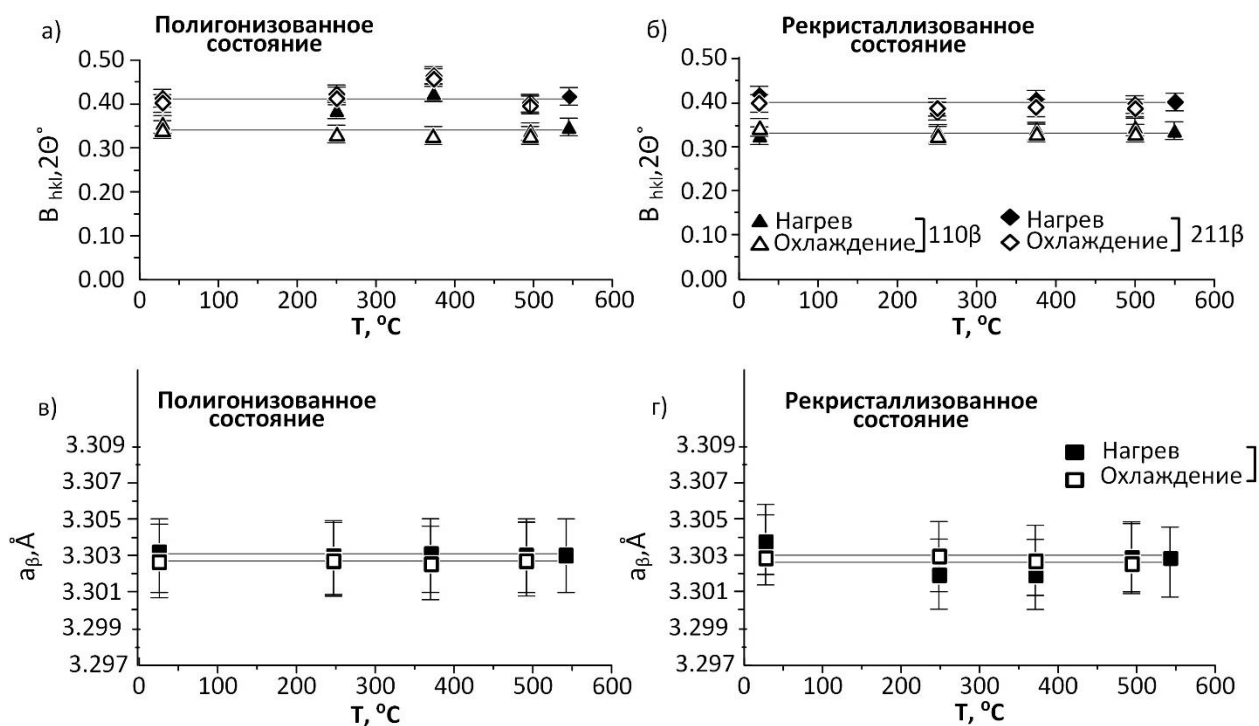


Рисунок 34 – Ширина рентгеновских линий  $B_{\{110\}\beta}$  и  $B_{\{211\}\beta}$  (а, б) и период решетки  $a_\beta$   $\beta$ -фазы (в, г) в полигонизованном (а, в) и рекристаллизованном (б, г) состояниях сплава Ti-22Nb-6Zr при комнатной температуре после закалки от характеристических температур эксперимента с крутильным маятником

При нагреве и охлаждении период  $a_\beta$  решетки  $\beta$ -фазы не изменяется в пределах погрешности (рисунок 34 в и г). Отсюда следует, что матрица представляет собой  $\beta$ -твердый раствор, неизменного на протяжении всего цикла нагрева и охлаждения состава. Соответственно температурные интервалы мартенситных превращений и связанных с ними предмартенситных явлений остаются неизменными. Предмартенситное «размягчение» решетки выражается в обратимом уменьшении модуля упругости и  $f_r^2$  при охлаждении в сторону температуры начала мартенситного превращения  $\beta \rightarrow \alpha''$   $M_n$  [63]. Температура  $M_n$  для исследуемого сплава Ti-22Nb-6Zr составляет около  $-20^\circ\text{C}$  [45] и не изменяется в ходе эксперимента. На рисунке 30 видно, что явление «размягчения» кристаллической решетки, сопровождающееся уменьшением значений  $f_r^2$ , происходит ниже  $150^\circ\text{C}$ , в связи с чем, эливарное поведение в температурном интервале от 550 до  $150^\circ\text{C}$  нельзя объяснить «размягчением» кристаллической решетки перед превращением, т.е. предмартенситными эффектами.

### 3.5 Высокая плотность дислокаций

Высокая плотность дислокаций также не может быть причиной элинварного поведения сплава Ti-22Nb-6Zr с памятью формы, поскольку сплав имеет относительно низкую в случае рекристаллизованной  $\beta$ -фазы, или умеренную, в случае полигонизованной  $\beta$ -фазы, плотность дислокаций ( $\rho \sim 10^9 \text{ см}^{-2}$ ) (рисунок 35).

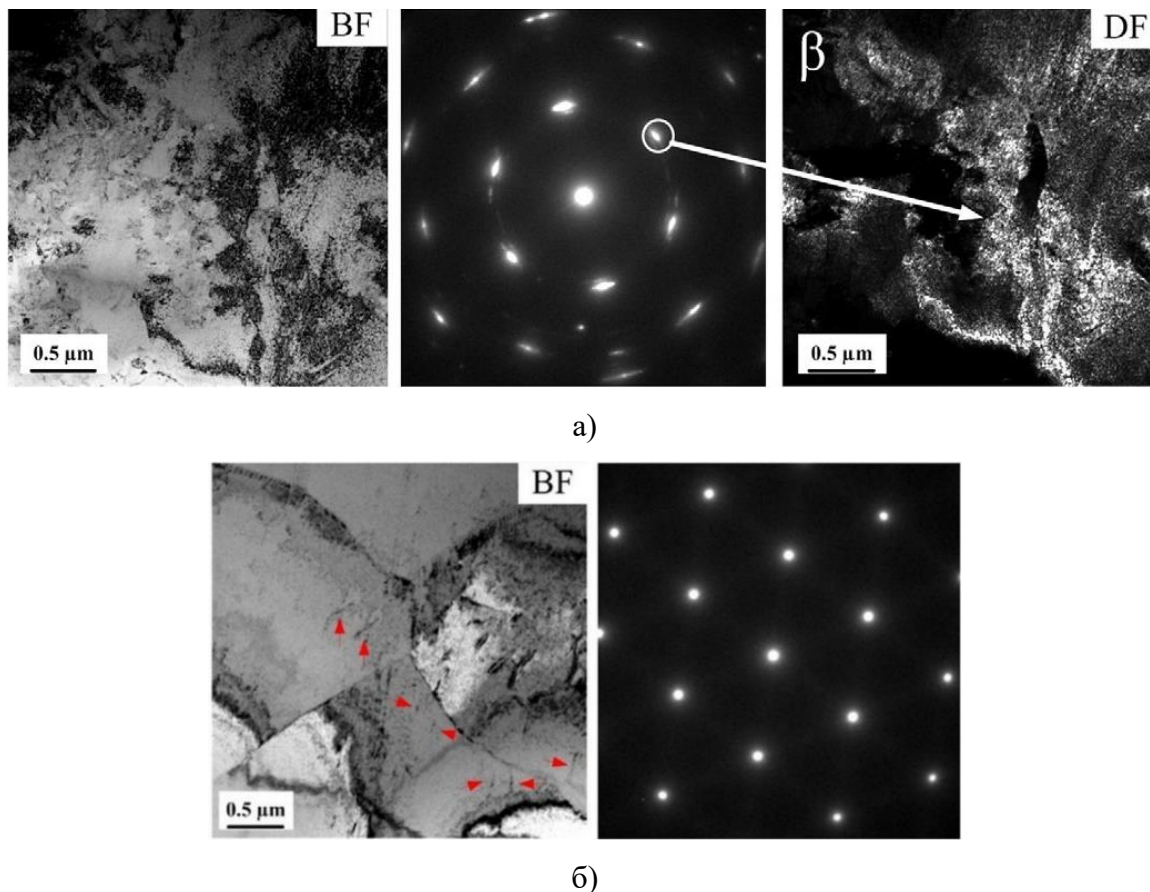


Рисунок 35 – ПЭМ-изображения (BF – светлпольное, DF – темнопольное) и микродифракционные картины сплава Ti-22Nb-6Zr в полигонизованном (а) и рекристаллизованном (б) структурных состояниях [112]

### 3.6 Анизотропия упругого поведения

Последней из известных гипотез элинварного поведения является механизм, связанный с анизотропией температурной зависимости упругих модулей в низкосимметричной кристаллической решетке. В ряде работ было показано, что в низкосимметричных решетках, как, например, у B19'-мартенсита в сплавах Ti-Ni, в некоторых кристаллографических направлениях наблюдается постоянство модуля упругости при изменении температуры [67]. Однако фазовый состав исследуемого сплав Ti-22Nb-6Zr в интервале проявления элинварного эффекта представлен только  $\beta$ -фазой с

высокосимметричной ОЦК решеткой, следовательно причиной элинварного поведения не могут быть явления, связанные с анизотропией упругих модулей в низкосимметричной кристаллической решетке [38,113].

Представленный выше анализ показывает, что все вышеупомянутые известные причины элинварного поведения, а именно: взаимодействие магнитных доменов, фазовые превращения, предмартенситные явления, высокая плотность дислокаций и анизотропия температурной зависимости упругих модулей не могут быть причинами нетипичного элинварного поведения сплава Ti-22Nb-6Zr в полигонизованном или рекристаллизованном состояниях  $\beta$ -фазы при охлаждении в температурном интервале от 550 до 150 °С. Таким образом, следует предположить, что наблюдаемый элинварный эффект является результатом аномального межатомного взаимодействия в самой  $\beta$ -фазе исследуемого сплава. Такой вывод хорошо согласуется с недавними теоретическими расчетами, опубликованными в работе Шапеева и др. в 2020 году [114], основанными на моделировании атомных взаимодействий в чистом  $\beta$ -титане (см. рисунок 36). Данные расчеты показали, что уникальное элинварное поведение обусловлено внутренним свойством чистого  $\beta$ -титана - незначительными изменениями констант жесткости решетки  $C_{ij}$  в широком температурном диапазоне.

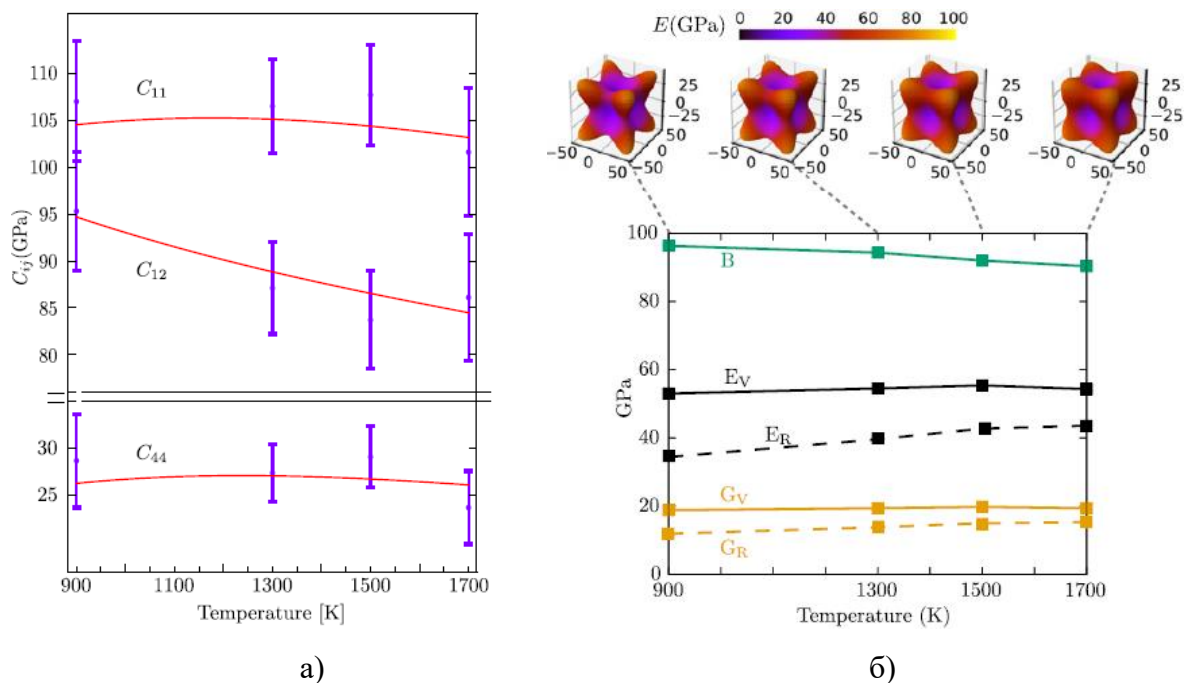


Рисунок 36 – Результаты моделирования констант жесткости  $C_{ij}$   $\beta$ -Ti (а) и изменения модулей сдвига ( $G$ ) и Юнга ( $E$ )  $\beta$ -Ti с использованием средних значений Войта (V) и Рейсса (R) (б) [114]

\*                      \*

\*

Таким образом, в результате представленного выше исследования установлено, что природа элинварного эффекта, обнаруженного в сплаве Ti-22Nb-6Zr (ат.%) с памятью формы при охлаждении в температурном интервале от 550 до 150 °С, не может быть связана с магнитными доменными взаимодействиями, фазовыми превращениями, предмартенситными явлениями, высокой плотностью дислокаций и анизотропией температурных зависимостей упругих модулей в низкосимметричной кристаллической решетке. Предположено, что элинварный эффект является результатом межатомного взаимодействия в кристаллической решетке ОЦК  $\beta$ -фазы, что подкрепляется недавними теоретическими расчетами для чистого  $\beta$ -титана.

#### 4 Возможности управления элинварным эффектом в сплаве Ti-22Nb-6Zr и его стабилизации

В этом разделе работы были изучены возможности стабилизации и управления элинварным эффектом в сплаве Ti-22Nb-6Zr. Для изучения стабильности элинварного эффекта были проведены эксперименты на крутильном маятнике, отличающиеся скоростью нагрева и охлаждения, а также количеством циклов в температурном интервале от  $T_{\text{комн}}$  до 550 °С и обратно. Также была рассмотрена закономерность формирования  $\omega_{\text{iso}}$ -фазы при многократном прохождении сплава через температурный интервал ее выделения. Кроме того, рассмотрены механические характеристики сплава, в частности инженерный модуль Юнга ( $E$ ), линейное тепловое расширение и коэффициент Пуассона сплава Ti-22Nb-6Zr в полигонизованном и рекристаллизованном структурных состояниях в температурном интервале  $T_{\text{комн}} \rightarrow 550 \text{ °С} \rightarrow T_{\text{комн}}$ .

##### 4.1 Термоциклирование сплава Ti-22Nb-6Zr с низкой скоростью

###### 4.1.1 Изучение циклической стабильности элинварного эффекта

Первым экспериментом для оценки циклической стабильности и возможности получения элинварного эффекта при нагреве было термоциклирование с медленными нагревом и охлаждением (средняя скорость изменения температуры 2,5 °С/мин) на обратном крутильном маятнике в температурном интервале  $T_{\text{комн}} \rightarrow 550 \text{ °С} \rightarrow T_{\text{комн}}$  до 10 циклов. Была выдвинута и проверена гипотеза о том, что в ходе термоциклирования  $\omega_{\text{iso}}$ -фаза может полностью выделиться, что должно привести к элинварному поведению и при нагреве. Результаты определения квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ) от температуры в температурном интервале  $T_{\text{комн}} \rightarrow 550 \text{ °С} \rightarrow T_{\text{комн}}$  после 10 циклов в полигонизованном и после 3 циклов в рекристаллизованном состояниях для сплава Ti-22Nb-6Zr показаны на рисунке 37.

Кривые зависимости квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ) при нагреве демонстрируют ярко выраженные пики при температуре около 375 °С, в то время как кривые охлаждения остаются почти горизонтальными с аномально малым наклоном в сторону больших значений  $f_r^2$ . Увеличение числа циклов при термоциклировании приводит к сохранению пика повышения модуля упругости при нагреве, связанного с выделением  $\omega_{\text{iso}}$ -фазы, в температурном диапазоне 300–450 °С но при этом не к увеличению его площади, а к ее уменьшению, хотя и не к его полному устранению.

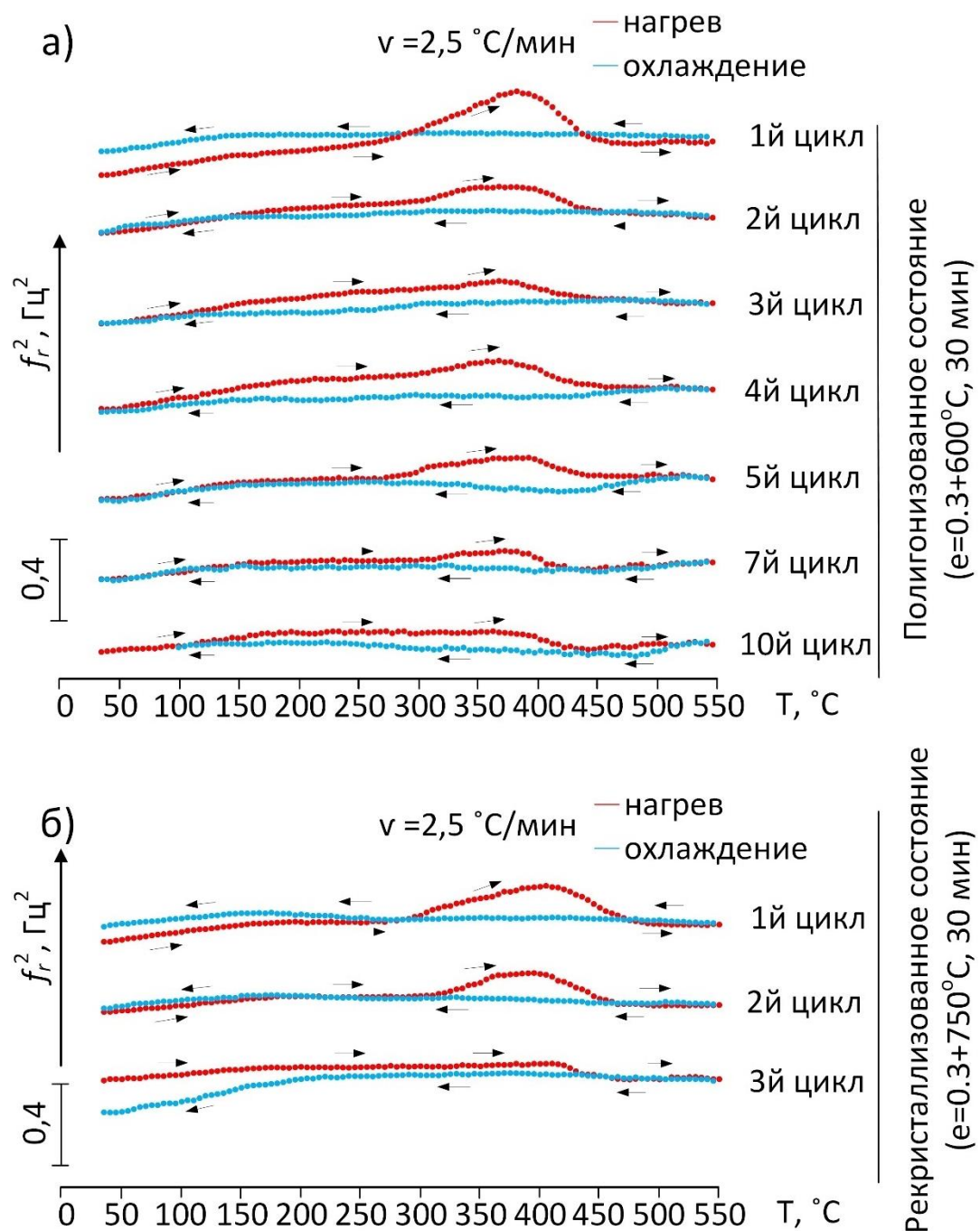


Рисунок 37 – Зависимость квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ) от температуры в ходе циклирования в температурном интервале  $T_{\text{комн}} \rightarrow 550^\circ\text{C} \rightarrow T_{\text{комн}}$  для полигонизованного (а) и рекристаллизованного (б) состояний сплава Ti-22Nb-6Zr

Температурный коэффициент квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ), измеренный при охлаждении в температурном диапазоне от 550 до 150 °C ( $\Delta T = 400^\circ\text{C}$ ), практически не изменяется, составляя  $f_r^2 = 6,1 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  в 1-м цикле и  $f_r^2 = 4,2 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  в 10-м цикле для полигонизованного состояния сплава и соответственно от  $f_r^2 = 5,6 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  в 1-м цикле и  $f_r^2 = 5,2 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  в 3-м цикле для рекристаллизованного состояния по абсолютной величине. Поскольку, кривые зависимости квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ) в

рекристаллизованном состоянии сплава при циклировании изменяются подобно полигонизованному состоянию, в этой связи было принято решение ограничить эксперимент 3 циклами нагрева и охлаждения.

Для оценки фазового состава при комнатной температуре при нагреве и охлаждении в температурном интервале  $T_{\text{комн}} \rightarrow 550^\circ\text{C} \rightarrow T_{\text{комн}}$  со скоростью  $\sim 2,5^\circ\text{C}/\text{мин}$  (как и в эксперименте с крутильным маятником) был проведен рентгеноструктурный анализ образцов сплава после 10 и 3 циклов (для полигонизованного и рекристаллизованного структурных состояний (рисунок 38).

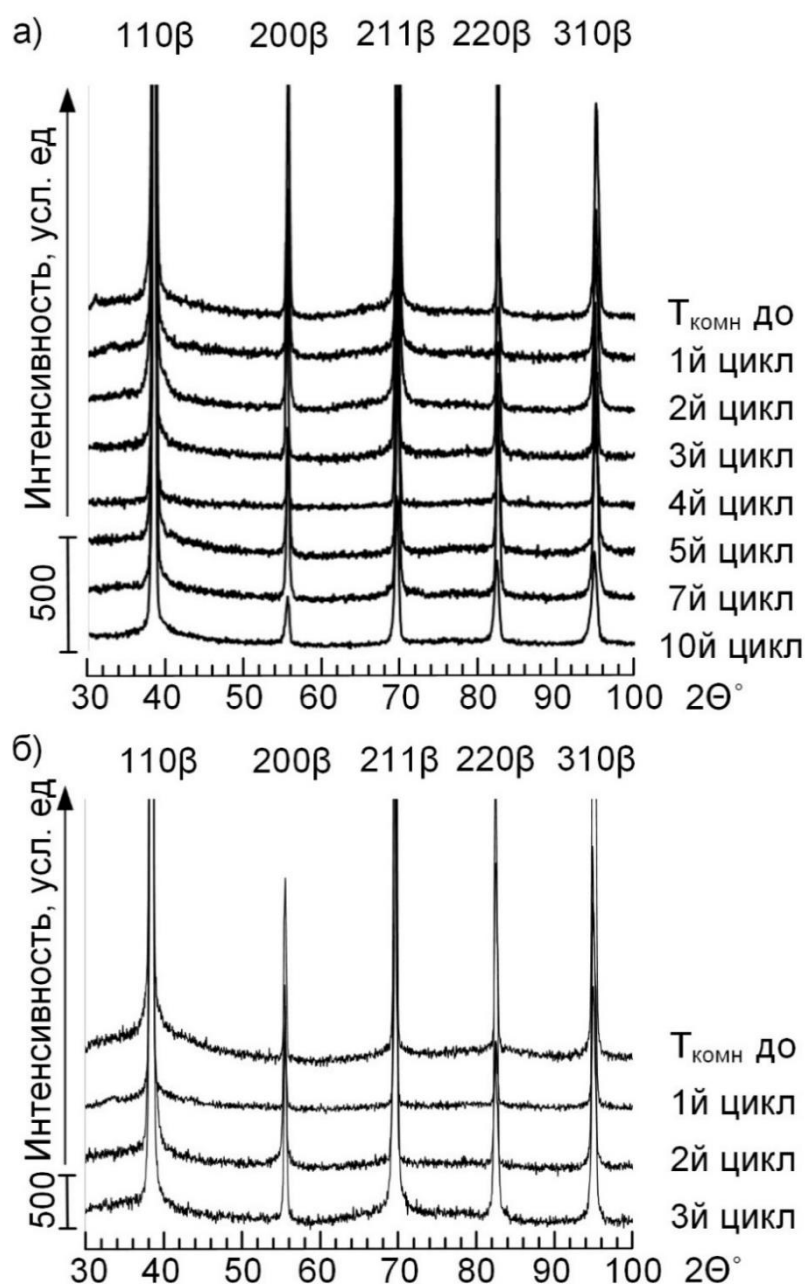


Рисунок 38 – Рентгеновские дифрактограммы сплава Ti-22Nb-6Zr при комнатной температуре в полигонизованном (а) и рекристаллизованном (б) структурных состояниях

Рентгеноструктурный анализ показал отсутствие протекания каких-либо фазовых превращений и выделения новых фаз, сохраняющихся при охлаждении до комнатной температуры. Фазовый состав остается стабильным после десяти циклов и представлен только  $\beta$ -фазой.

Для оценки стабильности состава  $\beta$ -фазы в ходе термоциклирования был измерен период решетки  $\beta$ -фазы  $a_\beta$  при комнатной температуре и ширина рентгеновских дифракционных линий  $V_{\{110\}\beta}$  и  $V_{\{211\}\beta}$  (рисунок 39).

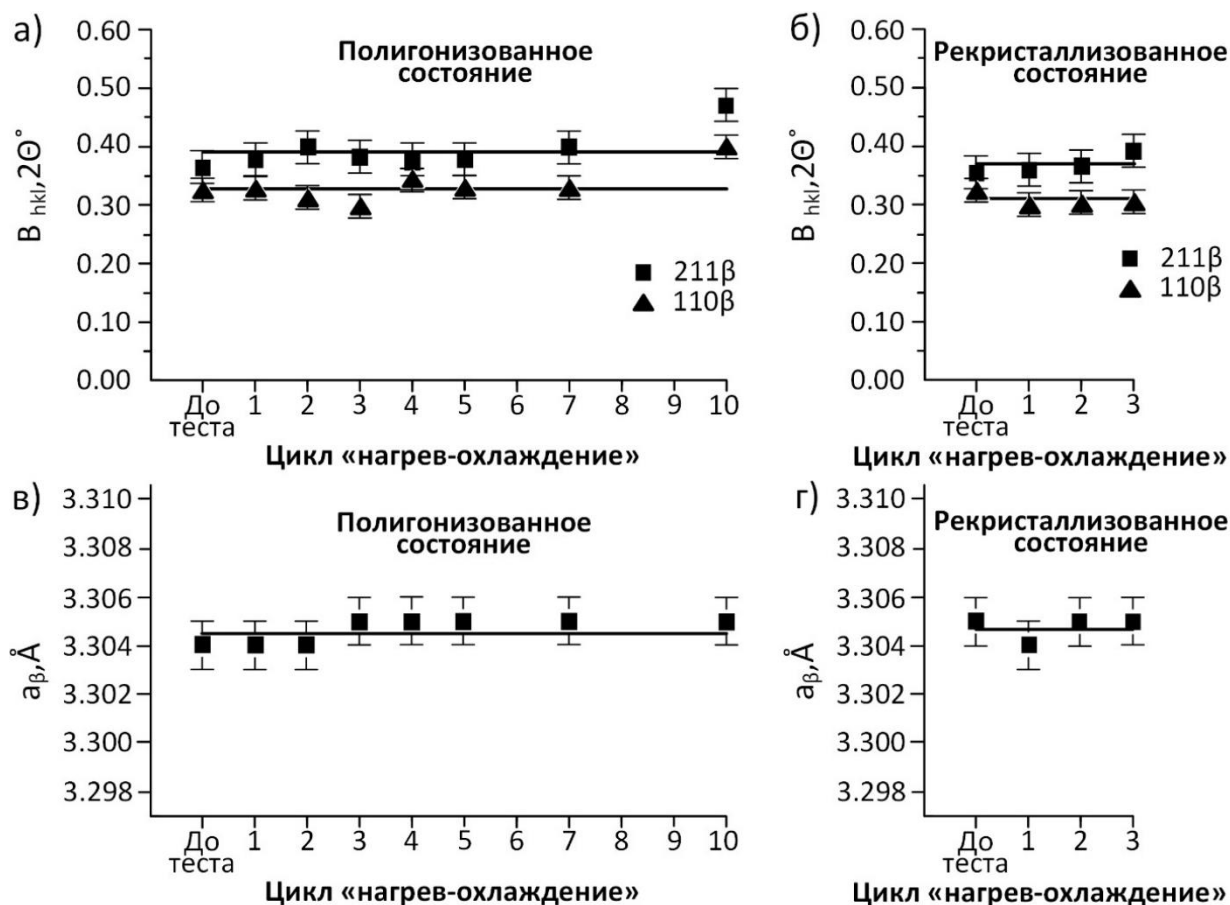


Рисунок 39 – Ширина рентгеновских линий  $V_{\{110\}\beta}$  и  $V_{\{211\}\beta}$  (а, б) и период решетки  $a_\beta$   $\beta$ -фазы (в, г) в полигонизованном (а, в) и рекристаллизованном (б, г) состояниях сплава Ti-22Nb-6Zr при комнатной температуре после десяти циклов нагрева и охлаждения со средней скоростью 2,5 °C/мин

На рисунках 39 а и б показано, что ширина рентгеновских линий  $\beta$ -фазы практически постоянна после всех циклов нагрева и охлаждения, профили рентгеновских линий имеют нормальную симметрию без смещения центра тяжести, что свидетельствует об отсутствии расслоения твердого раствора. После 10-го цикла нагрева и охлаждения со средней скоростью 2,5 °C/мин наблюдается небольшое уширение рентгеновских линий

$\{110\}_\beta$  и  $\{211\}_\beta$  после ПДО 600 °С, 30 мин (полигонизованное состояние). Данное уширение скорее всего является результатом неполного устранения наклепа на поверхности в процессе пробоподготовки. Ширина рентгеновских дифракционных линий  $B_{\{110\}_\beta}$  и  $B_{\{211\}_\beta}$  после ПДО 750 °С, 30 мин (рекристаллизованное состояние) постоянна после всех циклов нагрева и охлаждения.

На рисунках 39 в и г видно, что значения периода решетки  $a_\beta$  сплава Ti-22Nb-6Zr в полигонизованном и рекристаллизованном структурных состояниях не изменяются в пределах погрешности и находятся на уровне  $a_\beta = 3,305 \pm 0,002 \text{ \AA}$ . Из этого следует, что химический состав матрицы остается неизменным после каждого цикла нагрева и охлаждения со средней скоростью 2,5 °С/мин в температурном интервале ( $T_{\text{комн}} \rightarrow 550 \text{ °С} \rightarrow T_{\text{комн}}$ ). Отсутствие изменений значений периода решетки  $a_\beta$  подтверждает данные о том, что состав матрицы остаётся неизменным при изменении ширины рентгеновских линий  $\{110\}_\beta$  и  $\{211\}_\beta$  в полигонизованном состоянии сплава после 10-го цикла.

#### 4.1.2 Изучение циклической стабильности выделения $\omega_{iso}$ -фазы

Для проверки возможности протекания дополнительных фазовых превращений при температурах пика на кривой зависимости квадрата резонансной частоты  $f_r^2$ , формирующегося около 375 °С, был проведен рентгенографический эксперимент на образцах в двух состояниях (полигонизованном и рекристаллизованном), заключающийся в резком охлаждении от характеристических температур (250 °С, 375 °С, 550 °С при нагреве) и промежуточных рентгенографических съемках при комнатной температуре. Скорость нагрева и охлаждения была как в эксперименте с крутильным маятником и составляла около 2,5 °С/мин. Детальная схема эксперимента описана в разделе 2.2.4 и показана на рисунке 30. Рентгеновские дифрактограммы, соответствующие характерным температурам цикла нагрева и охлаждения, представлены на рисунке 40.

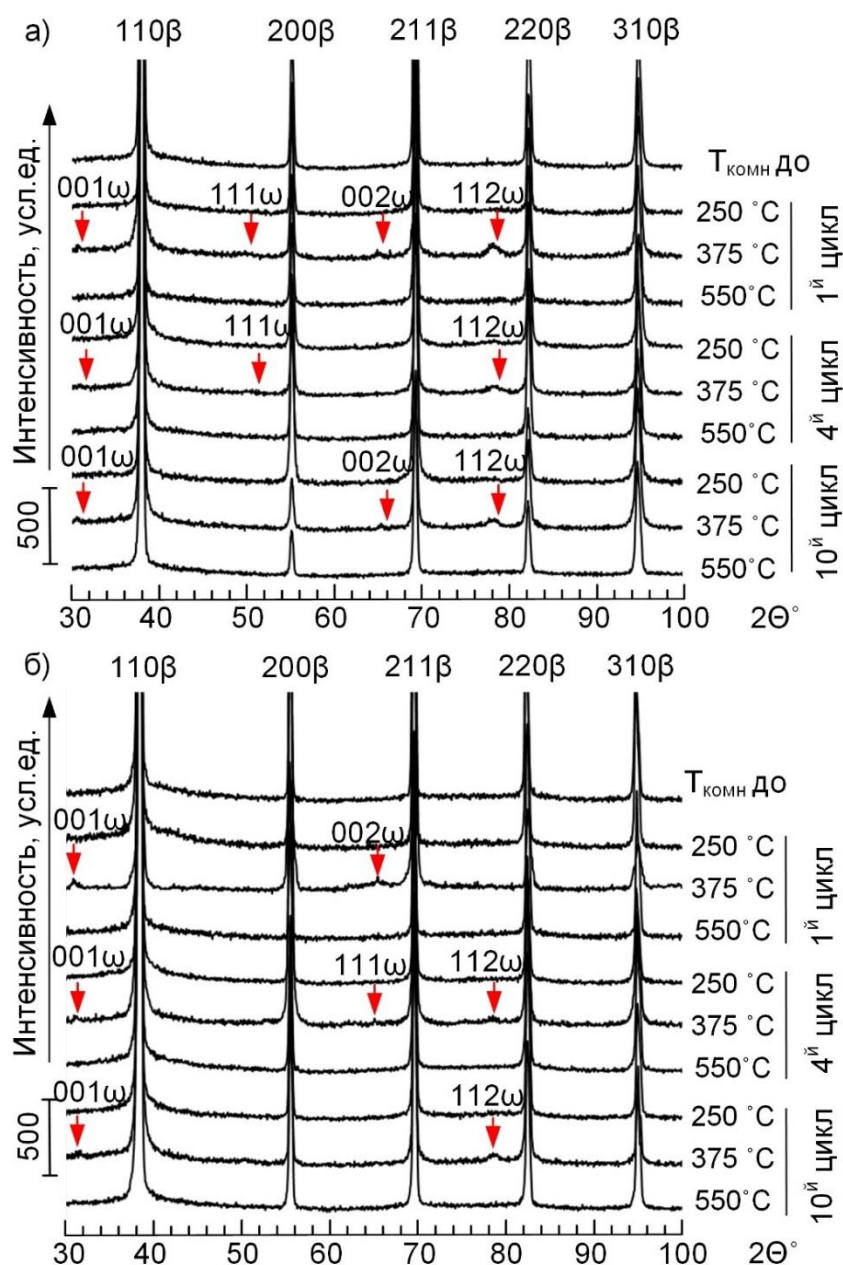


Рисунок 40 – Рентгеновские дифрактограммы сплава Ti-22Nb-6Zr в полигонизованном (а) и рекристаллизованном (б) структурных состояниях при комнатной температуре после закалки от характеристических (250 °C, 375 °C и 550 °C) температур при нагреве для 1, 4 и 10-го циклов

Результаты рентгенографического анализа показали, что основной фазой во всем температурном диапазоне эксперимента на обратном крутильном маятнике является ОЦК  $\beta$ -фаза для полигонизованного (а) и рекристаллизованного (б) структурных состояний. Только после закалки от 375 °C обнаружена  $\omega_{iso}$ -фаза, которая сохраняется после 4-го и 10-го циклов, из чего можно сделать вывод, что данный процесс циклически повторяется. Появление линий  $\omega$ -фазы при закалке от 375 °C и их исчезновение при последующем нагреве до 500 °C коррелирует с результатами температурной зависимости  $f_r^2$  при

нагреве (рисунок 30 и 37). Следует подчеркнуть, что при нагреве до 500 °С  $\omega$ -фаза полностью растворяется.

Для оценки перераспределения химических элементов после закалки от критических температур (250 °С, 375 °С и 550 °С) при нагреве для 1, 4 и 10-го циклов были определены период решетки  $\beta$ -фазы ( $a_\beta$ ) при комнатной температуре и ширина рентгеновских дифракционных линий  $B_{\{110\}\beta}$  и  $B_{\{211\}\beta}$  (рисунок 41).

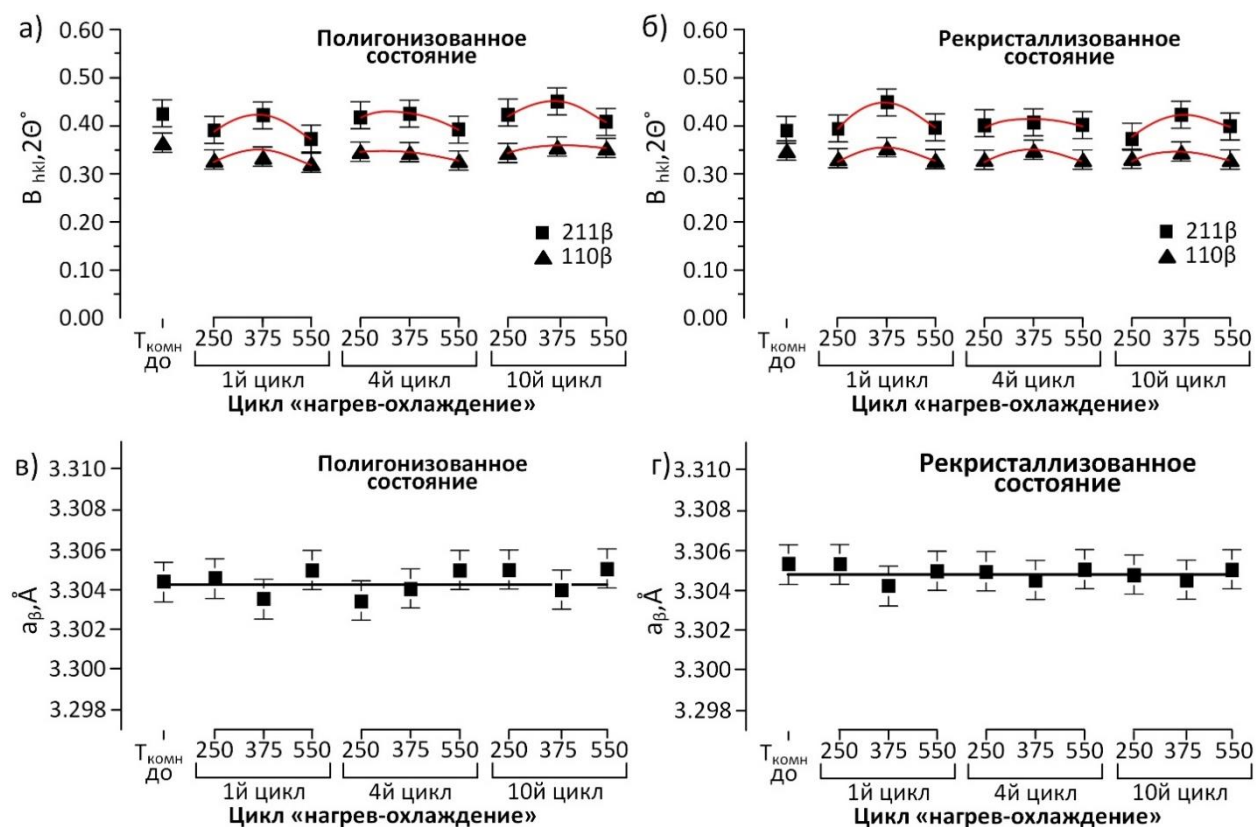


Рисунок 41 – Ширина рентгеновских линий  $B_{\{110\}\beta}$  и  $B_{\{211\}\beta}$  (а, б) и период решетки  $a_\beta$   $\beta$ -фазы (в, г) в полигонизованном (а, в) и рекристаллизованном (б, г) состояниях сплава Ti-22Nb-6Zr при комнатной температуре после закалки от характеристических (250 °С, 375 °С и 550 °С) температур при нагреве для 1, 4 и 10-го циклов

На рисунке 41 а и б показано, что ширина рентгеновских дифракционных линий  $B_{\{110\}\beta}$  и  $B_{\{211\}\beta}$  увеличивается после закалки от 375 °С, что связано с выделением  $\omega_{iso}$ -фазы. Увеличение ширины рентгеновских линий ОЦК  $\beta$ -фазы после закалки от 375 °С является повторяемым процессом и сохраняется при нагреве после 4 и 10-го циклов для обоих структурных состояний. Уширение рентгеновских линий  $\beta$ -фазы после закалки от 375 °С, наблюдаемое после всех исследуемых циклов, подкрепляет данные о том, что процесс выделения  $\omega_{iso}$ -фазы при медленном нагреве является циклически стабильным. Уширение рентгеновских линий  $\beta$ -фазы после закалки от 375 °С и уменьшение ширины

после закалки от 500 °С свидетельствует о том, что при нагреве до 500 °С со средней скоростью 2,5 °С/мин  $\omega_{iso}$ -фаза полностью растворяется. Полученные данные коррелирует с результатами температурной зависимости  $f_r^2$  при нагреве (рисунок 30 и 37).

Периоды решетки  $a_\beta$  сплава Ti-22Nb-6Zr в полигонизованном и рекристаллизованном структурных состояниях не изменяются в пределах погрешности и находятся на уровне  $a_\beta = 3,305 \pm 0,002$  Å. (рисунок 41 в и г), что свидетельствует об отсутствии заметного диффузионного перераспределения элементов в твердом растворе при образовании  $\omega_{iso}$ -фазы. Отсутствие видимого изменения периода решетки  $a_\beta$  и, как следствия, изменения химического состава матрицы может быть связано с небольшой объемной долей выделившейся  $\omega_{iso}$ -фазы после закалки от критических (250 °С, 375 °С и 550 °С) температур при нагреве для 1, 4 и 10-го циклов.

Для изучения циклической стабильности гексагональной решетки  $\omega_{iso}$ -фазы, формирующейся после закалки от критической температуры 375 °С, по положениям пиков {001}, {002} и {112} были рассчитаны параметры  $c_\omega$  и  $a_\omega$  при комнатной температуре сплава Ti-22Nb-6Zr в полигонизованном (а) и рекристаллизованном (б) структурных состояниях (рисунок 42).

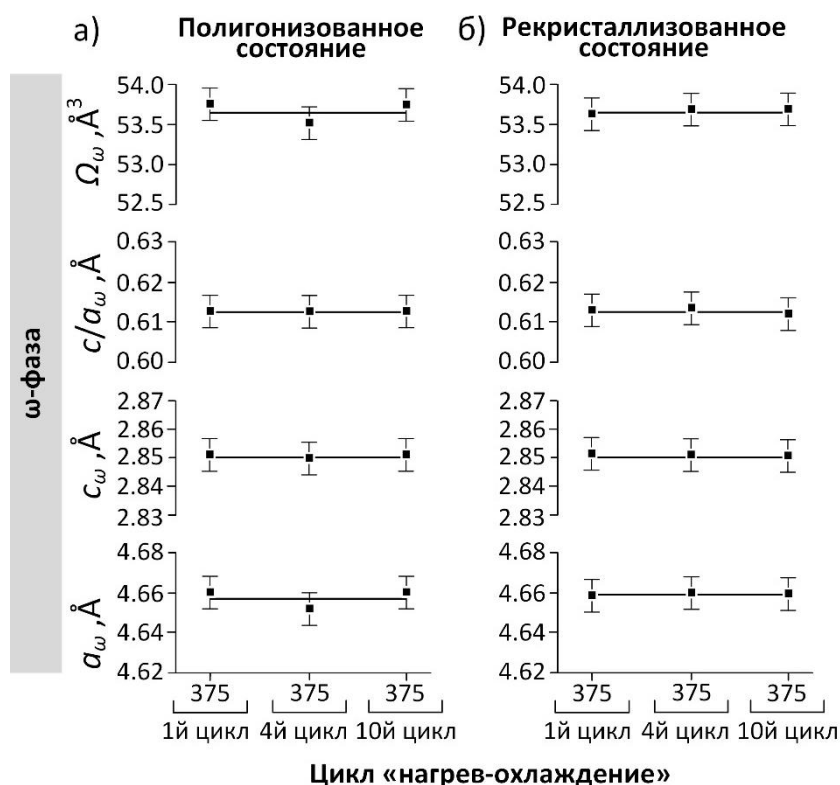


Рисунок 42 – Параметры решетки  $\omega_{iso}$ -фазы в полигонизованном (а) и рекристаллизованном (б) состояниях сплава Ti-22Nb-6Zr при комнатной температуре после закалки от характеристических (250 °С, 375 °С и 550 °С) температур при нагреве для 1, 4 и 10-го циклов

На рисунке 42 видно, что параметры гексагональной решетки изотермической  $\omega_{iso}$ -фазы  $c_{\omega}$  и  $a_{\omega}$  при комнатной температуре постоянны в пределах погрешности измерения для обоих структурных состояний сплава, а их отношение соотношения  $c/a = 0,613 \pm 0,002$  совпадает с ранее полученными данными [33]. Из этого следует, что параметры решетки  $\omega_{iso}$ - фазы не изменяются от 1-го к 10-му циклам.

Данный эксперимент, заключающийся в закалке от критических температур, позволил установить, что в температурной области элинварного поведения сплава Ti-22Nb-6Zr в полигонизованном и рекристаллизованном структурных состояниях не протекают иные фазовые превращения, кроме  $\beta \rightarrow \omega_{iso}$ . Выделение  $\omega_{iso}$ -фазы происходит при нагреве около 375 °С, а ее растворение при нагреве до 500 °С, со скоростью около 2,5 °С/мин. Процесс формирования  $\omega_{iso}$ -фазы является циклически повторяемым, что подкрепляется уширением рентгеновских линий  $\beta$ -фазы после закалки от 375 °С при сохранении параметров решетки  $\omega_{iso}$ -фазы после всех исследованных циклов (1, 4 и 10).

#### 4.2 Термоциклирование сплава Ti-22Nb-6Zr с различными скоростями

Так как медленное термоциклирование со средней скоростью 2,5 °С/мин не привело к полному устранению пика  $f_r^2$  при нагреве (рисунок 36), был проведен эксперимент с более высокими скоростями нагрева и охлаждения для оценки существования и определения минимальной критической скорости нагрева, при которой выделение  $\omega_{iso}$ -фазы подавляется. Эксперимент был проведен на обоих структурных состояниях сплава Ti-22Nb-6Zr.

На рисунке 43 показано влияние скорости нагрева и охлаждения на формирование  $\omega_{iso}$ -фазы в температурном интервале  $T_{комн} \rightarrow 550 \text{ °С} \rightarrow T_{комн}$ . Учитывая температурно-скоростные возможности установки (обратного крутильного маятника), была выбрана максимально реализуемая на установке РКМ-ТПИ скорость нагрева и охлаждения  $\sim 20 \text{ °С/мин}$ .

Установлено, что нагрев-охлаждение со скоростью  $\sim 20 \text{ °С/мин}$  привел к проявлению двухстороннего элинварного эффекта (при нагреве и охлаждении) вследствие подавления формирования  $\omega_{iso}$ -фазы при нагреве в полигонизованном (а) и в рекристаллизованном (б) структурных состояниях СПФ Ti-22Nb-6Zr (рисунок 43). Для определения минимальной критической скорости, при которой сохраняется элинварное поведение, скорость нагрева и охлаждения была уменьшена до 8–9 °С/мин. Уменьшение скорости до 8–9 °С/мин не привело к выделению  $\omega_{iso}$ -фазы и возникновению пика на кривой нагрева для обоих структурных состояний. В этой связи скорость нагрева и

охлаждения была уменьшена до 6–7 °C/мин, что привело к появлению слабого пика  $f_r^2$  при нагреве в температурной области 280–450 °C, связанного с выделением  $\omega_{iso}$ -фазы.

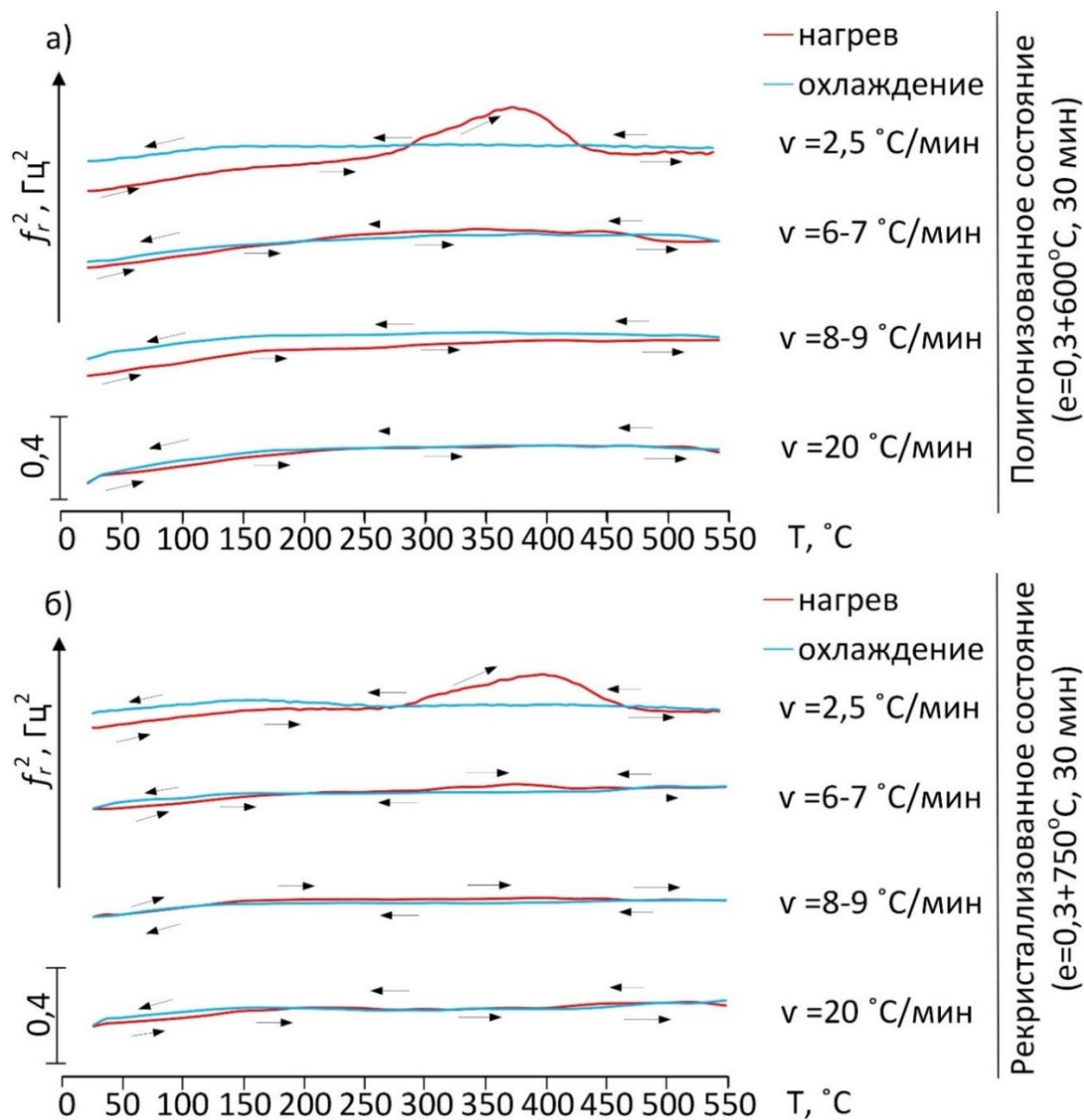


Рисунок 43 – Зависимость квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ) от температуры для сплава Ti-22Nb-6Zr с памятью формы в полигонизованном (а) и рекристаллизованном (б) структурных состояниях после нагрева и охлаждения в температурном интервале  $T_{\text{комн}} \rightarrow 550\text{ °C} \rightarrow T_{\text{комн}}$  с различными скоростями

На кривых температурной зависимости квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ) при нагреве и охлаждении с различными скоростями для обоих структурных состояний сплава в области ниже 150 °C наблюдается уменьшение  $f_r^2$  в сторону низких температур, связанное с предмартенситным размягчением решетки перед  $\beta \rightarrow \alpha''$  (см. раздел 3.1.1).

Температурные коэффициенты квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ), измеренные при нагреве и охлаждении со скоростью 20 °C/мин в температурном диапазоне от 150 °C → 550 → 150 °C ( $\Delta T = 400$  °C), составляют  $\alpha_{fr}^2 = 5,4 \times 10^{-5}$  °C<sup>-1</sup> и  $\alpha_{fr}^2 = 8,8 \times 10^{-6}$  °C<sup>-1</sup> для исходно полигонизованного сплава и  $7,1 \times 10^{-5}$  °C<sup>-1</sup> и  $1,2 \times 10^{-5}$  °C<sup>-1</sup> для исходно рекристаллизованного сплава по абсолютной величине.

Температурные коэффициенты квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ), измеренные при нагреве и охлаждении со скоростью 8–9 °C/мин в температурном диапазоне от 150 °C → 550 → 150 °C ( $\Delta T = 400$  °C), составляют  $\alpha_{fr}^2 = 9,4 \times 10^{-5}$  °C<sup>-1</sup> и  $\alpha_{fr}^2 = 8,8 \times 10^{-6}$  °C<sup>-1</sup> для исходно полигонизованного сплава и  $7,4 \times 10^{-6}$  °C<sup>-1</sup> и  $3,1 \times 10^{-5}$  °C<sup>-1</sup> для исходно рекристаллизованного сплава по абсолютной величине. Иными словами, в диапазоне температур 150–550 °C и скоростей нагрева/охлаждения выше 8–9 °C/мин сплав Ti-22Nb-6Zr проявляет элинварный эффект.

Таким образом, установлена минимальная критическая скорость нагрева, позволяющая подавить формирование  $\omega_{iso}$ -фазы в сплаве Ti-22Nb-6Zr: она составляет 8–9 °C/мин. Обнаружение критической скорости подавления  $\omega_{iso}$ -фазы позволило реализовать двухсторонний (т. е. при нагреве и охлаждении) элинварный эффект в температурном интервале от 150 до 550 °C (рисунок 43).

Для оценки фазового состава после измерений квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ) с различными скоростями нагрева и охлаждения (2,5 °C/мин, 6–7 °C/мин, 8–9 °C/мин и 20 °C/мин) был проведен рентгенографический анализ сплава Ti-22Nb-6Zr в полигонизованном (а) и рекристаллизованном (б) структурных состояниях при комнатной температуре (рисунок 44).

Анализ показал, что фазовый состав сплава при комнатной температуре остается неизменным и соответствует  $\beta$ -фазе как для полигонизованного (а), так и для рекристаллизованного (б) структурных состояний (рисунок 44) при нагреве и охлаждении с различными скоростями. При этом отсутствуют видимые рентгеновские линии каких-либо других фаз. Из результатов рентгенографического анализа и эксперимента на обратном крутильном маятнике следует, что элинварное поведение наблюдается в температурной области существования исключительно  $\beta$ -фазы.

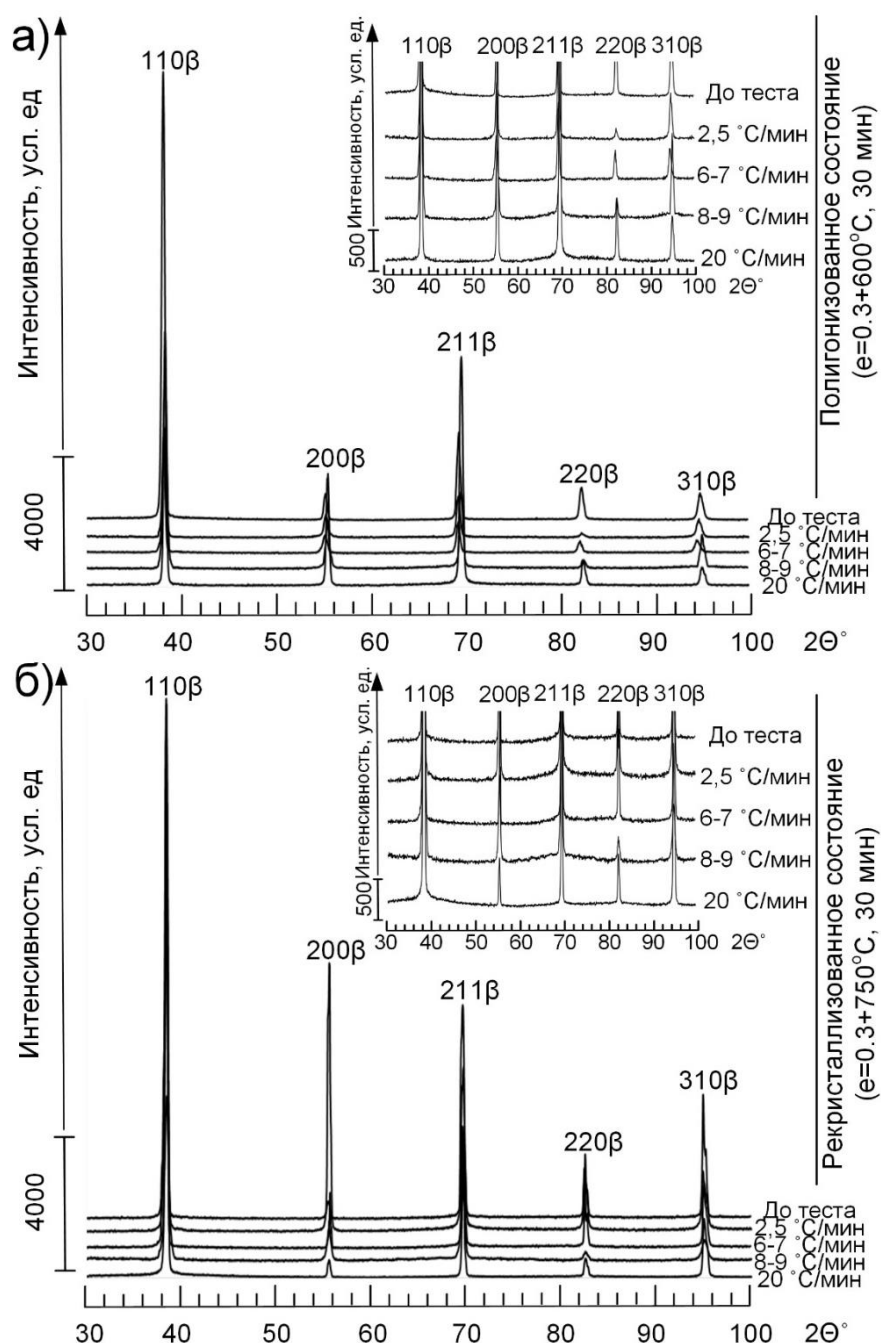


Рисунок 44 – Рентгеновские дифрактограммы сплава Ti-22Nb-6Zr в полигонизованном (а) и рекристаллизованном (б) структурных состояниях при комнатной температуре после нагрева и охлаждения в температурном интервале  $T_{\text{комн}} \rightarrow 550^\circ\text{C} \rightarrow T_{\text{комн}}$  с различными скоростями ( $\sim 2,5^\circ\text{C/мин}$ ,  $6\text{--}7^\circ\text{C/мин}$ ,  $8\text{--}9^\circ\text{C/мин}$  и  $20^\circ\text{C/мин}$ ). Вставками даны увеличенные по интенсивности фрагменты рентгенограмм

Для оценки стабильности состава  $\beta$ -фазы при комнатной температуре в ходе эксперимента с различными скоростями нагрева и охлаждения были измерены период решетки  $\beta$ -фазы и ширина рентгеновских дифракционных линий  $B_{\{110\}\beta}$  и  $B_{\{211\}\beta}$  (рисунок 45).

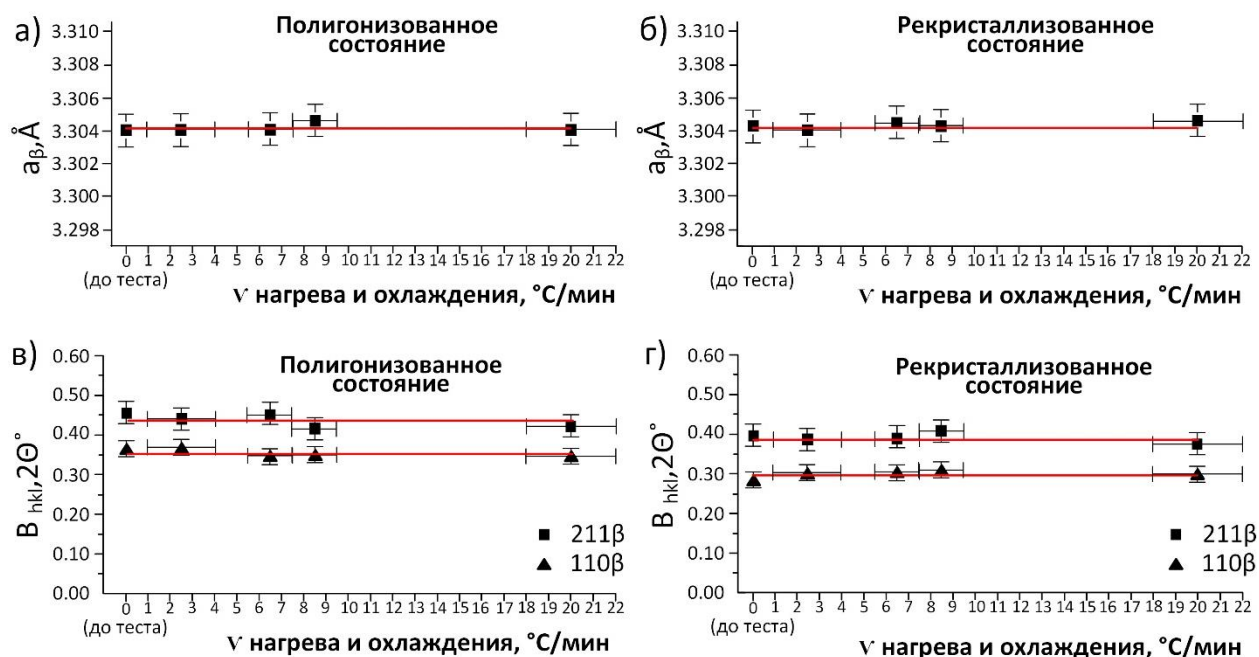


Рисунок 45 – Ширина рентгеновских линий  $B_{\{110\}\beta}$  и  $B_{\{211\}\beta}$  (а, б) и период решетки  $a_\beta$   $\beta$ -фазы (в, г) в полигонизованном (а, в) и рекристаллизованном (б, г) состояниях сплава Ti-22Nb-6Zr при комнатной температуре после нагрева и охлаждения в температурном интервале  $T_{\text{комн}} \rightarrow 550^\circ\text{C} \rightarrow T_{\text{комн}}$  с различными скоростями ( $\sim 2,5^\circ\text{C}/\text{мин}$ ,  $6\text{--}7^\circ\text{C}/\text{мин}$ ,  $8\text{--}9^\circ\text{C}/\text{мин}$  и  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ )

На рисунках 45 а и б показано, что ширина рентгеновских линий  $\beta$ -фазы постоянна после нагрева и охлаждения с различными скоростями, равными  $2,5^\circ\text{C}/\text{мин}$ ,  $6\text{--}7^\circ\text{C}/\text{мин}$ ,  $8\text{--}9^\circ\text{C}/\text{мин}$  и  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ , и сравнима с шириной линий в исходном состоянии.

Нагрев и охлаждение с различными скоростями также не приводит к изменению периода решётки  $\beta$ -фазы ( $a_\beta$ ) в пределах погрешности (рисунок 45 в и г). Из этого следует, что скорость нагрева и охлаждения не оказывает существенного влияния на состав матрицы при комнатной температуре, которая представлена  $\beta$ -твердым раствором.

#### 4.3 Термоциклирование сплава Ti-22Nb-6Zr с высокой скоростью

Для оценки циклической стабильности двухстороннего элинварного эффекта было проведено термоциклирование со скоростью  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$  сплава Ti-22Nb-6Zr в полигонизованном и рекристаллизованном структурных состояниях (рисунок 46).

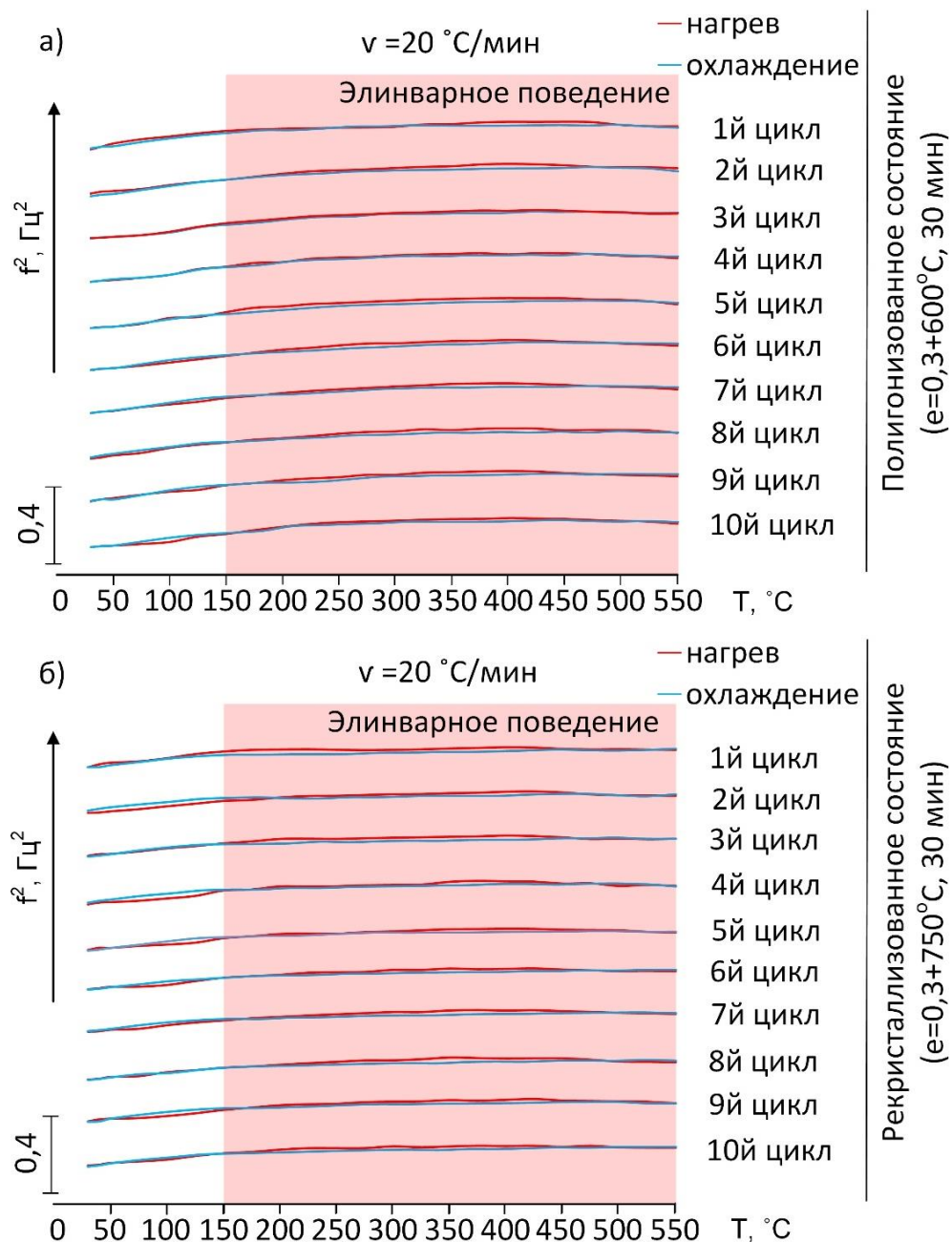


Рисунок 46 – Зависимость квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ) от температуры для сплава Ti-22Nb-6Zr в полигонизованном (а) и рекристаллизованном (б) структурных состояниях в температурном интервале  $T_{\text{комн}} \rightarrow 550\text{ °C} \rightarrow T_{\text{комн}}$  при скорости нагрева и охлаждения  $20\text{ °C/мин}$  после 10 циклов

Из рисунка 46 видно, что двухсторонний элинварный эффект (при нагреве и охлаждении) является циклически стабильным и сохраняется даже после 10-го цикла. Температурные коэффициенты квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ), измеренные при нагреве и охлаждении в температурном диапазоне от 550 до 150 °C ( $\Delta T = 400\text{ °C}$ ), варьируются в диапазоне  $\alpha_{f_r^2} = 10^{-5} - 10^{-6}\text{ °C}^{-1}$  по абсолютной величине для полигонизованного и рекристаллизованного структурных состояний сплава.

Таким образом, был получен стабильный двухсторонний (при нагреве и охлаждении) элинварный эффект в сплаве Ti-22Nb-6Zr в интервале температур от 150 до 550 °С, который не зависит от структурного состояния сплава и проявляется как в полигонизованном, так и в рекристаллизованном состояниях.

Для анализа фазового состава был проведен рентгенографический анализ при комнатной температуре после измерений квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ) со скоростью нагрева и охлаждения равной 20 °С/мин (рисунок 47).

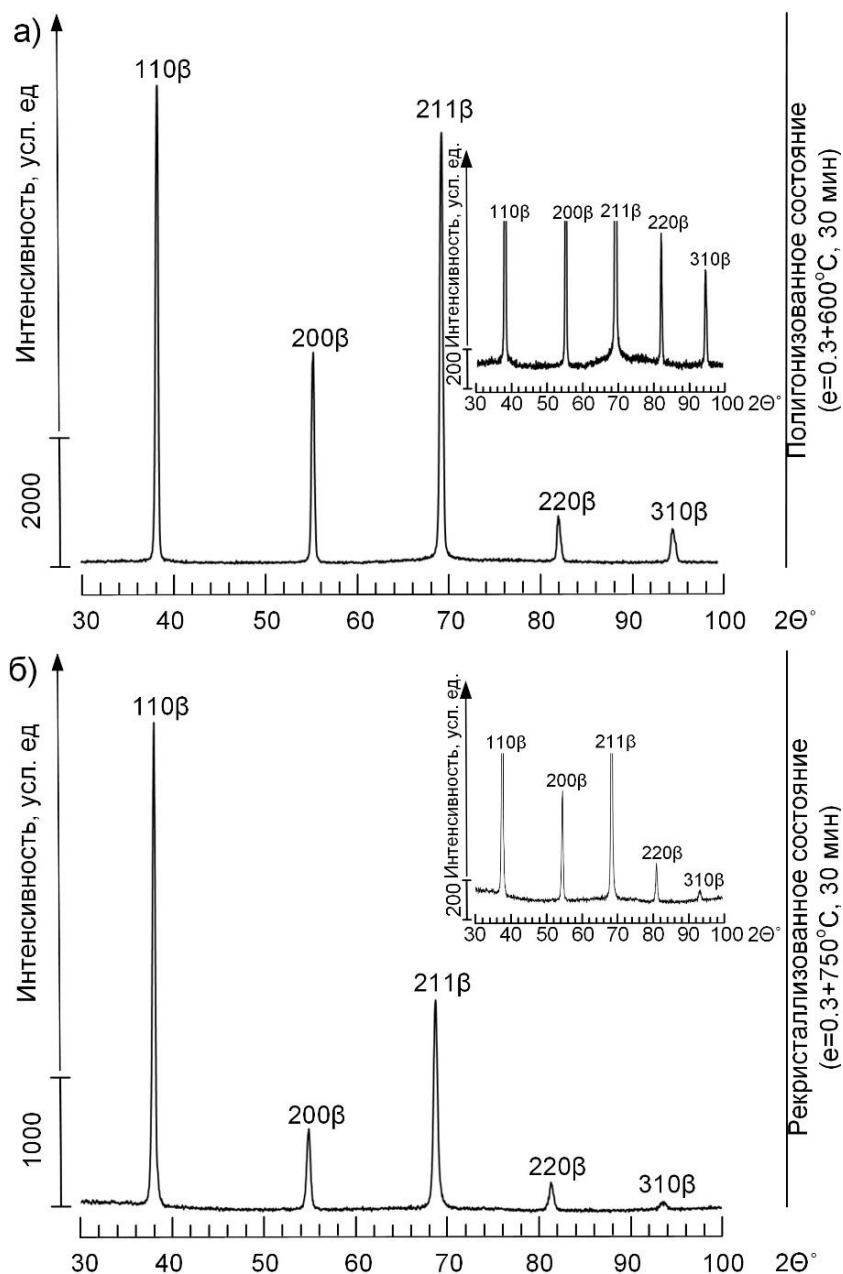


Рисунок 47 – Рентгеновские дифрактограммы сплава Ti-22Nb-6Zr в полигонизованном (а) и рекристаллизованном (б) структурных состояниях при комнатной температуре после нагрева и охлаждения в температурном интервале  $T_{\text{комн}} \rightarrow 550^\circ\text{C} \rightarrow T_{\text{комн}}$  со скоростью 20 °С/мин. Вставками даны увеличенные по интенсивности фрагменты рентгенограмм

На рисунке 47 видно, что после эксперимента по циклированию фазовый состав сплава остается неизменным и соответствует  $\beta$ -фазе как для полигонизованного (а), так и для рекристаллизованного (б) структурных состояний (рисунок 46). При этом отсутствуют видимые рентгеновские линии каких-либо других фаз. Значения периода решетки  $a_\beta$  сплава Ti-22Nb-6Zr в полигонизованном (а) и рекристаллизованном (б) структурных состояниях не изменяются в пределах погрешности и находятся на уровне  $a_\beta = 3,304 \pm 0,002 \text{ \AA}$ , что свидетельствует об отсутствии изменения химического состава матрицы после циклирования со средней скоростью  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  в температурном интервале ( $T_{\text{комн}} \rightarrow 550 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow T_{\text{комн}}$ ).

#### 4.4 Механические испытания

Элинварное поведение, определенное только физическими методами исследования, имеет не вполне ясную сферу применения, тогда как в случае подтверждения элинварного поведения механическим методом оно может быть использовано для широкого круга практических задач. Для подтверждения элинварного поведения сплава механическим методом была исследована температурная зависимость «инженерного» модуля Юнга ( $E$ ) сплава Ti-22Nb-6Zr в полигонизованном и рекристаллизованном структурных состояниях на деформационном нагружающем dilatометре по схеме сжатия в упругой области (рисунок 48). Нагрев и охлаждение между точками проводили со скоростью, при которой  $\omega_{iso}$ -фаза не выделяется,  $\sim 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Детальное описание схемы измерений описано в главе 2.2.6.

Результаты зависимости модуля Юнга ( $E$ ) для 1-го и 2-го циклов нагружения и разгрузки в температурном интервале от  $T_{\text{комн}}$  до  $550^\circ\text{C}$  и обратно ( $T_{\text{комн}} \rightarrow 550^\circ\text{C} \rightarrow T_{\text{комн}}$ ) для полигонизованного и рекристаллизованном состояний сплава Ti-22Nb-6Zr показаны на рисунке 48. Следует отметить, что по условиям испытаний определяемый модуль не учитывает жесткость машины, в этой связи целесообразно рассматривать только качественную зависимость модуля Юнга ( $E$ ) от температуры, а количественные его значения считать ориентировочными.

На рисунке 48 видно, что в температурном диапазоне от  $150$  до  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  модуль Юнга ( $E$ ) остается постоянным в пределах погрешности измерения в ходе 1-го (а, в) и 2-го (б, г) циклов нагружения и разгрузки ( $E = 110 \pm 10 \text{ ГПа}$ ). Таким образом, нетипичный элинварный эффект в сплаве Ti-22Nb-6Zr подтверждается и в ходе механических испытаний, что показывает возможность использовать это свойство на практике.

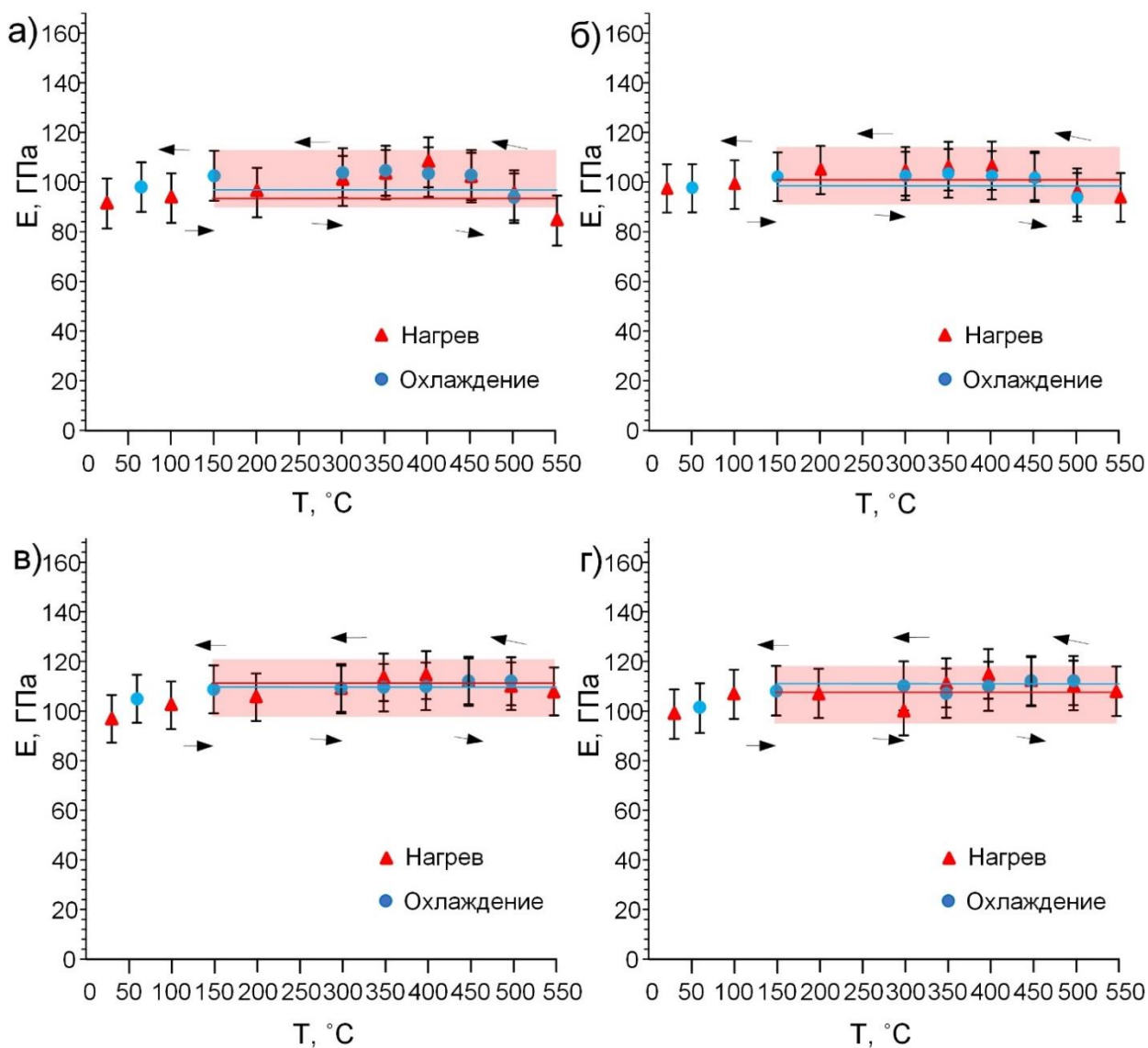


Рисунок 48 – Модуль Юнга  $E$  сплава Ti-22Nb-6Zr в полигонизованном (а, б) и рекристаллизованном (в, г) структурных состояниях в температурном интервале  $T_{\text{комн}} \rightarrow 550^\circ\text{C} \rightarrow T_{\text{комн}}$  в ходе 1-го (а, в) и 2-го (б, г) циклов нагружения и разгрузки

Поскольку элинварный эффект часто сопровождается и инварным эффектом [67,86], т.е. близким к нулю коэффициентом линейного теплового расширения, было оценено тепловое линейное удлинение сплава при нагреве в ходе эксперимента на деформационном дилатометре (рисунок 49).

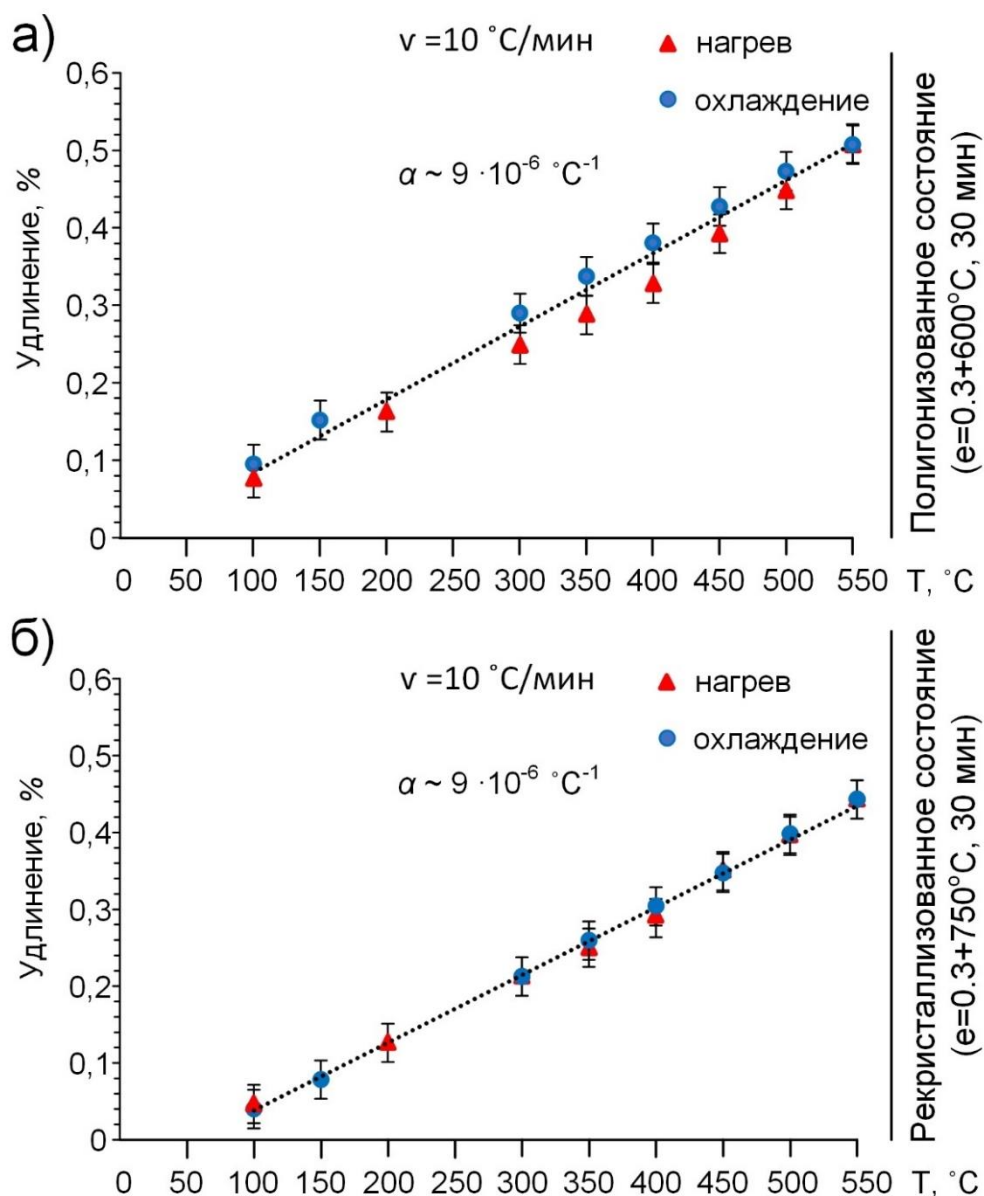


Рисунок 49 – Линейное тепловое расширение сплава Ti-22Nb-6Zr в полигонизованном (а) и рекристаллизованном (б) структурных состояниях в температурном интервале  $T_{\text{комн}} \rightarrow 550 \text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow T_{\text{комн}}$

В обоих структурных состояниях коэффициент линейного теплового расширения сплава Ti-22Nb-6Zr достигает типичного для титановых сплавов значения  $\sim 9 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ , т.е. исследуемое нетипичное элинварное поведение не сопровождается инварным.

Для более полной оценки упругого поведения была исследована температурная зависимость коэффициента Пуассона ( $\mu$ ) сплава Ti-22Nb-6Zr в полигонизованном и рекристаллизованном структурных состояниях на деформационном нагружающем dilatометре по схеме сжатия в упругой области. Результаты зависимости коэффициента Пуассона ( $\mu$ ) сплава Ti-22Nb-6Zr в полигонизованном и рекристаллизованном

структурных состояниях в температурном интервале  $T_{\text{комн}} \rightarrow 550^\circ\text{C} \rightarrow T_{\text{комн}}$  показаны на рисунке 50.

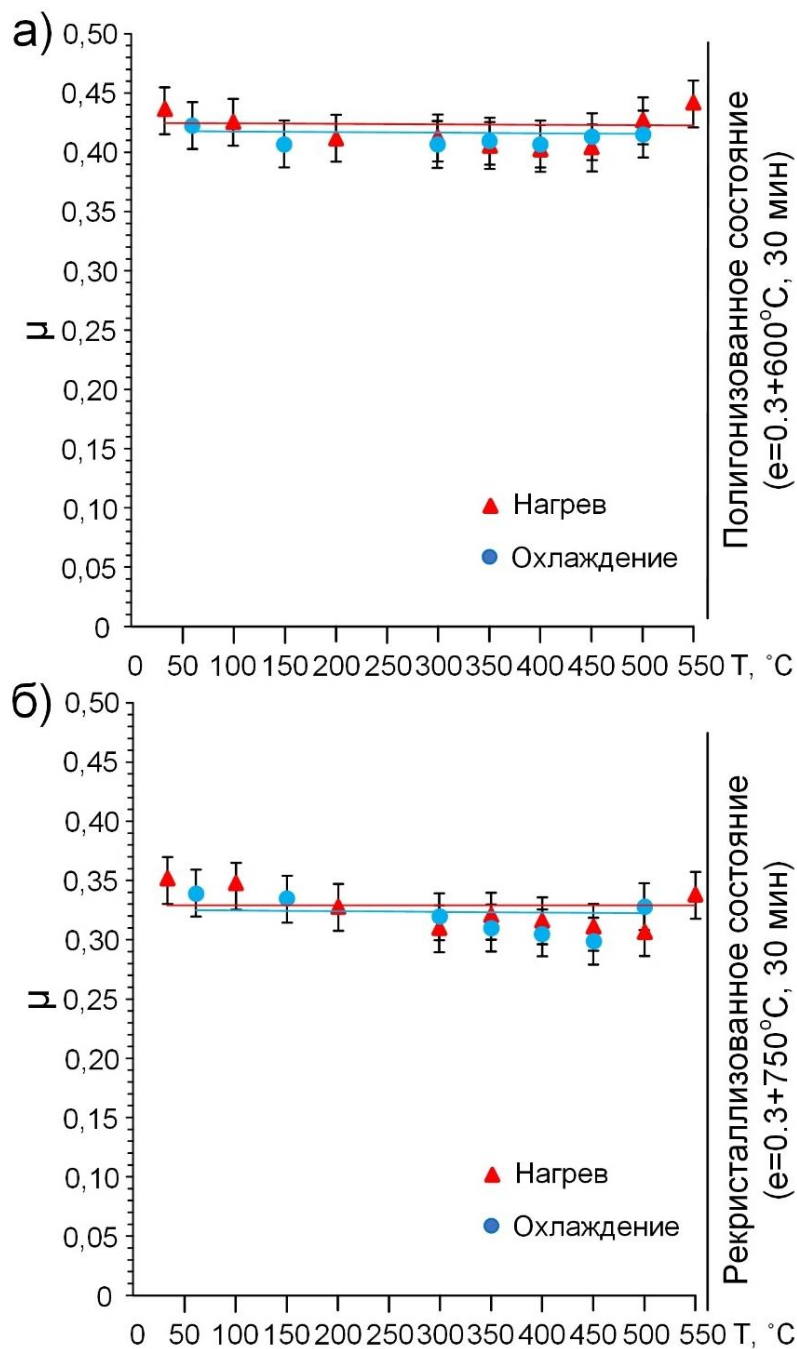


Рисунок 50 – Коэффициент Пуассона ( $\mu$ ) сплава Ti-22Nb-6Zr в полигонизованном и рекристаллизованном структурных состояниях в температурном интервале  $T_{\text{комн}} \rightarrow 550^\circ\text{C} \rightarrow T_{\text{комн}}$  в ходе 1-го цикла нагружения и разгрузки

На рисунке 50 видно, что в температурном диапазоне измерений коэффициент Пуассона ( $\mu$ ) сплава Ti-22Nb-6Zr в полигонизованном и рекристаллизованном структурных состояниях достаточно стабилен по температуре. Для полигонизованного

структурного состояния (ПДО 600 °С, 30 мин) значения находятся на уровне  $0,41 \pm 0,03$ , а для рекристаллизованного структурного состояния (ПДО 750 °С, 30 мин) значения находятся на уровне  $0,32 \pm 0,04$ , что соизмеримо с коэффициентом Пуассона для чистого титана (0,30–0,33). Более высокие значения коэффициента Пуассона в полигонизованном структурном состоянии образца связаны, по-видимому, с более дефектной структурой.

\*                      \*

\*

Подводя итоги исследований, представленных в данном разделе, отметим их основные результаты. Определена минимальная критическая скорость нагрева для подавления выделения  $\omega_{iso}$ -фазы в сплаве Ti-22Nb-6Zr с памятью формы, составляющая 8–9 °С/мин. Обнаружение критической скорости подавления  $\omega_{iso}$ -фазы позволило реализовать двухсторонний (при нагреве и охлаждении) элинварный эффект в сплаве Ti-22Nb-6Zr в температурном интервале от 150 до 550 °С. Экспериментально установлено, что в сплаве Ti-22Nb-6Zr с памятью формы в полигонизованном и рекристаллизованном структурных состояниях  $\beta$ -фазы элинварный эффект является структурно-независимым и циклически стабильным. Так, после 10 циклов нагрева и охлаждения со скоростью выше критической сплав проявляет элинварное поведение в температурном интервале от 150 до 550 °С ( $\Delta T = 400$  °С) с температурным коэффициентом квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ), не превышающим по абсолютной величине  $10^{-5}$  °С<sup>-1</sup>. Элинварное поведение сплава Ti-22Nb-6Zr в состоянии  $\beta$ -фазы подтверждено механическими испытаниями в широком интервале температур, что позволяет использовать это свойство на практике.

## 5 Исследование особенностей формирования изотермической $\omega$ -фазы в сплаве Ti-22Nb-6Zr

Поскольку образование  $\omega$ -фазы негативно сказывается на элинварном поведении сплава Ti-22Nb-6Zr при нагреве, формируя пик на температурной зависимости  $f_r^2$  в районе 375 °C, в работе было проведено изучение кинетики образования  $\omega_{iso}$ -фазы и морфологии формирующихся частиц в термомеханически обработанном сплаве в зависимости от условий старения, нагрева, выдержки и охлаждения при варьировании схем выхода в температурный интервал старения.

На сегодняшний день из работ [15,33,43,44,115] известно, что в некоторых титановых сплавах на формирование  $\omega_{iso}$ -фазы влияют скорость нагрева и охлаждения до температуры старения, однако в данных работах нет системного подхода в изучении данной зависимости. Кроме того, не было исследований с различными схемами выхода в температурный интервал формирования  $\omega$ -фазы на одном сплаве [116,117], а также изучения кинетики образования  $\omega_{iso}$ -фазы в сплаве Ti-Nb-Zr. Целью данного раздела работы было изучение кинетики образования  $\omega_{iso}$ -фазы в зависимости от схемы выхода в температурный интервал старения и структурно-морфологических особенностей частиц в термомеханически обработанном сплаве с памятью формы Ti-22Nb-6Zr в зависимости от условий старения, нагрева, выдержки и охлаждения.

### 5.1 Изучение кинетики образования изотермической $\omega$ -фазы

Для изучения кинетики формирования  $\omega_{iso}$ -фазы было проведено классическое старение сплава Ti-22Nb-6Zr в полигонизованном структурном состоянии: нагрев в интервал температур старения, выдержка в течение 1 и 3 часов и охлаждение в воде для фиксации структуры и предотвращения дополнительного неконтролируемого образования  $\omega_{iso}$ -фазы после всех температур старения. Как показано в работе [45], атермическая  $\omega$ -фаза в этом сплаве в данных условиях охлаждения также не образуется. Температуры старения варьировали от 250 до 375 °C (рисунок 51).

Схема формирования  $\omega_{iso}$ -фазы в сплаве Ti-22Nb-6Zr с памятью формы представлена на рисунке 51 а, а фрагменты рентгенограмм в окрестностях положения рентгеновских линий  $\omega_{iso}$ -фазы после старения в течение 1 и 3 часов в температурном диапазоне от 250 до 375 °C с шагом в 25 °C показаны на рисунках 51 б и в.

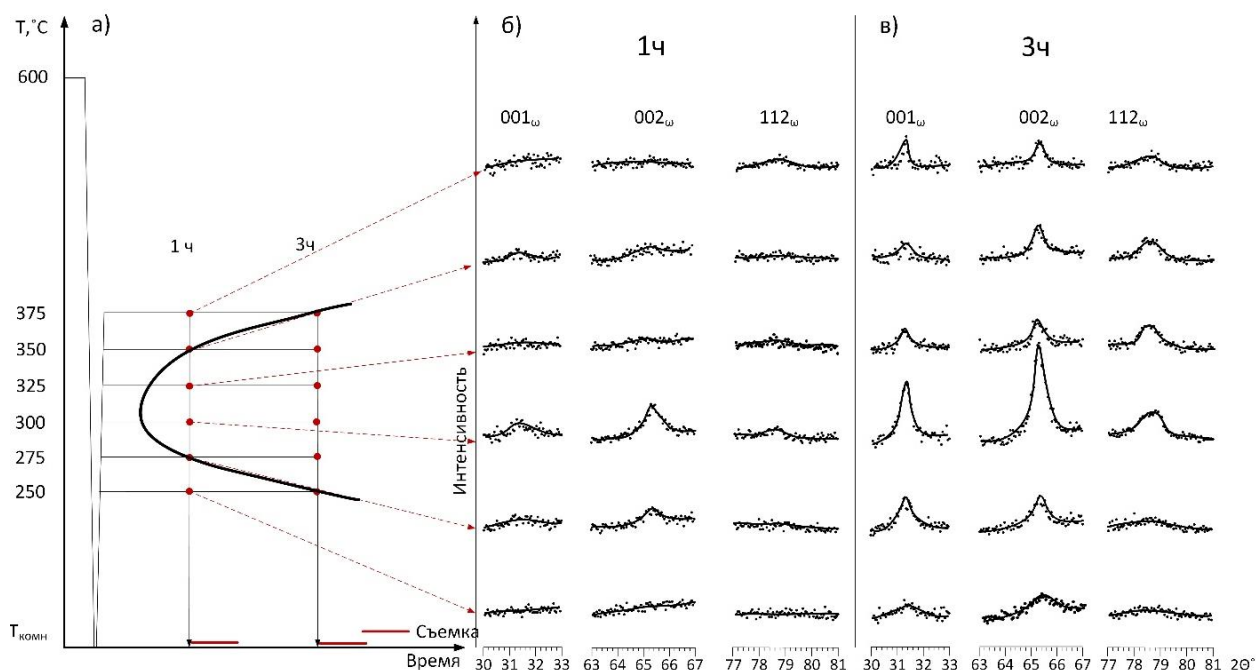


Рисунок 51 – Схематическая С-образная кривая образования  $\omega_{iso}$ -фазы (а) и фрагменты рентгенограмм в окрестностях положения рентгеновских линий  $\omega_{iso}$ -фазы после старения сплава Ti-22Nb-6Zr с памятью формы при 250...375  $^\circ\text{C}$ , 1 (б) и 3 ч (в)

Установлено, что образование  $\omega$ -фазы в сплаве Ti-22Nb-6Zr происходит по С-образной кинетике с выраженным пиком вблизи 300  $^\circ\text{C}$  и замедляется при более высоких и более низких температурах старения. На краях исследуемого температурного интервала старения, нижнем (250  $^\circ\text{C}$ ) и верхнем (350 и 375  $^\circ\text{C}$ ), рентгеновские линии {001}, {002} и {112}  $\omega_{iso}$ -фазы после 1 часа практически не наблюдаются, а после 3 часов имеют интенсивность в  $\sim 3$  раза меньше, чем после старения при 300  $^\circ\text{C}$  (рисунок 51 б и в).

Выделение  $\omega_{iso}$ -фазы сопровождается повышением твердости (рисунок 52), так как  $\omega$ -фаза выделяется в виде дисперсных частиц, решетка которых когерентно связана с решеткой матрицы.

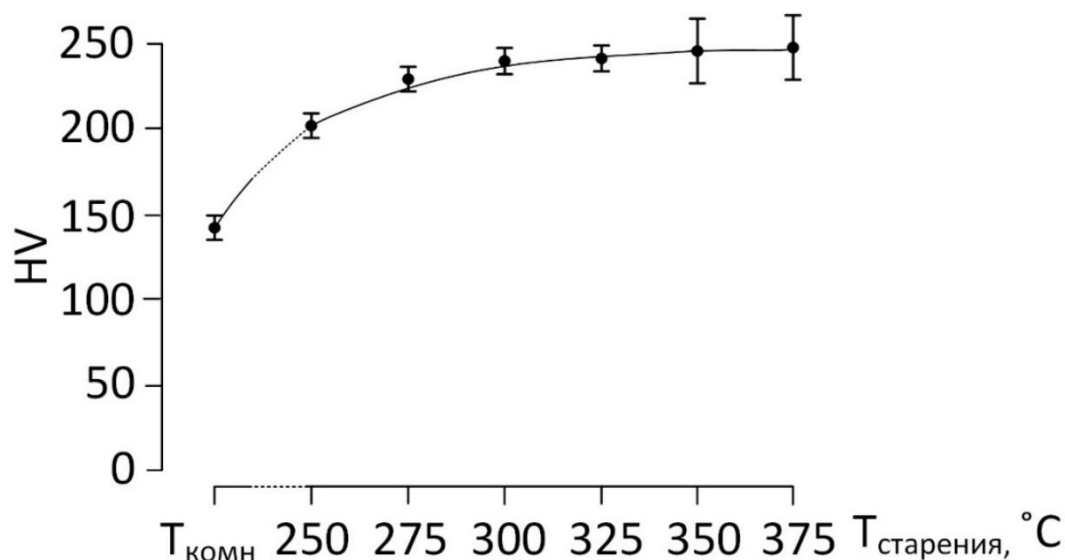


Рисунок 52 – Зависимость твердости полигонизованного сплава Ti-22Nb-6Zr от температуры старения в течение 3 ч (по Виккерсу)

После старения в течение 3 часов при всех температурах твердость сплава выше, чем в исходном состоянии (рисунок 52). При этом твердость плавно растет с увеличением температуры старения от 250 до 300 °C, что соответствует увеличению количества выделившейся  $\omega_{iso}$ -фазы. Увеличенный разброс значений твердости сплава после старения при 350 и 375 °C может быть вызван малым количеством крупных частиц  $\omega_{iso}$ -фазы, частичной потерей когерентности и неравномерным их распределением.

Параметры гексагональной решетки изотермической  $\omega_{iso}$ -фазы  $c_\omega$  и  $a_\omega$  при  $T_{комн}$  постоянны в пределах погрешности, а их отношение  $c/a = 0,613 \pm 0,002$  совпадает с ранее полученными данными (рисунок 53). Следовательно параметры решетки  $\omega_{iso}$ - фазы не зависят от температуры, при которой она образуется, и степени развития процесса старения.

Для оценки перераспределения химических элементов при старении в температурном интервале 250–375 °C в течение 3 часов был рассчитан период решетки  $\beta$ -фазы ( $a_\beta$ ), который также остается постоянным после старения при любой температуре. Это свидетельствует об отсутствии заметного диффузионного перераспределения элементов в твердом растворе при образовании  $\omega_{iso}$ -фазы.

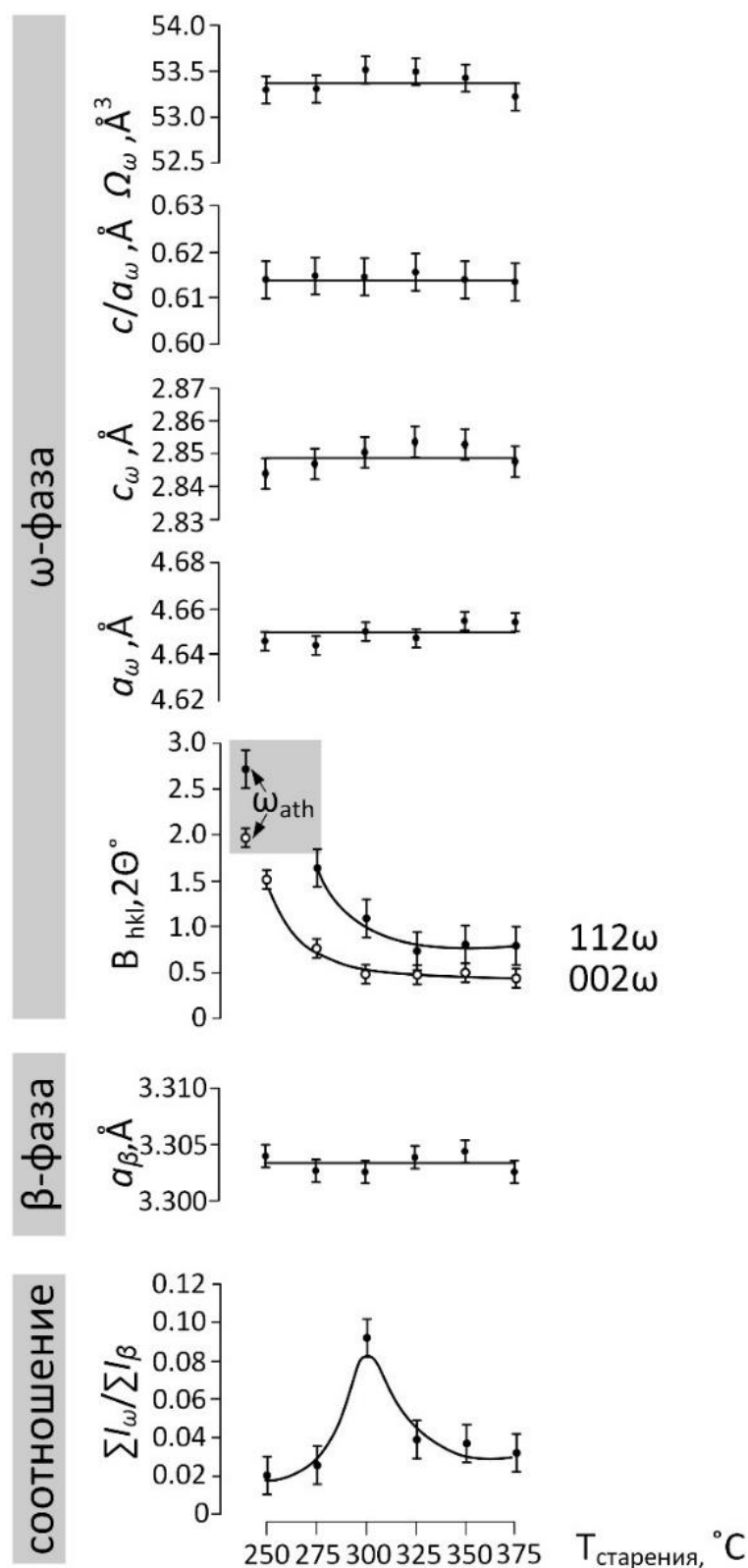


Рисунок 53 – Параметры решеток  $\omega_{iso}$ - и  $\beta$ -фаз, отношение суммарной интегральной интенсивности  $\Sigma I_\omega / \Sigma I_\beta$  и ширины рентгеновских линий  $B_{hkl}$   $\omega_{iso}$ -фазы после старения при 250–375 °C в течение 3 часов сплава Ti-22Nb-6Zr. На графике  $B_{hkl}$  (T) для сравнения приведены значения  $B_{hkl}$  для атермической  $\omega$ -фазы, образовавшейся при глубоком охлаждении [45]

Для оценки изменения количества выделившейся  $\omega$ -фазы использовали отношение суммарной интегральной интенсивности наблюдаемых рентгеновских линий  $\omega_{iso}$ -фазы к суммарной интегральной интенсивности  $\beta$ -фазы ( $\Sigma I_{\omega}/\Sigma I_{\beta}$ ). Отношение  $\Sigma I_{\omega}/\Sigma I_{\beta}$  имеет четкий куполообразный пик с максимумом около 300 °С, что характерно для С-образной кинетики образования  $\omega_{iso}$ -фазы (рисунок 53). Понижение температуры старения сопровождается уширением рентгеновских линий  $B_{hkl}$  {112}, {002}  $\omega_{iso}$ -фазы, при этом при пониженных температурах старения ширины линий достигают значений близких к ширинам линий атермической бездиффузионной  $\omega_{ath}$ -фазы. Это также подтверждает литературные данные о том, что изотермическая и атермическая  $\omega$ -фазы являются одной и той же фазой [33].

## 5.2 Влияние условий выхода в интервал старения на кинетику образования изотермической $\omega$ -фазы

Как было показано ранее, в сплаве Ti-22Nb-6Zr при медленном нагреве элинварный эффект наблюдается только при охлаждении, тогда, как при нагреве наблюдается пик квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ) в эксперименте на обратном крутильном маятнике в температурном диапазоне 300–400 °С, который предположительно связан с формированием  $\omega_{iso}$ -фазы. В связи с невозможностью дальнейшего применения данного сплава, в качестве материала с постоянным коэффициентом модуля упругости при нагреве и охлаждении, была поставлена задача получить элинварное поведение данного сплава при нагреве. Для подавления выделения  $\omega_{iso}$ -фазы при нагреве была проведена оценка влияния схемы выхода в интервал образования  $\omega_{iso}$ -фазы (рисунок 54). Детальное описание схем выхода в температурный интервал старения при 300 °С представлено в разделе 2.2.4.

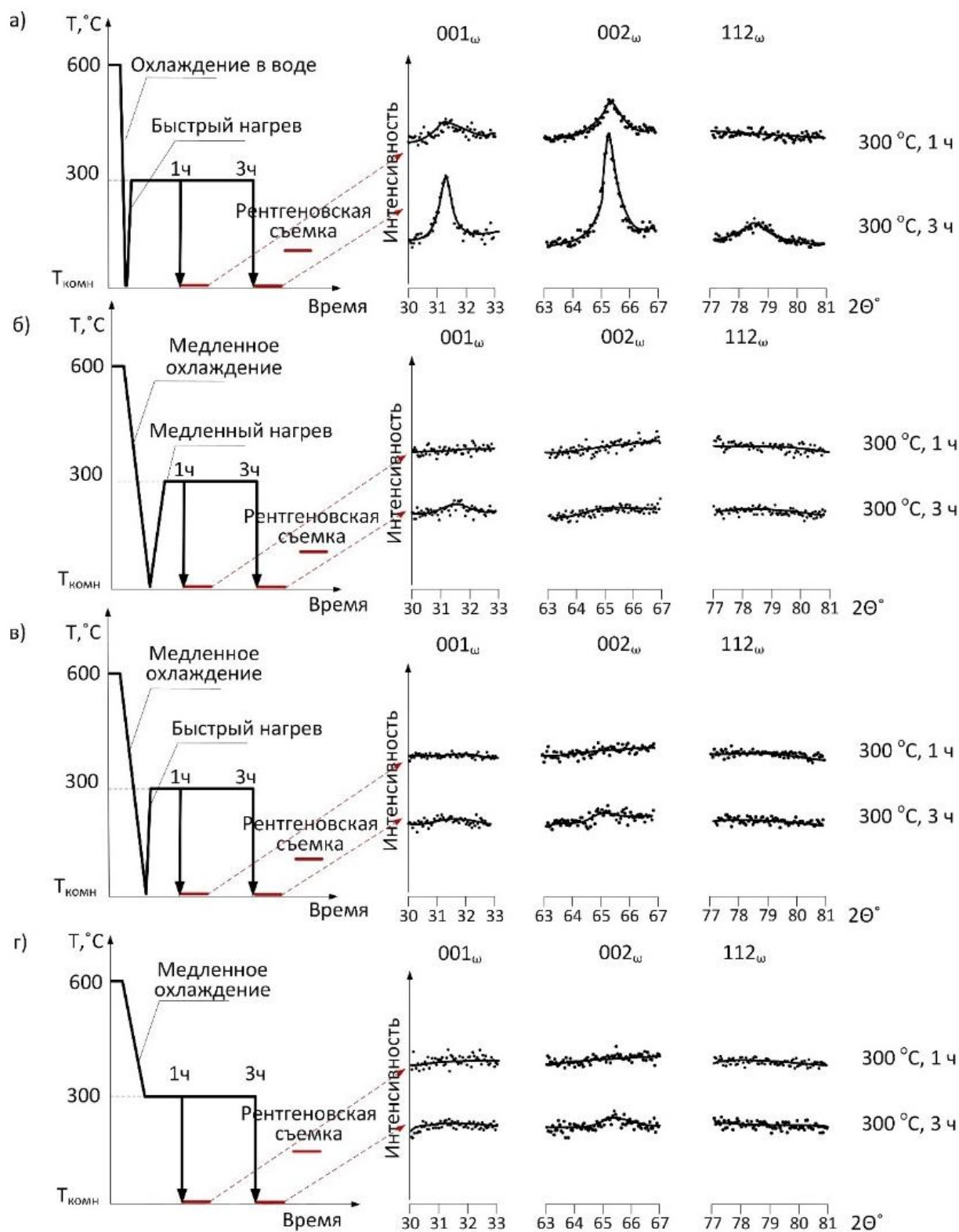


Рисунок 54 – Фрагменты рентгенограмм в окрестностях положения пиков  $\omega_{iso}$ -фазы после старения при 300 °С (1 и 3 часа). Схемы выхода на температуру старения: (а) быстрое охлаждение до  $T_{комн}$  с быстрым нагревом до  $T_{старения}$ ; (б) медленное охлаждение до  $T_{комн}$  с медленным нагревом со скоростью 2,5 °С/мин до  $T_{старения}$ ; (в) медленное охлаждение со скоростью 2,5 °С/мин до  $T_{комн}$  с быстрым нагревом до  $T_{старения}$ ; (г) медленное охлаждение со скоростью 2,5 °С/мин до  $T_{старения}$

Наиболее интенсивное образование  $\omega_{iso}$ -фазы соответствует схеме 1: быстрое охлаждение в воде до  $T_{комн}$  от температуры отжига 600 °С с последующим быстрым нагревом до температуры старения 300 °С (рисунок 54 а). Это связано с тем, что быстрое охлаждение создает большие «начальные» (закалочные) напряжения, которые способствуют образованию  $\omega_{iso}$ -фазы, а быстрый нагрев препятствует релаксации этих напряжений до достижения температуры старения. Формирование «начальных» (закалочных) напряжений связано прежде всего с анизотропией теплового расширения соседствующих зерен, микронапряжениями в области границ зерен, субграниц, индивидуальных дислокаций и др. Эти напряжения способствуют образованию  $\omega_{iso}$ -фазы, а быстрый нагрев препятствует релаксации этих напряжений до достижения температуры старения. В остальных же схемах происходит слабая генерация внутренних «начальных» напряжений при медленном охлаждении или их релаксация при медленном нагреве, что приводит к меньшему числу и эффективности предпочтительных мест образования  $\omega_{iso}$ -фазы при старении. Увеличение времени старения с 1 до 3 часов приводит к увеличению интенсивности рентгеновских линий  $\omega_{iso}$ -фазы почти в 3 раза. Все остальные использованные схемы термообработки не приводят к формированию отчетливо видимых пиков рентгеновских линий  $\omega_{iso}$ -фазы (рисунок 54 б, в, г) как после 1, так и после 3 часов старения, за возможным исключением небольшого увеличения интенсивности фона вблизи положения пика 002 $_{\omega}$ , после 3 часов старения. Это можно объяснить слабой генерацией внутренних «начальных» напряжений при медленном охлаждении или их релаксацией при медленном нагреве, что приводит к меньшему числу предпочтительных мест образования  $\omega_{iso}$ -фазы при старении.

Для изучения морфологии, размеров и количества выделившихся частиц  $\omega_{iso}$ -фазы в ходе старения после отжига при температурах 250, 300 и 375 °С в течение 3 часов, было проведено исследование с помощью просвечивающей электронной микроскопии. На рисунке 55 представлена серия электронограмм с выбранной площадки и темнопольных изображений, полученных в рефлексе  $\omega_{iso}$ -фазы, после старения при температурах 250 °С, 300 °С и 375 °С в течение 3 часов.

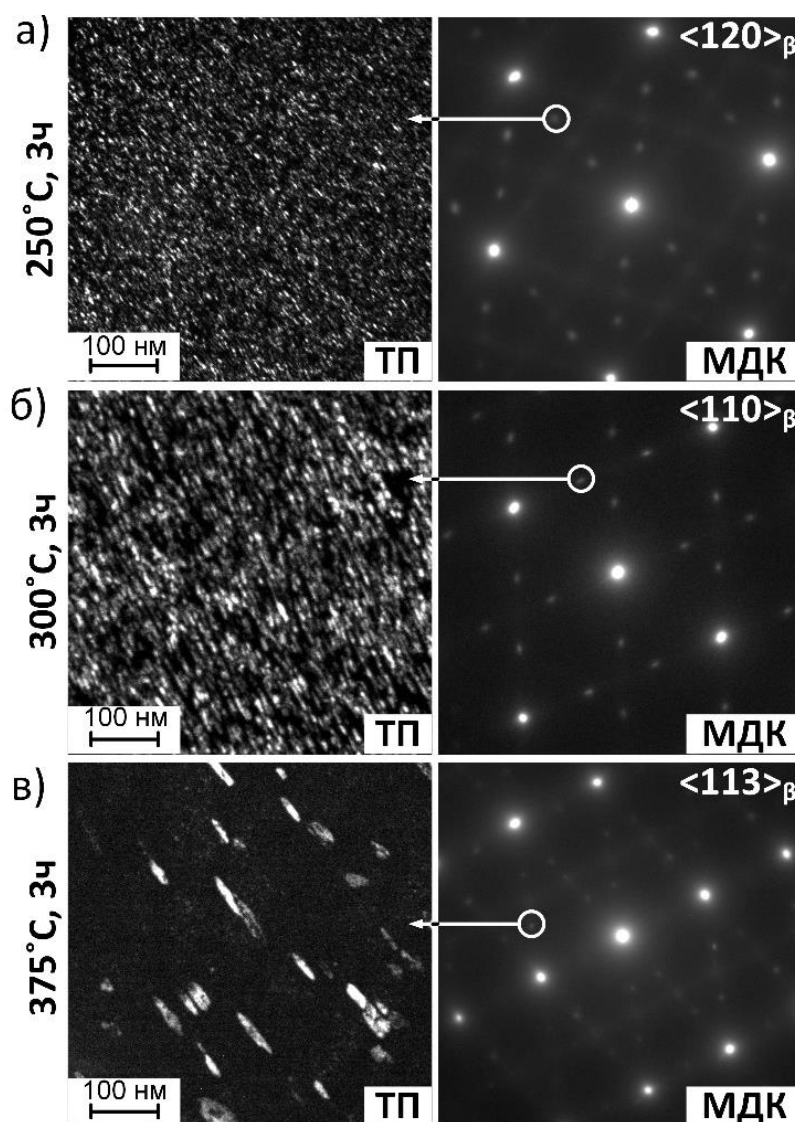


Рисунок 55 – Частицы  $\omega_{iso}$ -фазы в сплаве Ti-22Nb-6Zr после старения при (а) 250, (б) 300 и (в) 375 °С, 3 часа: ТП – изображения, полученные от рефлексов  $\omega_{iso}$ -фазы, обведенных на микродифракционных картинках (МДК)

Частицы  $\omega_{iso}$ -фазы, после старения при температурах 250, 300 и 375 °С имеют эллипсоидную форму. Соотношение ширины видимых проекций частиц к длине варьируется в диапазоне от  $\sim 1/3$  для старения при 250 °С, 3 часа до  $\sim 1/5$  для старения при 375 °С, 3 часа. Это соотношение косвенно указывает на то, что контролирующим механизмом образования  $\omega_{iso}$ -фазы в основном является сдвиг решетки, а не диффузионное перераспределение элементов, поскольку в противном случае частицы  $\omega_{iso}$ -фазы стремились бы при росте к округлой форме. С повышением температуры размер частиц увеличивается от  $3 \times 10$  нм для старения при 250 °С до  $7 \times 35$  нм для старения при 300 °С и  $20 \times 100$  нм при 375 °С.

Увеличение размеров частиц  $\omega_{iso}$ -фазы с ростом температуры старения является результатом облегчения процесса релаксации «вторичных» упругих микронапряжений,

вызванных образованием когерентных частиц  $\omega_{iso}$ -фазы. Параллельно с увеличением размера частиц, повышение температуры приводит к уменьшению количества частиц  $\omega_{iso}$ -фазы, сформированных в процессе старения, особенно в температурном интервале от 300 до 375 °С. Что в свою очередь, является результатом более интенсивной релаксации «исходных» концентраторов напряжений, и уменьшения количества предпочтительных мест для образования  $\omega_{iso}$ -фазы, а также постепенной потери когерентности решеток матрицы и выделений и увеличения вклада диффузионного механизма роста частиц при увеличении температуры старения.

Для детального исследования распределения химических элементов в области выделения частиц  $\omega_{iso}$ -фазы в полигонизованном состоянии сплава Ti-22Nb-6Zr после отжига в ходе старения было проведено исследование с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). По результатам исследования химического состава путем точечного сканирования строили графики распределения концентрации химических элементов в области выделения  $\omega_{iso}$ -фазы в полигонизованном состоянии сплава Ti-22Nb-6Zr в ходе старения после отжига при температуре 375 °С в течение 3 часов (рисунок 56).

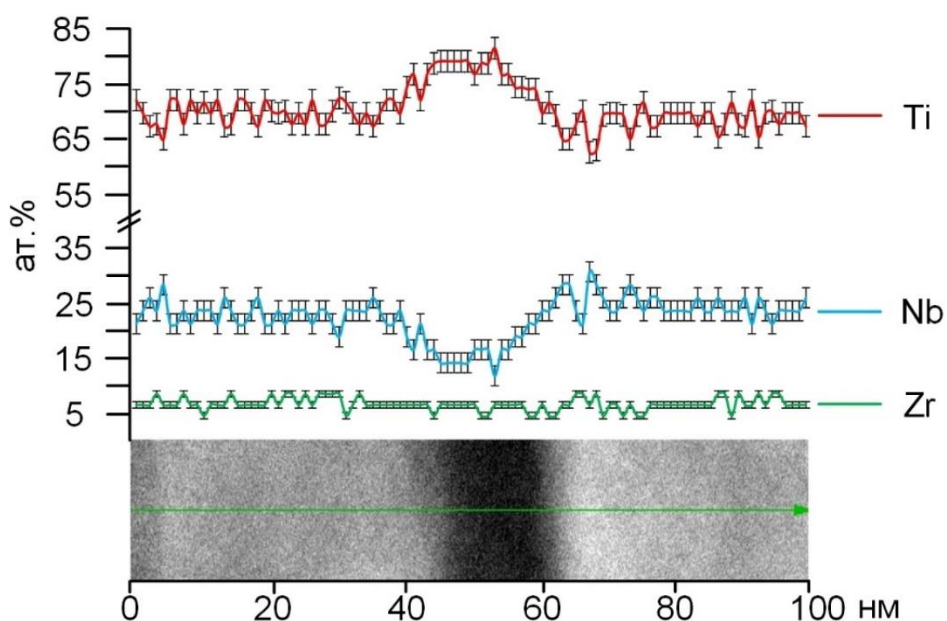


Рисунок 56 – Профили распределения химических элементов в области формирования частиц  $\omega_{iso}$ -фазы в полигонизованном состоянии сплава Ti-22Nb-6Zr после старения при 375 °С, 3 часа

На рисунке 56 видно, что после старения при 375 °С, 3 ч в области выделения частиц  $\omega_{iso}$ -фазы наблюдается повышение концентрации титана с 68-72 ат.% до

78-80 ат.% и понижение концентрации ниобия с 21-23 ат.% до 14-18 ат.%, При этом однозначного противоположного изменения химического состава в окрестностях частицы практически не наблюдается. Видны только области с большими перепадами концентраций ниобия и титана, но средним составом близким к составу матрицы. Изменение концентрации циркония не превышает погрешность метода определения. Кроме того, по профилям распределения химических элементов видно, что наблюдаемое перераспределение элементов носит локальный характер, его область не превышает двух размеров выделившихся частиц и не оказывает значительного влияния на остальную матрицу.

\*                      \*

\*

Таким образом, в результате исследования кинетики  $\beta \rightarrow \omega_{iso}$  превращения в области температур 250–375 °С экспериментально обнаружено, что  $\beta \rightarrow \omega_{iso}$  превращение в сплаве Ti-22Nb-6Zr имеет ярко выраженную С-образную кинетику с максимальной скоростью при 300 °С. При этом выделение и рост  $\omega_{iso}$ -фазы реализуются в основном по сдвиговому механизму и контролируются микронапряжениями, а диффузионное перераспределение элементов играет второстепенную роль.

В результате апробации различных схем выхода в температурный интервал старения сплава Ti-22Nb-6Zr, отличающихся скоростью нагрева и охлаждения и направлением выхода в температурный интервал старения («сверху» или «снизу»), установлены режимы нагрева и охлаждения для управления процессом формирования  $\omega_{iso}$ -фазы в сплаве Ti-22Nb-6Zr: быстрое охлаждение до комнатной температуры в воде и последующий быстрый нагрев в разогретой печи приводит к интенсивному старению сплава, тогда как остальные схемы выхода в температурный интервал старения приводят к значительному уменьшению скорости образования  $\omega_{iso}$ -фазы.

Поскольку, как было сказано в разделе 3, в работе Шапеева и др. [114] было теоретически предсказано элинварное поведение в чистом  $\beta$ -титане, связанное с межатомным взаимодействием, а в рамках настоящей работы экспериментально показано аналогичное элинварное поведение по такому механизму в  $\beta$ -сплаве с памятью формы Ti-22Nb-6Zr, было решено проверить возможность реализации элинварного поведения в других титановых  $\beta$ -сплавах.

В этой связи, для оценки потенциального элинварного поведения  $\beta$ -титановых сплавов, в температурном интервале  $T_{\text{комн}} \rightarrow 550^\circ\text{C} \rightarrow T_{\text{комн}}$  были проведены измерения температурных зависимостей квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ) на обратном крутильном маятнике с различными скоростями нагрева и охлаждения ( $2,5^\circ\text{C}/\text{мин}$  и  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) следующих сплавов: неупорядоченного метастабильного  $\beta$ -сплава Ti-15Nb-19Zr, неупорядоченных стабильных  $\beta$ -сплавов Ti-50Nb и Ti-30Mo, и упорядоченного В2-сплава Ti-50,0Ni (только  $2,5^\circ\text{C}/\text{мин}$ ). Резонансную частоту  $f_r$ , квадрат которой пропорционален модулю упругости при растяжении  $E$ , измеряли с шагом по температуре  $5^\circ\text{C}$  при нагреве со скоростью  $2,5^\circ\text{C}/\text{мин}$  и  $25^\circ\text{C}$  при нагреве со скоростью  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Все сплавы сравнения были изучены в рекристаллизованном структурном состоянии.

Результаты зависимости квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ) от температуры неупорядоченного титанового метастабильного  $\beta$ -сплава Ti-15Nb-19Zr с памятью формы и упорядоченного В2-сплава Ti-50,0Ni представлены на рисунке 57 и 58. Как видно из рисунка 57 а, неупорядоченный метастабильный  $\beta$ -сплав Ti-15Nb-19Zr с памятью формы в рекристаллизованном состоянии в отличие от сплава Ti-22Nb-6Zr не проявляет элинварного поведения в широкой температурной области, однако наблюдается постоянство значений квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ) в интервале нагрева-охлаждения от  $T_{\text{комн}}$  до  $180^\circ\text{C}$  ( $\Delta T = 150^\circ\text{C}$ ).

Вне этого интервала кривые температурной зависимости  $f_r^2$  при нагреве и охлаждении с различными скоростями демонстрируют ниспадающий тренд значений  $f_r^2$  в сторону высоких температур, что является типичным для большинства материалов. Кривая нагрева со скоростью около  $2,5^\circ\text{C}/\text{мин}$  демонстрирует ярко выраженный пик в температурной области  $300\text{--}400^\circ\text{C}$ , формирующийся за счет выделения  $\omega_{\text{iso}}$ -фазы. Быстрый нагрев со скоростью  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$  позволяет подавить формирование  $\omega_{\text{iso}}$ -фазы при нагреве и устранить соответствующий пик на кривой нагрева, как это происходит в сплаве Ti-22Nb-6Zr (рисунок 57 б).

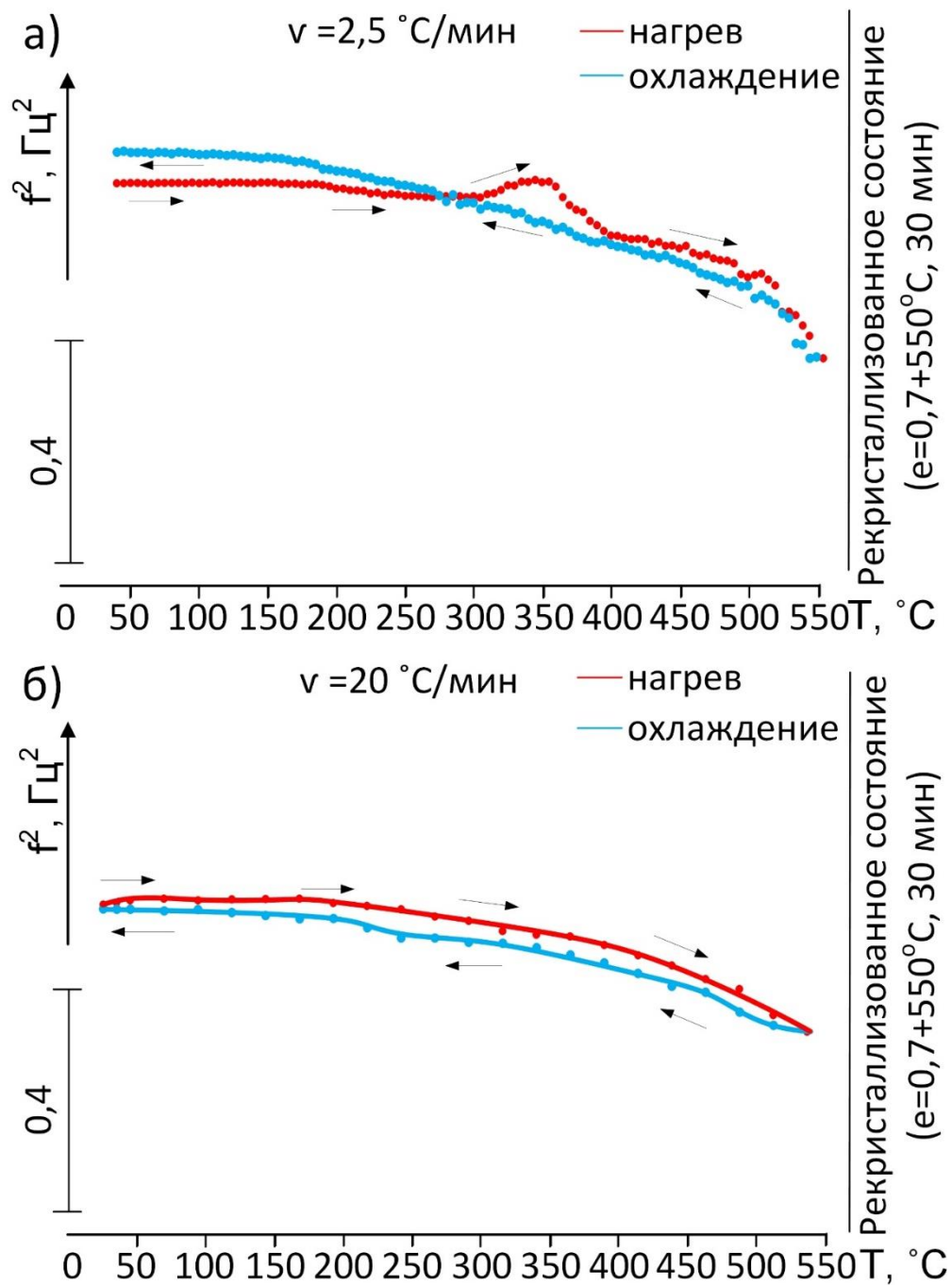


Рисунок 57 – Зависимость квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ) от температуры в интервале  $T_{\text{комн}} \rightarrow 550^\circ\text{C} \rightarrow T_{\text{комн}}$  неупорядоченного метастабильного  $\beta$ -сплава Ti-15Nb-19Zr (а, б) в рекристаллизованном структурном состоянии при нагреве и охлаждении со скоростью  $2,5^\circ\text{C}/\text{мин}$  (а) и  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$  (б)

Температурные коэффициенты квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ), измеренные при нагреве и охлаждении со средней скоростью  $2,5^\circ\text{C}/\text{мин}$  в температурном диапазоне от  $T_{\text{комн}}$  до  $180^\circ\text{C}$  и обратно ( $\Delta T = 150^\circ\text{C}$ ), составляют по абсолютной величине  $\alpha_{f_r^2} = 6,7 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$  (при нагреве) и  $7,4 \times 10^{-5}^\circ\text{C}^{-1}$  (при охлаждении). В температурном

диапазоне от  $T_{\text{комн}}$  до 200 °С и обратно ( $\Delta T=170$  °С) эти коэффициенты составляют  $4,9 \times 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  и  $11,1 \times 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ , соответственно.

Температурные коэффициенты квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ), измеренные при нагреве и охлаждении со средней скоростью 20 °С/мин в температурном диапазоне  $T_{\text{комн}}$  до 200 °С и обратно ( $\Delta T=175$  °С), составляют по абсолютной величине  $\alpha_{f_r^2} = 1,7 \times 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  (при нагреве) и  $7,9 \times 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  (при охлаждении).

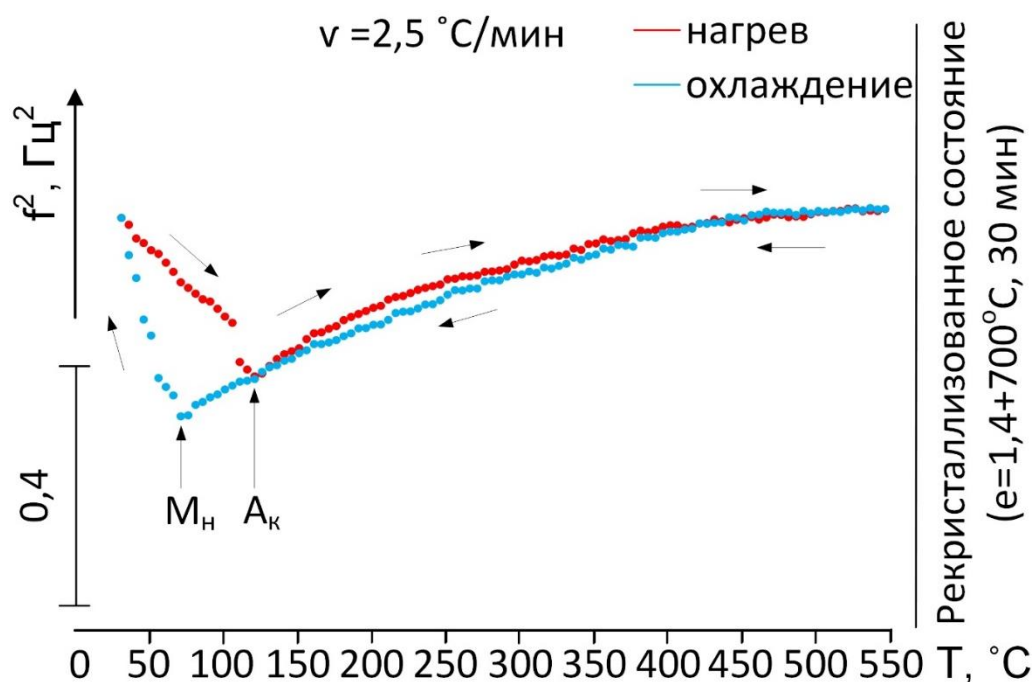


Рисунок 58 – Зависимость квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ) от температуры в интервале  $T_{\text{комн}} \rightarrow 550 \text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow T_{\text{комн}}$  упорядоченного В2-сплава Ti-50,0Ni в рекристаллизованном структурном состоянии при нагреве и охлаждении со скоростью 2,5 °С/мин

Как видно из рисунка 58, упорядоченный В2-сплав Ti-50,0Ni с памятью формы в рекристаллизованном структурном состоянии не проявляет элинварного поведения. На графике зависимости квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ) от температуры при нагреве и охлаждении со средней скоростью 2,5 °С/мин наблюдается обратимое термоупругое мартенситное превращение  $B2 \leftrightarrow B19'$ , за счет которого реализуются эффекты памяти формы и сверхупругости. Температура начала прямого мартенситного превращения  $M_H$  соответствует температуре 75 °С, а обратного  $A_K$  – 122 °С. Выше этих температур лежит протяженная область обратимого «предмартенситного размягчения» решетки В2-фазы. Полученные данные коррелируют с литературными источниками [38], что подтверждает корректность проводимых измерений.

Следующей группой сплавов для оценки потенциального элинварного поведения в температурном интервале  $T_{\text{комн}} \rightarrow 550^\circ\text{C} \rightarrow T_{\text{комн}}$  были стабильные  $\beta$ -титановые сплавы. Результаты исследования зависимости квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ) от температуры стабильных  $\beta$ -титановых сплавов Ti-50Nb и Ti-30Mo представлены на рисунке 59 и 60.

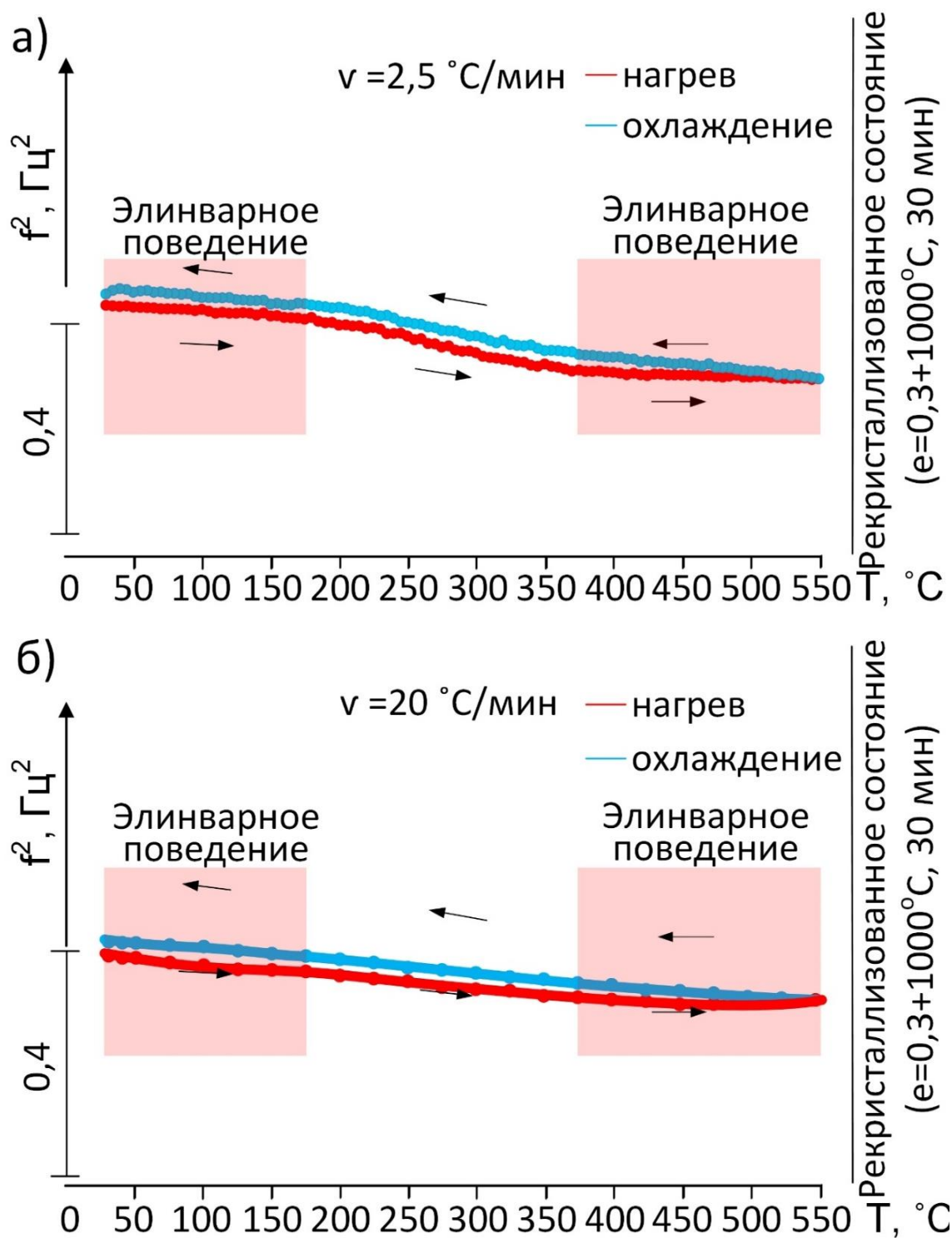


Рисунок 59 – Зависимость квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ) от температуры в интервале  $T_{\text{комн}} \rightarrow 550^\circ\text{C} \rightarrow T_{\text{комн}}$  стабильного  $\beta$ -сплава Ti-50Nb в рекристаллизованном структурном состоянии при нагреве и охлаждении со скоростью  $2,5^\circ\text{C}/\text{мин}$  (а) и  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$  (б)

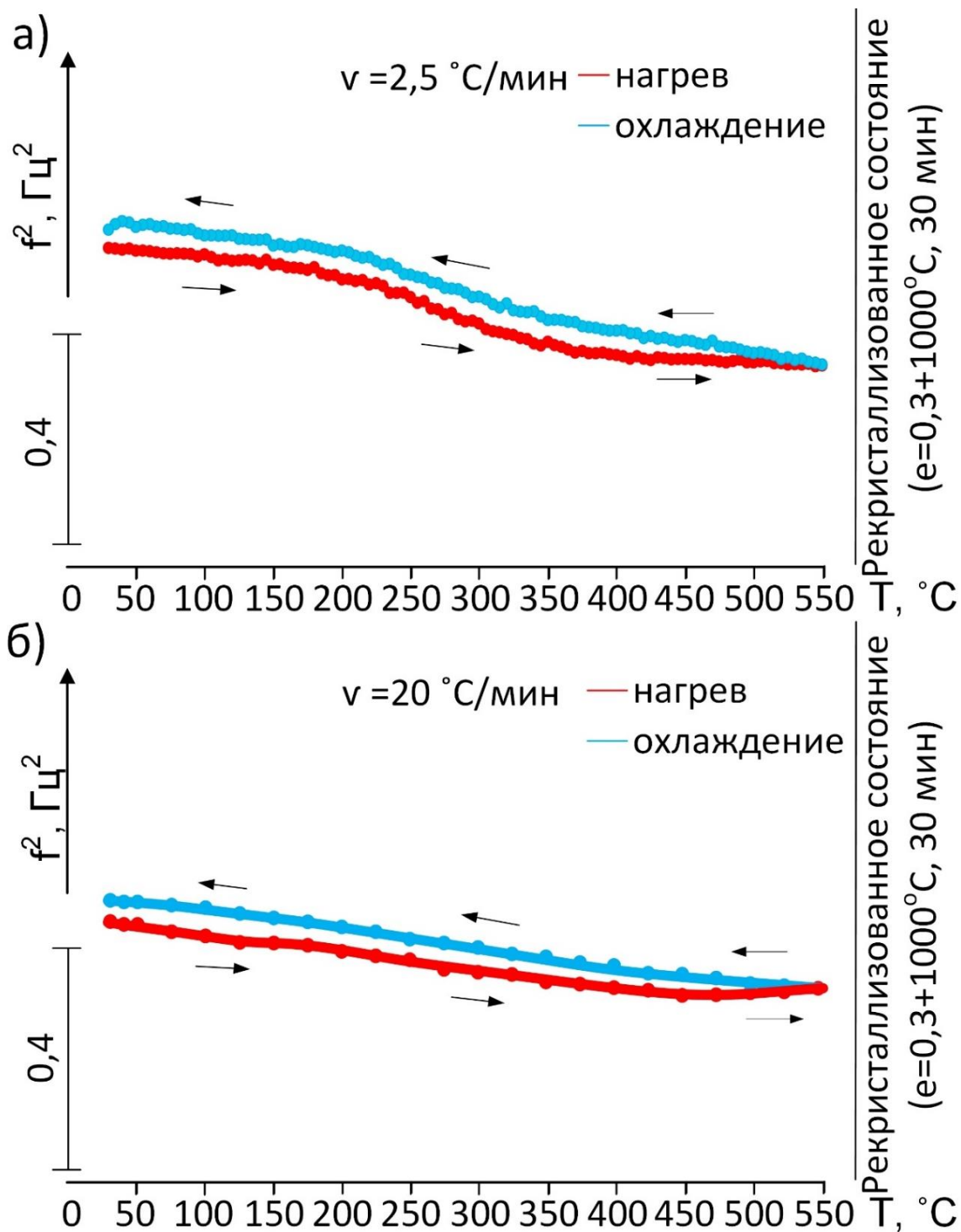


Рисунок 60 – Зависимость квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ) от температуры в интервале  $T_{\text{комн}} \rightarrow 550 \text{ } ^\circ\text{C} \rightarrow T_{\text{комн}}$  стабильного  $\beta$ -сплава Ti-30Mo в рекристаллизованном структурном состоянии при нагреве и охлаждении со скоростью  $2,5 \text{ } ^\circ\text{C/мин}$  (а) и  $20 \text{ } ^\circ\text{C/мин}$  (б)

Как видно на рисунке 59, в стабильном  $\beta$ -титановом сплаве Ti-50Nb в рекристаллизованном структурном состоянии кривые температурных зависимостей  $f_r^2$  имеют обратимый перегиб в интервале температур от  $175 \text{ } ^\circ\text{C}$  до  $375 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Вне этих

перегибов проявляется элинварный эффект в более узких температурных интервалах: 25–175 °C ( $\Delta T = 155$  °C) и 375–550 °C ( $\Delta T = 175$  °C) (рисунок 59).

Для стабильного  $\beta$ -сплава Ti-50Nb температурные коэффициенты квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ), измеренные при нагреве и охлаждении со средней скоростью 2,5 °C/мин в температурном диапазоне  $T_{\text{комн}}$  до 175 °C и обратно ( $\Delta T = 150$  °C), составляют по абсолютной величине  $\alpha_{f_r^2} = 3,8 \times 10^{-5}$  °C<sup>-1</sup> (при нагреве) и  $2,2 \times 10^{-5}$  °C<sup>-1</sup> (при охлаждении), а в температурном диапазоне от 375–550 °C и обратно ( $\Delta T = 175$  °C) эти коэффициенты составляют  $8,1 \times 10^{-5}$  °C<sup>-1</sup> и  $10,1 \times 10^{-5}$  °C<sup>-1</sup>, соответственно.

Температурные коэффициенты квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ), измеренные при нагреве и охлаждении со средней скоростью 20 °C/мин в температурном диапазоне  $T_{\text{комн}}$  до 175 °C и обратно ( $\Delta T = 150$  °C), составляют по абсолютной величине  $\alpha_{f_r^2} = 7,2 \times 10^{-5}$  °C<sup>-1</sup> (при нагреве) и  $7,1 \times 10^{-5}$  °C<sup>-1</sup> (при охлаждении), а в температурном диапазоне от 375–550 °C и обратно ( $\Delta T = 175$  °C) эти коэффициенты составляют  $1,5 \times 10^{-5}$  °C<sup>-1</sup> и  $4,1 \times 10^{-5}$  °C<sup>-1</sup>, соответственно.

Таким образом, значения температурного коэффициента квадрата резонансной частоты ( $\alpha_{f_r^2}$ ) в температурных интервалах элинварного поведения составляют  $\sim 10^{-5}$  °C<sup>-1</sup>. Тогда как между перегибами температурный коэффициент модуля упругости стремительно обратимо изменяется по абсолютной величине до  $\alpha_{f_r^2} = 10^{-3} \dots 10^{-4}$  °C<sup>-1</sup>. При этом увеличение скорости нагрева-охлаждения до 20 °C/мин не приводит к существенному изменению такого поведения.

Как видно на рисунке 60, в стабильном  $\beta$ -титановом сплаве Ti-30Mo в рекристаллизованном структурном состоянии кривые температурных зависимостей  $f_r^2$ , при нагреве и охлаждении со скоростью 2,5 и 20 °C/мин также имеют обратимый перегиб в интервале температур от 175 °C до 375 °C подобно сплаву Ti-50Nb. Однако элинварный эффект на участках вне перегиба (рисунок 60) не проявляется, поскольку температурные коэффициенты квадрата резонансной частоты ( $\alpha_{f_r^2}$ ) имеют порядок  $10^{-4}$ .

В таблице 5 приведены обобщенные рассчитанные из экспериментальных данных значения  $\alpha_{f_r^2}$  для  $\beta$ -титановых сплавов дополнительно изученных систем для выявления возможности реализации элинварного поведения.

Таблица 5 – Значения температурного коэффициента модуля упругости в  $\beta$ -сплавах других систем в области элинварного поведения по абсолютной величине

| Сплав, ат.%  | V, °C/мин | Нагрев                                                               |                                                             | Охлаждение                                                         |                                                              |
|--------------|-----------|----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
|              |           | Диапазон, °C                                                         | $\alpha_{fr}^2$ , 1/°C                                      | Диапазон, °C                                                       | $\alpha_{fr}^2$ , 1/°C                                       |
| Ti-15Nb-19Zr | 2,5       | T <sub>комн</sub> →180 °C<br>T <sub>комн</sub> →200 °C<br>200→550 °C | $\sim 6,7 \times 10^{-6}$<br>$\sim 4,9 \times 10^{-5}$<br>- | 180 °C→T <sub>комн</sub><br>200 °C→T <sub>комн</sub><br>550→200 °C | $\sim 7,4 \times 10^{-5}$<br>$\sim 11,1 \times 10^{-5}$<br>- |
|              | 20        | T <sub>комн</sub> →200 °C                                            | $\sim 1,7 \times 10^{-5}$                                   | 200 °C→T <sub>комн</sub>                                           | $\sim 7,9 \times 10^{-5}$                                    |
| Ti-50,0Ni    | 2,5       | T <sub>комн</sub> →550 °C                                            | -                                                           | T <sub>комн</sub> →550 °C                                          | -                                                            |
| Ti-50Nb      | 2,5       | 175→375 °C                                                           | -                                                           | 175→375 °C                                                         | -                                                            |
|              |           | T <sub>комн</sub> →175 °C                                            | $3,8 \times 10^{-5}$                                        | 175 °C→T <sub>комн</sub>                                           | $2,2 \times 10^{-5}$                                         |
|              |           | 375→550 °C                                                           | $8,1 \times 10^{-5}$                                        | 550→375 °C                                                         | $10,1 \times 10^{-5}$                                        |
|              | 20        | 175→375 °C<br>T <sub>комн</sub> →175 °C<br>375→550 °C                | -<br>$4,7 \times 10^{-5}$<br>$6,3 \times 10^{-5}$           | 175→370 °C<br>175 °C→T <sub>комн</sub><br>550→375 °C               | -<br>$7,7 \times 10^{-5}$<br>$7,2 \times 10^{-5}$            |
| Ti-30Mo      | 2,5       | T <sub>комн</sub> →550 °C                                            | -                                                           | T <sub>комн</sub> →550 °C                                          | -                                                            |
|              | 20        | T <sub>комн</sub> →550 °C                                            | -                                                           | T <sub>комн</sub> →550 °C                                          | -                                                            |

Таблица 5 демонстрирует, что элинварный эффект подобный наблюдаемому в основном сплаве Ti-22Nb-6Zr с памятью формы, наблюдается и в стабильном  $\beta$ -титановом сплаве Ti-50Nb, однако в двух более узких температурных интервалах 25–175 °C и 375–550 °C и обратно, а в стабильном  $\beta$ -титановом сплаве Ti-30Mo и упорядоченном В2-титановом сплаве Ti-50,0Ni элинварный эффект не обнаружен.

В метастабильном  $\beta$ -титановом сплаве Ti-15Nb-19Zr с памятью формы наблюдается элинварный эффект в температурном интервале 25–200 °C и обратно, однако данное поведение связано с предмартенситным размягчением решетки.

Для оценки фазового состава после измерений квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ) со средними скоростями нагрева и охлаждения 2,5 °C/мин и 20 °C/мин для сплавов Ti-15Nb-19Zr, Ti-50Nb и Ti-30Mo и 2,5 °C/мин для Ti-50,0Ni был проведен рентгенографический анализ при комнатной температуре (рисунок 61 и табл. 6).

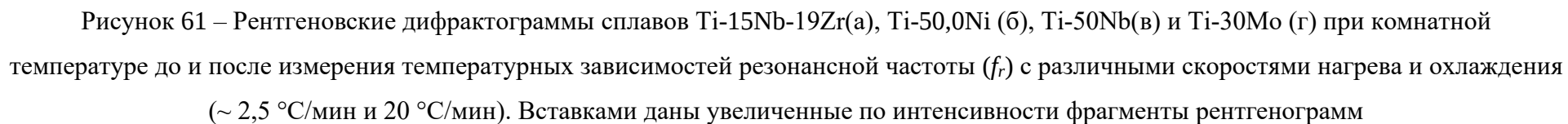


Таблица 6 – Фазовый состав  $\beta$ - и B2-сплавов при комнатной температуре до и после измерения температурных зависимостей резонансной частоты ( $f_r$ )

| Сплав, ат.%  | Фазовый состав при $T_{\text{комн}}$   |                 |                                       |                 |
|--------------|----------------------------------------|-----------------|---------------------------------------|-----------------|
|              | $V = 2,5 \text{ }^{\circ}\text{C/мин}$ |                 | $V = 20 \text{ }^{\circ}\text{C/мин}$ |                 |
|              | До теста                               | После теста     | До теста                              | После теста     |
| Ti-15Nb-19Zr | $\beta$                                | $\alpha, \beta$ | $\beta$                               | $\alpha, \beta$ |
| Ti-30Mo      | $\beta$                                | $\beta$         | $\beta$                               | $\beta$         |
| Ti-50Nb      | $\beta$                                | $\beta$         | $\beta$                               | $\beta$         |
| Ti-50,0Ni    | B19'                                   | B19'            | B19'                                  | B19'            |

На рисунке 61 а видно, что фазовый состав метастабильного титанового сплава Ti-15Nb-19Zr при комнатной температуре после нагрева и охлаждения со скоростями  $2,5 \text{ }^{\circ}\text{C/мин}$  и  $20 \text{ }^{\circ}\text{C/мин}$  представлен основной  $\beta$ -фазой и небольшим количеством  $\alpha$ -фазы. Увеличение скорости нагрева и охлаждения от  $2,5 \text{ }^{\circ}\text{C/мин}$  до  $20 \text{ }^{\circ}\text{C/мин}$  приводит к уменьшению интенсивности рентгеновских линий  $\alpha$ -фазы, что связано с меньшим временем для ее выделения.

Фазовый состав сплава Ti-50,0Ni при комнатной температуре до и после измерений квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ) со скоростью  $2,5 \text{ }^{\circ}\text{C/мин}$  представлен только мартенситной фазой B19' (рисунок 61 б).

Фазовый анализ стабильных  $\beta$ -титановых сплавов Ti-50Nb и Ti-30Mo при комнатной температуре показал наличие только линий {110}, {200}, {211}, {220}, {310}  $\beta$ -фазы (рисунок 61). Из этого следует, что фазовый состав матрицы остается неизменным до и после измерений квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ) в температурном интервале  $T_{\text{комн}} \rightarrow 550 \text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow T_{\text{комн}}$  при нагреве и охлаждении со скоростью  $2,5 \text{ }^{\circ}\text{C/мин}$  и  $20 \text{ }^{\circ}\text{C/мин}$ .

Для установления природы перегибов в интервале температур от  $175 \text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $375 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , в котором температурный коэффициент квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ) стремительно изменяется, образцы сплава Ti-50Nb и Ti-30Mo были исследованы с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии сплава Ti-50Nb и Ti-30Mo представлены на рисунке 62.

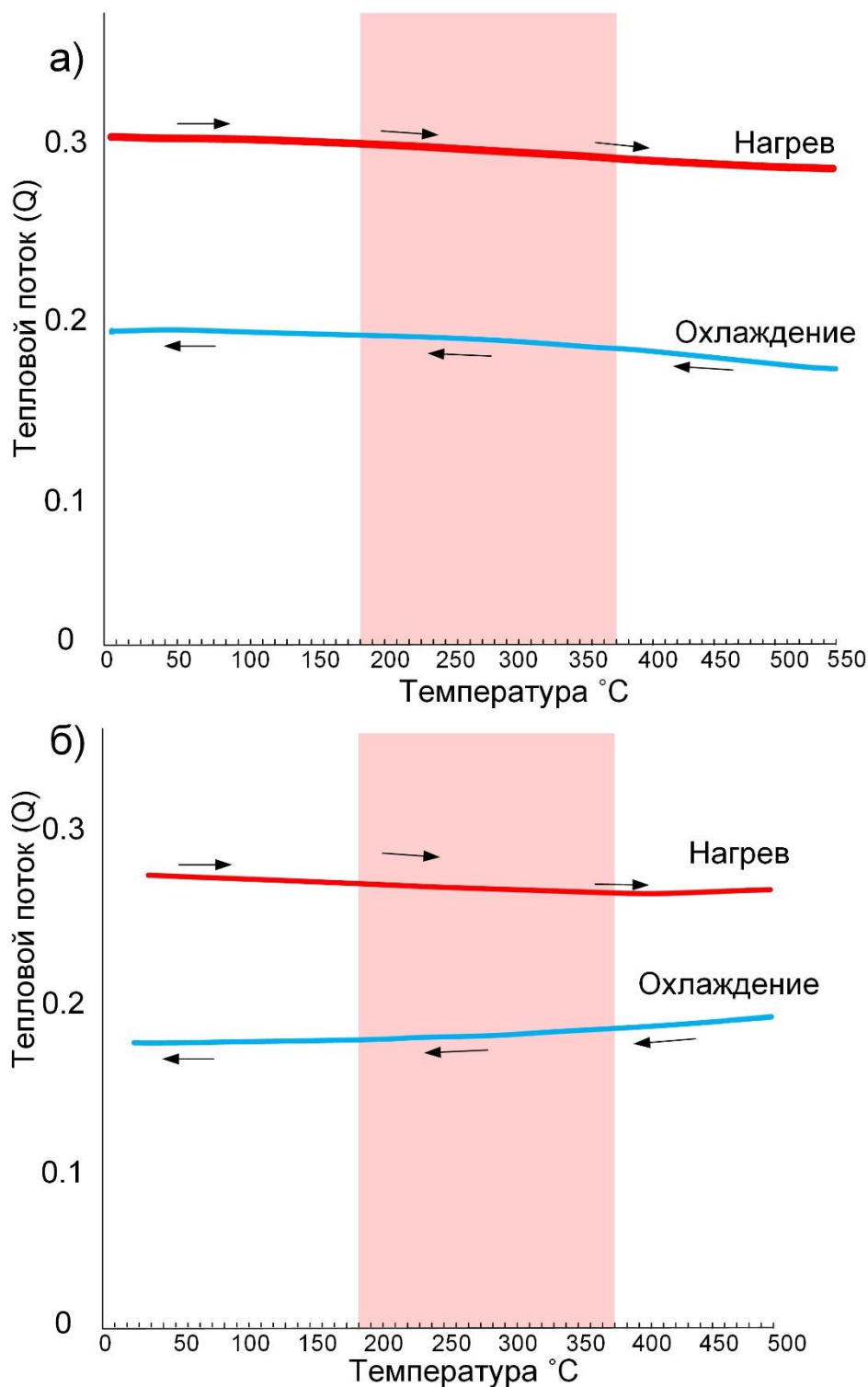


Рисунок 62 – Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) сплавов Ti-50Nb (а) и Ti-30Mo (б) со скоростью 10 °C/мин

Как видно из рисунка 62, частотный эффект в температурной области от 175 °C до 375 °C и обратно не сопровождается калориметрическим эффектом и поэтому не соответствует фазовым превращениям. Природа таких перегибов и области отсутствия эливарного поведения требует дополнительных исследований.

\*                      \*

\*

Исследования, представленные в данном разделе, показали, что элинварный эффект, по абсолютной величине подобный обнаруженному в сплаве Ti-22Nb-6Zr с памятью формы, наблюдается и в стабильном  $\beta$ -титановом сплаве Ti-50Nb, однако в двух узких температурных интервалах 25–175 °C и 375–550 °C, разделенных областью с резким обратимым изменением температурного коэффициента по абсолютной величине, природа которого нуждается в выяснении. Неупорядоченный метастабильный  $\beta$ -титановый сплав Ti-15Nb-19Zr (ат.%) с памятью формы проявляет элинварный эффект в температурном интервале 25–200 °C и обратно, а стабильный  $\beta$ -титановый сплав Ti-30Mo и упорядоченный B2-сплав Ti-50,0Ni (ат.%) с памятью формы не проявляют элинварного поведения.

## Выводы

1. Экспериментально установлено, что природа элинварного эффекта, обнаруженного в сплаве Ti-22Nb-6Zr (ат.%) с памятью формы при охлаждении в температурном интервале от 550 до 150 °C, не может быть объяснена одним из известных в литературе механизмов: магнитным взаимодействием, фазовыми превращениями, предмартенситными явлениями, высокой плотностью дислокаций и анизотропией температурных зависимостей упругих модулей в низкосимметричной кристаллической решетке. Предположено, что он является результатом межатомного взаимодействия в кристаллической решетке ОЦК  $\beta$ -фазы, что подкрепляется недавними теоретическими расчетами для чистого  $\beta$ -титана.
2. Определена минимальная критическая скорость нагрева для подавления выделения  $\omega_{iso}$ -фазы в сплаве Ti-22Nb-6Zr, составляющая 8–9 °C/мин. Обнаружение критической скорости подавления изотермической  $\omega$ -фазы позволило получить двухсторонний (при нагреве и охлаждении) элинварный эффект в сплаве Ti-22Nb-6Zr в температурном интервале от 150 до 550 °C.
3. Экспериментально установлено, что в сплаве Ti-22Nb-6Zr в полигонизованном и рекристаллизованном структурных состояниях  $\beta$ -фазы элинварный эффект является структурно-независимым и циклически стабильным. Так, после 10 циклов нагрева и охлаждения со скоростью выше критической сплав проявляет элинварное поведение в температурном интервале от 150 до 550 °C ( $\Delta T = 400$  °C) с температурным коэффициентом квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ), не превышающим по абсолютной величине  $10^{-5}$  °C<sup>-1</sup>.
4. Элинварный эффект, по абсолютной величине подобный обнаруженному в сплаве Ti-22Nb-6Zr с памятью формы наблюдается и в стабильном  $\beta$ -титановом сплаве Ti-50Nb, однако в двух более узких температурных интервалах 25–175 °C и 375–550 °C, разделенных областью с резким обратимым увеличением температурного коэффициента квадрата резонансной частоты  $f_r^2$  по абсолютной величине, природа которого нуждается в выяснении. При этом неупорядоченный титановый метастабильный  $\beta$ -сплав Ti-15Nb-19Zr (ат.%) с памятью формы проявляет двухсторонний элинварный эффект в температурном интервале 25–200 °C, природа которого связана с развитием предмартенситного размягчения решетки, а стабильный  $\beta$ -титановый сплав Ti-30Mo и упорядоченный B2-сплав Ti-50,0Ni (ат.%) с памятью формы не проявляют элинварного поведения.
5. В ходе механических испытаний в широком интервале температур экспериментально подтвержден элинварный эффект в сплаве Ti-22Nb-6Zr с памятью формы в полигонизованном и рекристаллизованном структурных состояниях  $\beta$ -фазы: в температурном диапазоне от 150 до 550 °C ( $\Delta T = 400$  °C) модуль Юнга ( $E$ ) остается

постоянным в пределах погрешности его измерения ( $E = 110 \pm 10$  ГПа). Кроме того, показано отсутствие инварного поведения в температурном интервале проявления элинварного эффекта: коэффициент линейного теплового расширения имеет нормальную величину около  $9 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ .

6 В результате апробации различных схем выхода в температурный интервал старения сплава Ti-22Nb-6Zr, отличающихся скоростью нагрева и охлаждения и направлением выхода в температурный интервал старения («сверху» или «снизу»), установлены режимы нагрева и охлаждения для управления процессом формирования  $\omega_{iso}$ -фазы в сплаве Ti-22Nb-6Zr: быстрое охлаждение до комнатной температуры в воде и последующий быстрый нагрев в разогретой печи приводит к интенсивному старению сплава, тогда как остальные схемы выхода в температурный интервал старения приводят к значительному уменьшению скорости образования изотермической  $\omega_{iso}$ -фазы.

7 Превращение  $\beta \rightarrow \omega_{iso}$  в сплаве Ti-22Nb-6Zr во время старения после нагрева от  $T_{комн}$  имеет выраженную С-образную кинетику с максимумом при 300 °С и резко замедляется при температурах старения ниже 250 и выше 375 °С. При этом ведущим механизмом превращения  $\beta \rightarrow \omega_{iso}$  в сплаве Ti-22Nb-6Zr является сдвиговой механизм, с контролируемым уровнем начальных напряжений, а локальное диффузионное перераспределение элементов в нанометровом масштабе играет второстепенную роль в пределах рассматриваемых условий старения. «Начальные» напряжения, формирующиеся до начала зарождения фазы, обеспечивают предпочтительные места для зарождения  $\omega_{iso}$ -фазы и контролируют ее количество в ходе роста.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- [1] Ультрамелкозернистые сплавы с памятью формы: учебное пособие / С.Д. Прокошкин, И.Ю. Хмелевская, Е.П. Рыклина В.Ю. Турилина, С.В. Добаткин, В.Г. Прокошкина. - Москва : ИД МИСиС, (2005) - 40 с.
- [2] W.M. Huang, Z. Ding, C.C. Wang, J. Wei, Y. Zhao and H. Purnawali. Shape memory materials, *Materials Today*. Vol. 13 (2010) pp. 54–61.
- [3] J.R. Davis, *Handbook of Materials for Medical Devices*, ASM International. (2003) p. 341.
- [4] M. Long, H.J. Rack. Titanium alloys in total joint replacement-a materials science perspective, *Biomaterials*. Vol. 19 (1998) 1621–1639.
- [5] M. Niinomi, Recent titanium R&D for biomedical applications in japan, *JOM*. Vol. 51 (1999) pp. 32–34.
- [6] D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen. *Titanium in Medicine: material science, surface science, engineering, biological responses and medical applications*. (2001).
- [7] S.D. Prokoshkin, V. Brailovski, S.M. Dubinskiy, Y. Zhukova, V. Sheremetyev, A.S. Konopatsky, K.E. Inaekyan. *Manufacturing, Structure Control, and Functional Testing of Ti–Nb-Based SMA for Medical Application, Shape Memory and Superelasticity*. Vol. 2 (2016) pp. 130–144.
- [8] M.A. Gepreel, M. Niinomi, M. Niinomi. Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. Vol. 20 (2013) pp. 407–415.
- [9] M.B. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. *Progress in Materials Science*. Vol. 54 (2009) pp. 397–425.
- [10] M. Niinomi, Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. Vol. 1 (2008) pp. 30–42.
- [11] S. Ozan, J. Lin, Y. Li, R. Ipek and C. Wen, Development of Ti–Nb–Zr alloys with high elastic admissible strain for temporary orthopedic devices, *Acta Biomaterialia*. Vol. 20 (2015) pp. 176–187.
- [12] A. Biesiekierski, J. Wang, M. Gepreel and C. Wen, A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys, *Acta Biomaterialia*. Vol. 8 5 (2012) pp. 1661–1669.
- [13] J. Fu, A. Yamamoto, H.Y. Kim, H. Hosoda and S.T. Miyazaki, Novel Ti-base superelastic alloys with large recovery strain and excellent biocompatibility, *Acta Biomaterialia*. Vol. 17 (2015) pp. 56–67.

- [14] M. Bönisch, M. Calin, T. Waitz, A. Panigrahi, M. Zehetbauer, A. Gebert, W. Skrotzki and J. Eckert, Thermal stability and phase transformations of martensitic Ti-Nb alloys, *Science and Technology of Advanced Materials*. Vol. 14 (2013) 1864661.
- [15] H.Y. Kim, J. Fu, H. Tobe, J.I. Kim and S.T. Miyazaki, Crystal Structure, Transformation Strain, and Superelastic Property of Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Ta Alloys, *Shape Memory and Superelasticity*. Vol. 1 (2015) pp. 107–116.
- [16] V. Brailovski, S.D. Prokoshkin, P. Terriault and F. Trochu, *Shape Memory Alloys: Fundamentals, Modeling and Applications*. (2003).
- [17] B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen and J.E. Lemons, *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*. (1996).
- [18] P. Sevilla, C. Aparicio, J.A. Planell and F.J. Gil, Comparison of the mechanical properties between tantalum and nickel-titanium foams implant materials for bone ingrowth applications, *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 439 (2007) pp. 67–73.
- [19] M.J. Favus and S. Christakos, Primer on the metabolic bone diseases and disorders of mineral metabolism, *Endocrinologist*. Vol. 4 (1994) pp. 148–149.
- [20] C.M. Agrawal, Reconstructing the human body using biomaterials, *JOM*. Vol. 50 (1998) 31–35.
- [21] V.I. Krasnykh, A.S. Zhdanova, T. V. Garanzha, Precision alloys with specified elasticity, *Steel in Translation*. Vol. 45 (2015) pp. 526–533.
- [22] Конструкционные титановые сплавы / С.Г. Глазунов, В.Н. Моисеев; - Москва: Металлургия, (1974) - 368 с.
- [23] C. Leyens and M. Peters, *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*, (2003) pp. 532.
- [24] P.J. Bania, Beta titanium alloys and their role in the titanium industry, *JOM*. Vol. 46 (1994) pp. 16–19.
- [25] J.D. Cotton, R.D. Briggs, R.R. Boyer, S. Tamirisakandala, P. Russo, N. Shchetnikov and J.C. Fanning, State of the Art in Beta Titanium Alloys for Airframe Applications, *JOM*. Vol. 67 (2015) pp. 1281–1303.
- [26] O. S. Kashapov, T.V. Pavlova and N. Nochovnaya, Study of the thermal stability of alloy VT41 after different heat treatment, *Metal Science and Heat Treatment*. Vol. 52 (2010) pp. 376–381.
- [27] G. Welsch, R. Boyer and E.W. Collings, *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*, ASM International. (1994).
- [28] R.R. Boyer and R.D. Briggs, The use of  $\beta$  titanium alloys in the aerospace industry,

Journal of Materials Engineering and Performance. Vol. 14 (2005) pp. 681–685.

[29] M. Niinomi, T. Hattori, K. Morikawa, T. Kasuga, A. Suzuki, H. Fukui and S. Niwa, Development of Low Rigidity  $\beta$ -type Titanium Alloy for Biomedical Applications, Materials Transactions. Vol. 43 (2002) pp. 2970–2977.

[30] V. Brailovski, S.D. Prokoshkin, K.E. Inaekyan, M.I. Petrzhik, M.R. Filonov, Y.A. Pustov, S.M. Dubinskiy, Y. Zhukova, A.V. Korotitskiy and V. Sheremetyev, Thermomechanical Treatment of Ti-Nb Solid Solution Based SMA, Materials Science Foundations. Vol. 81–82 (2015) pp. 342–405.

[31] T. Furuhashi, T. Makino, Y. Idei, H. Ishigaki, A. Takada and T. Maki, Morphology and crystallography of  $\alpha$  precipitates in  $\beta$  Ti–Mo binary alloys, Materials Transactions, JIM. Vol. 39 (1998) pp. 31–39.

[32] H.Y. Kim, Y. Ikehara, J. I. Kim, H. Hosoda and S.T. Miyazaki, Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti–Nb binary alloys, Acta Materialia. Vol. 54 (2006) pp. 2419–2429.

[33] S.M. Dubinskiy, A.V. Korotitskiy, S.D. Prokoshkin and V. Brailovski, In situ X-ray diffraction study of athermal and isothermal omega-phase crystal lattice in Ti-Nb-based shape memory alloys, Materials Letters. Vol. 168 (2016) pp. 155–157.

[34] A. Devaraj, R.E. Williams, S. Nag, R. Srinivasan, H.L. Fraser and R. Banerjee, Three-dimensional morphology and composition of omega precipitates in a binary titanium–molybdenum alloy, Scripta Materialia. Vol. 61 (2009) pp. 701–704.

[35] B.S. Hickman, Precipitation of the Omega Phase in Titanium-Vanadium Alloys, J. Inst. Met. Vol. 96 (1968) pp. 330–337.

[36] Y. Zhukova, M.I. Petrzhik and S.D. Prokoshkin, Estimation of the crystallographic strain limit during the reversible  $\beta \rightleftharpoons \alpha''$  martensitic transformation in titanium shape memory alloys, Russian Metallurgy (Metally). Vol. 11 (2010) pp. 1056–1062.

[37] V. Brailovski, S.D. Prokoshkin, K.E. Inaekyan and V. Demers, Functional properties of nanocrystalline, submicrocrystalline and polygonized Ti–Ni alloys processed by cold rolling and post-deformation annealing, Journal of Alloys and Compounds. Vol. 509 (2011) pp. 2066–2075.

[38] Сплавы никелида титана с памятью формы : монография / В.Г. Пушин, С.Д. Прокошкин, Р.З. Валиев и др. - Екатеринбург: Институт физики металлов УрО РАН, (2006) - 439 с.

[39] K.E. Inaekyan, V. Brailovski, S.D. Prokoshkin, V. Pushin, S.M. Dubinskiy and V. Sheremetyev, Comparative study of structure formation and mechanical behavior of age-hardened Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Ta shape memory alloys, Materials Characterization.

Vol. 103 (2015).

[40] H.Y. Kim, J.I. Kim, T. Inamura, H. Hosoda and S.T. Miyazaki, Effect of thermo-mechanical treatment on mechanical properties and shape memory behavior of Ti-(26-28) at.% Nb alloys, *Materials Science and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing*. Vol. 438–440 (2006) pp. 839–843.

[41] Q. Li, M. Niinomi, M. Nakai, Z. Cui, S. Zhu and X. Yang, Effect of Zr on super-elasticity and mechanical properties of Ti-24at% Nb-(0, 2, 4)at% Zr alloy subjected to aging treatment, *Materials Science and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing*. Vol. 536 (2012) pp. 197–206.

[42] J. Sun, Q. Yao, H. Xing and W.Y. Guo, Elastic properties of  $\beta$ ,  $\alpha''$  and  $\omega$  metastable phases in Ti–Nb alloy from first-principles. *Journal of Physics, Journal of Physics. Condensed Matter*. Vol. 19 (2007) pp. 245–252.

[43] S.M. Dubinskiy, S.D. Prokoshkin, V. Brailovski, K.E. Inaekyan, A.V. Korotitskiy, M.R. Filonov and M.I. Petrzhih, Structure formation during thermomechanical processing of Ti-Nb-(Zr, Ta) alloys and the manifestation of the shape-memory effect, *Physics of Metals and Metallography*. Vol. 112 (2011) pp. 503–516.

[44] S.D. Prokoshkin, V. Brailovski, A.V. Korotitskiy, K.E. Inaekyan, S.M. Dubinskiy, M.R. Filonov and M.I. Petrzhih, Formation of nanostructures in thermomechanically-treated Ti-Ni and Ti-Nb-(Zr, Ta) SMAs and their roles in martensite crystal lattice changes and mechanical behavior, *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 577 (2013) pp. 418–422.

[45] S.M. Dubinskiy, S.D. Prokoshkin, V. Brailovski, K.E. Inaekyan and A.V. Korotitskiy, In situ X-ray diffraction strain-controlled study of Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Ta shape memory alloys: Crystal lattice and transformation features, *Materials Characterization*. Vol. 88 (2014) pp. 127–142.

[46] Сплавы с памятью формы: биосовместимые безникелевые сплавы с памятью формы на основе титана: учебное пособие / С.М. Дубинский, Ю.С. Жукова, В.А. Шереметьев С.Д. Прокошкин, М.Р. Филонов, В.И. Браиловский, Ю.А. Пустов, А.С. Конопацкий, И.В. Смарыгина. - Москва : ИД МИСиС, (2019). - 46 с.

[47] D.H. Ping, Y. Mitarai, F.X. Yin, Microstructure and shape memory behavior of a Ti–30Nb–3Pd alloy, *Scripta Materialia*. Vol. 52 (2005) pp. 1287–1291.

[48] D.L. Moffat, D.C. Larbalestier, The competition between the  $\alpha$  and  $\omega$  phases in aged Ti-Nb alloys, *Metallurgical Transactions A*. Vol. 19 (1988) pp. 1687–1694.

[49] F. Langmayr, P. Fratzl, G. Vogl, W. Miekeley, Crossover from  $\omega$ -phase to  $\alpha$ -phase precipitation in bcc Ti-Mo, *Physical Review B*. Vol. 49 (1994) pp. 11759–11766.

- [50] V. Brailovski, S.D. Prokoshkin, K.E. Inaekyan, S.M. Dubinskiy, M. Gauthier, Mechanical Properties of Thermomechanically-Processed Metastable Beta Ti-Nb-Zr Alloys for Biomedical Applications, *Materials Science Forum*. Vol. 706-709 (2012) pp. 455–460.
- [51] S.M. Dubinskiy, G.N. Markova, E. Yudina, S.D. Prokoshkin, V. Brailovski, Elinvar effect in thermomechanically treated Ti-Nb-Zr alloy, *Invited Articles from ESOMAT 2018–European Symposium on Martensitic Transformations*. (2019) pp. 83–83.
- [52] C.E. Guillaume, The Anomaly of the Nickel-Steels, *Proceedings of the Physical Society of London*. Vol. 32 (1) (1919) pp. 374–404.
- [53] R.W. Cahn, An unusual nobel prize, *Notes and Records of the Royal Society*. Vol. 59 (2005) pp. 145–153.
- [54] NI-SPAN-C alloy 902 Data Sheet. Publication Number SMC-086, Special Metals Corporation. (2004) pp. 1–12.
- [55] Г. В. Шляхова, А. В. Бочкарева, В. М. Надежкин, Влияние термической обработки на структуру и механические свойства дисперсионно-твердеющего элинварного сплава, *Известия Высших Учебных Заведений. Физика*. Т. 64 (2021) С. 68–73.
- [56] G. Shlyakhova, A. Bochkareva, M. Nadezhkin, L. Zuev, Effect of heat treatment on structure and mechanical properties of age-hardening elinvar alloy, *Materials Science*. Vol. 2310 (2020) 020307.
- [57] Материаловедение: учебник для технологических и механических специальностей высших учебных заведений / В.П. Горбатенко, Т.В. Новоселова - Невинномысск, Ставропольский край: ЭльДирект. (2018). - 323 с.
- [58] С.Н. Кучма, С. Ю. Стародубов, Совершенствование технологии изготовления прутков малого сечения из элинваров, *Вестник Приамурского Государственного Университета им. Шолом-Алейхема*. Т. №1 (22) (2016) с. 42–48.
- [59] B. Harrison, The Influence of Some Solutes on Young's Modulus of Niobium, *Journal of The Less-Common Metals*. Vol. 12 (1967) p. 247.
- [60] Y. Yang, P. Castany, M. Cornen, F. Prima, S.J. Li, Y.L. Hao, T. Gloriant, Characterization of the martensitic transformation in the superelastic Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy by in situ synchrotron X-ray diffraction and dynamic mechanical analysis, *Acta Materialia*. Vol. 88 (2015) pp. 25–33.
- [61] H.Y. Kim, L. Wei, S. Kobayashi, M. Tahara and S.T. Miyazaki, Nanodomain structure and its effect on abnormal thermal expansion behavior of a Ti-23Nb-2Zr-0.7Ta-1.2O alloy, *Acta Materialia*. Vol. 61 (2013) pp. 4874–4886.
- [62] M.J. Lai, C.C. Tasan, J. Zhang, B. Grabowski, L.F. Huang and D. Raabe, Origin of

shear induced  $\beta$  to  $\omega$  transition in Ti–Nb-based alloys, *Acta Materialia*. Vol. 92 (2015) pp. 55–63.

[63] Z. Deng, K. Chu, Q. Li, Y. Onuki and Q. Sun, Elinvar property of cold-rolled NiTi alloy, *Scripta Materialia*. Vol. 187 (2020) pp. 197–201.

[64] T. Saito, T. Furuta, J.H. Hwang, S. Kuramoto, K. Nishino, N. Suzuki, R. Chen, A. Yamada, K. Ito, Y. Seno, T. Nonaka, H. Ikehata, N. Nagasako, C. Iwamoto, Y. Ikuhara and T. Sakuma. Multifunctional alloys obtained via a dislocation-free plastic deformation mechanism, *Science*. Vol. 300 (2003) pp. 464–467.

[65] Y.W. Song, M. Jin, S. Zuo, X. Jin, Elinvar effect in severely-deformed Ti-50.8(at%)Ni thin belt, *Materials Letters*. Vol. 252 (2019) pp. 96–99.

[66] F. Qin, F. Lu, Y. Chen, J. Yang, X. Zhao, Deformation induced Elinvar behavior in Fe-Ni Invar alloy, *Science Bulletin*. Vol. 63 (2018) pp. 1040–1042.

[67] A. Ahadi, R. Khaledialidusti, T. Kawasaki, S. Harjo, A. Barnoush, K. Tsuchiya, Neutron diffraction study of temperature-dependent elasticity of B19' NiTi-Elinvar effect and elastic softening, *Acta Materialia*. Vol. 173 (2019) pp. 281–291.

[68] A.P. Stebner, D.W. Brown, L. Brinson, Young's modulus evolution and texture-based elastic–inelastic strain partitioning during large uniaxial deformations of monoclinic nickel–titanium, *Acta Materialia*. Vol. 61 (2013) pp. 1944–1956.

[69] A.P. Stebner, X. Gao, D.W. Brown and L. Brinson, Neutron diffraction studies and multivariant simulations of shape memory alloys: Empirical texture development–mechanical response relations of martensitic nickel–titanium, *Acta Materialia*. Vol. 59 (2011) pp. 2841–2849.

[70] S. Qiu, B. Clausen, S.A. Padula, R.D. Noebe and R. Vaidyanathan, On elastic moduli and elastic anisotropy in polycrystalline martensitic NiTi, *Acta Materialia*. 59 (2011) pp. 5055–5066.

[71] M.F.-X. Wagner, W. Windl, Lattice stability, elastic constants and macroscopic moduli of NiTi martensites from first principles, *Acta Materialia*. Vol. 56 (2008) pp. 6232–6245.

[72] S. Qiu, V.B. Krishnan, S.A. Padula, R.D. Noebe, D.W. Brown, B. Clausen, R. Vaidyanathan, Measurement of the lattice plane strain and phase fraction evolution during heating and cooling in shape memory NiTi, *Applied Physics Letters*. Vol. 95 (2009) 141906.

[73] Материаловедение: Учеб. для студентов вузов. обучающихся по направлению подготовки и специальностям в области техники и технологии / Б.Н. Арзамасов, В.И. Макарова, Г.Г. Мухин и др. - Москва: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана. (2002) - 646 с.

[74] N.B. Pilling, A.M. Talbot, Age Hardening of Metals, *Am. Soc. Metals*. Vol. 231 (1940) pp. 231–261.

[75] V.A. Skudnov, S.V. Kharitonov, L.A. Oshurina, A.A. Khlybov and

R.A. Blyakevichus. Structure and phase transformations in an elinvar alloy after various regimes of heat treatment, *The Physics of Metals and Metallography*. Vol. 112 (2011) p. 283.

[76] K. Fukamichi, M. Kikuchi, S. Arakawa and T. Masumoto, Invar-type new ferromagnetic amorphous Fe-B alloys, *Solid State Communications*. Vol. 23 (1977) pp. 955–958.

[77] B.S. Berry, W.C. Pritchett, Magnetic Annealing and Directional Ordering of an Amorphous Ferromagnetic Alloy, *Phys. Rev. Lett.* Vol. 34 (1975) pp. 1022–1025.

[78] K.I. Arai, N.P. Tsuya, M. Yamada, T. Masumoto, Giant  $\Delta E$  effect and magnetomechanical coupling factor in amorphous Fe<sub>80</sub>P<sub>13</sub>C<sub>7</sub> ribbons, *IEEE Transactions on Magnetics*. Vol. 12 (1976) pp. 936–938.

[79] M. Kikuchi, K. Fukamichi, T. Masumoto, T. Jagielinski, K.I. Arai and N. Tsuya. Giant  $\Delta E$  effect and elinvar characteristics in amorphous FeB binary alloys, *Physica Status Solidi (A)*. Vol. 48 (1978) pp. 175–181.

[80] Y. Zhang, X. Tian, Z. Qin, H. Jiang, Temperature compensating Elinvar character in Fe–Mn–Si alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. Vol. 324 (2012) pp. 853–856.

[81] Y.W. Zhang, S.J. Li, E.G. Obbard, H. Wang, S.C. Wang, Y.L. Hao, R. Yang. Elastic properties of Ti–24Nb–4Zr–8Sn single crystals with bcc crystal structure, *Acta Materialia*. Vol. 59 (2011) pp. 3081–3090.

[82] S.G. Fedotov, P.K. Belousov, Elastic constants of titanium-niobium alloys, *Phys. Met. Metallogr.* Vol. 17 (5) (1964) pp. 732–736.

[83] V.V. Rusanenko, A.F. Edneral, O.N. Ledeneva, Elinvar and mechanical properties of martensitic-austenitic alloys, *Metal Science and Heat Treatment*. Vol. 38 (1996) pp. 306–310.

[84] J. Zhu, H. Wu, D. Wang, Y. Gao, H. Wang, Y.L. Hao, R. Yang, T.Y. Zhang, Y. Wang. Crystallographic analysis and phase field simulation of transformation plasticity in a multifunctional  $\beta$ -Ti alloy, *International Journal of Plasticity*. Vol. 89 (2017) pp. 110–129.

[85] E.W. Collings, *Applied superconductivity, metallurgy, and physics of titanium alloys: Fundamentals*. Vol. 1 (1986).

[86] T. Masumoto, S. Ohnuma, K. Sugawara, H. Kimura, New Type Fe-Mn Based Alloys with Super Elinvar and Invar Characteristics, *Materials Transactions*. Vol. 58 (2017) pp. 701–704.

[87] K. Sugawara, S. Ohnuma, T. Masumoto, Effect of Additive Elements on the Elinvar and Invar Characteristics of Fe–Mn Base Alloys, *Materials Transactions*. Vol. 59 (2018) pp. 897–902.

[88] L. Zhang, D. Wang, X. Ren, Y. Wang, A new mechanism for low and temperature-independent elastic modulus, *Scientific Reports*. Vol. 5 (2015) 11477.

[89] Y. Wang, J. Gao, H. Wu, S. Yang, X. Ding, D. Wang, X. Ren, Y. Wang, X. Song.

Strain glass transition in a multifunctional  $\beta$ -type Ti alloy, *Scientific Reports*. 4 (2014) 14304438.

[90] K. Zhang, K. Wang, Y. Fu, W. Xiao, J. Han, X. Zhao. Strain glass transition in a metastable  $\beta$  Ti-Nb-O alloy with high oxygen content, *Scripta Materialia*. Vol. 214 (2022) 114661.

[91] J. Cui, X. Ren, Elinvar effect in Co-doped TiNi strain glass alloys, *Applied Physics Letters*. Vol. 105 (2014) 061904.

[92] J.B. Haskins, J.W. Lawson, Finite Temperature Properties of NiTi from First Principles Simulations: Structure, Mechanics, and Thermodynamics., *Journal of Applied Physics*. Vol. 121 (2017) p. 20.

[93] V. Sheremetyev, A. Churakova, M. Derkach, D. Gunderov, G.I. Raab, S.D. Prokoshkin. Effect of ECAP and annealing on structure and mechanical properties of metastable beta Ti-18Zr-15Nb (at.%) alloy, *Materials Letters*. Vol. 305 (2021) 130760.

[94] A. Kudryashova, V. Sheremetyev, K. Lukashevich, V.V Cheverikin, K.E. Inaekyan, S. Galkin, S.D. Prokoshkin, V. Brailovski. Effect of a combined thermomechanical treatment on the microstructure, texture and superelastic properties of Ti-18Zr-14Nb alloy for orthopedic implants, *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 843 (2020) 156066.

[95] X. Wang, M. Speirs, S. Kustov, B. Vrancken, X. Li, J.P. Kruth J.V. Humbeeck. Selective laser melting produced layer-structured NiTi shape memory alloys with high damping properties and Elinvar effect, *Scripta Materialia*. Vol. 146 (2018) pp. 246–250.

[96] J.L. Murray, *Phase diagrams of binary titanium alloys*, ASM International. (1987) pp. 340–345.

[97] K. Otsuka, X. Ren, *Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys*, *Progress in Materials Science*. Vol. 50 (2005) pp. 511–678.

[98] T.V. Philip, P.A. Beck, CsCl-type ordered structures in binary alloys of transition elements, *JOM*. Vol. 9 (1957) pp. 1269–1271.

[99] В.И. Зельдович, И.В. Хомская, Н.Ю. Фролова, О зарождении R-мартенсита в никелиде титана, *ФММ*. Т. 92 (2001) с. 71–76.

[100] H. Tobushi, K. Kimura, T. Sawada, T. Hattori and P. Lin, Recovery stress associated with R-phase transformation in TiNi shape memory alloy: properties under constant residual strain, *JSME International Journal. Ser. A, Mechanics and Material Engineering*. Vol. 37 (1994) pp. 138–142.

[101] А.В. Коротицкий, Концентрационные, температурные и деформационные зависимости параметров решетки Мартенсита в бинарных сплавах Ti-Ni: Дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 : Москва. (2004) 119 с.

[102] J. Marquez, T. Slater, F. Sczerzenie, Determining the transformation temperatures of

niti alloys using differential scanning calorimetry, in: Proceedings 2nd International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies (SMST). (1997).

[103] Y. Zhou, J. Zhang, G. Fan, X. Ding, J. Sun, X. Ren and K. Otsuka, Origin of 2-stage R-phase transformation in low-temperature aged Ni-rich Ti–Ni alloys, *Acta Materialia*. Vol. 53 (2005) pp. 5365–5377.

[104] E.J. Silva, Calorimetric analysis of the two way memory effect in a NiTi alloy- Experiments and calculations, *Scripta Materialia*. Vol. 40 (1999) pp. 1123–1129.

[105] Л. А. Ошурина, А.Н. Дурыничев, Анализ структуры элинварного сплава 21НМКТ после термоциклической обработки, *Форум Молодых Ученых*. Т. 1-2(29) (2019) с. 1166–1174.

[106] В.П. Кузнецов, А.А. Жигалко, Г.А. Игнатьев, Способ изготовления предварительно напряженных винтовых пружин из дисперсионно-твердеющих элинварных сплавов, В21F 35/00, 1986.

[107] В.Н. Моисеев, Бета-титановые сплавы и перспективы их развития, *Металловедение и Термическая Обработка Металлов*. Т. 12 (1998).

[108] G.V. Martins, C.R. Silva, C. A. Nunes, V. J. Trava-Airoldi et al., Beta Ti-45Nb and Ti-50Nb Alloys Produced by Powder Metallurgy for Aerospace Application, *Materials Science Forum*. Vol. 660–661 (2010) pp. 405–409.

[109] S.D. Prokoshkin, V. Brailovski, S. Turenne, I.Y. Khmelevskaya A.V. Korotitskii and I.B. Trubitsyna, On the Lattice Parameters of the B19' Martensite in Binary Ti-Ni Shape-Memory Alloys, *Physics of Metals and Metallography*. Vol. 96 (2003) pp. 55–64.

[110] S.D. Prokoshkin, A.V. Korotitskiy, V. Brailovski, S. Turenne I.Y. Khmelevskaya and I.B. Trubitsyna, On the lattice parameters of phases in binary Ti-Ni shape memory alloys, *Acta Materialia*. Vol. 52 (2004) pp. 4479–4492.

[111] V.N. Moiseev, Beta-Titanium Alloys and Prospects, *Metal Science and Heat Treatment*. Vol. 40 (1998) pp. 482–485.

[112] V. Sheremetyev, V. Brailovski, S.D. Prokoshkin, K.E. Inaekyan and S.M. Dubinskiy, Functional fatigue behavior of superelastic beta Ti-22Nb-6Zr(at%) alloy for load-bearing biomedical applications, *Materials Science and Engineering. C, Materials for biological applications*. Vol. 58 (2016) pp. 935–944.

[113] N. Resnina, V. Rubanik, Shape memory alloys: properties, technologies, opportunities, *Trans Tech Publications Pfaffikon*. Vol. 81–82 (2015) p. 640.

[114] A.V. Shapeev, E.V. Podryabinkin, K. Gubaev, F. Tasnádi and I.A. Abrikosov, Elinvar effect in  $\beta$ -Ti simulated by on-the-fly trained moment tensor potential, *New Journal of*

Physics. Vol. 22 (2020) 113005.

[115] J. Šmilauerová, P. Hrcuba, J. Pospíšil, Z. Matěj, V. Holý, Growth of  $\omega$  inclusions in Ti alloys: An X-ray diffraction study, *Acta Materialia*. Vol. 61 (2013) pp. 6635–6645.

[116] K. Wang, D. Wu, D. Wang, Z. Deng, Y. Tian, L. Zhang and L. Liu, Influence of cooling rate on  $\omega$  phase precipitation and deformation mechanism of a novel metastable  $\beta$  titanium alloy, *Materials Science and Engineering A*. Vol. 829 (2022) 142151.

[117] B.S. Hickman, The formation of omega phase in titanium and zirconium alloys: A review, *Journal of Materials Science*. Vol. 4 (1969) pp. 554–563.