

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

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

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель: кандидат технических наук, Дубинский Сергей Михайлович

Москва - 2022

## Общая характеристика работы

### Актуальность работы

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, самим 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 C-образную кинетику с максимальной скоростью при 300 °C. 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 ( $\Delta T = 400$  °C).

2. Определена минимальная критическая скорость нагрева ( $\sim 8-9$  °C/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.

#### Личный вклад автора

Основные результаты, изложенные в работе, получены лично автором. Автор принимал непосредственное участие в постановке задач, проведении экспериментальных исследований, обработке, описании и анализе результатов, формулировке положений и выводов, а также в написании статей.

#### Апробация работы

Основные результаты работы были представлены и обсуждены на следующих научных конференциях:

1. IV Международная конференция «Сплавы с памятью формы» (СПФ 2021), 13–17 сентября 2021, г. Москва, Россия.
2. 16 th International Conference on Martensitic Transformation (ICOMAT 2022), 13–18 марта, 2022, г. Чеджу, Южная Корея.
3. LXIV Международная конференция «Актуальные проблемы прочности», 4–8 апреля 2022, г. Екатеринбург, Россия.

Результаты работы вошли в отчеты по научно-исследовательскому проекту: РНФ «Исследование особенностей функционального термомеханического поведения новых сплавов системы Ti-Zr-Nb с эффектами памяти формы и сверхупругости в зависимости от их состава и структурного состояния» № 21–73–10167 (2021 – 2024гг).

#### Получены следующие награды:

Диплом за лучший доклад в рамках IV Международной конференции «Сплавы с памятью формы», Москва, НИТУ «МИСиС», 13–17 сентября 2021.

Основное содержание исследования отображено в 3 печатных работах, из них 3 в изданиях, рекомендованных ВАК, и в базах данных Scopus.

#### Структура и объем работы:

Диссертация изложена на 112 страницах машинописного текста, состоит из введения, 6 глав, 7 выводов. Работа включает 62 рисунка, 6 таблиц, библиографический список, состоящий из 117 наименований.

## Основное содержание работы

### Глава 1. Аналитический обзор литературы

В аналитическом обзоре рассмотрены известные механизмы реализации элинварного поведения. Рассмотрены классические фазовые превращения в титановых сплавах с памятью формы, определяющие их свойства и влияние термомеханической обработки на свойства сплавов с памятью формы. В качестве основного материала для исследования выбран сплав Ti-22Nb-6Zr (ат.%) с памятью формы, на котором впервые был обнаружен нетипичный элинварный эффект при охлаждении, в двух структурных состояниях (полигонизованном и рекристаллизованном) для оценки влияния структурной зависимости элинварного поведения.

На основе анализа литературных источников были определены основные цели и задачи работы, выбраны сплавы сравнения: сплавы с памятью формы Ti-15Nb-19Zr и Ti-50,0Ni (ат.%), и стабильные  $\beta$ -титановые сплавы Ti-50Nb и Ti-30Mo (ат.%). Все сплавы сравнения исследовали в рекристаллизованном состоянии.

### Глава 2. Материалы и методики исследования

В работе были выплавлены слитки сплавов Ti-22Nb-6Zr, Ti-15Nb-19Zr, Ti-50Nb, Ti-30Mo, Ti-50,0Ni (ат.%), химический состав которых представлен в таблице 1. Для получения слитка сплава Ti-22Nb-6Zr (ат.%) 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 *Flowsolve 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 радиально-сдвиговой прокатки от 100 мм до 20 мм. Все слитки имели низкое содержание примесей (O < 0,05, C < 0,01, N < 0,01, H < 0,01 масс.%).

Таблица 1 – 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 – 1100 °С, 30 мин; для сплава Ti-15Nb-19Zr – 900 °С, 30 мин; для сплава Ti-50,0Ni – 850 °С, 30 мин; для сплава Ti-50Nb – 900 °С, 30 мин; для сплава Ti-30Mo – 1100 °С, 30 мин. Слитки 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 2. После прокатки образцы сплавов были подвергнуты последеформационному отжигу (ПДО) в защитной среде аргона по режимам, указанным в таблице 2. 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 2 – Термомеханическая обработка исследуемых сплавов

Сплав (ат. %)	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.

В работе использовали нижеприведенные методы исследования и испытания материалов:

- Определение температурной зависимости квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ) на обратном крутильном маятнике *PKM-ТПИ* в температурном интервале  $T_{\text{комн}} \rightarrow 550$  °С  $\rightarrow T_{\text{комн}}$  в ходе 1-10 циклов для сплавов различных систем. Нагрев и охлаждение были проведены со средней скоростью от 2,5 °С/мин до 20 °С/мин.
- Определение удельной намагниченности ( $\sigma$ ) в зависимости от напряженности внешнего магнитного поля ( $H_{\text{ext}}$ ) для оценки типа магнитного поведения на вибрационном магнитометре *ВСМ 250* с вибрирующим образцом.
- Исследование фазовых превращений в сплавах Ti-50Nb и Ti-30Mo с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре *Mettler Toledo 822 E*, с контролируемыми скоростями нагрева и охлаждения  $\sim 10$  °С/мин.
- Рентгеноструктурное исследование проводили при комнатной температуре для определения фазового состояния на дифрактометре *ДРОН-4*. Съемки осуществляли в фильтрованном *CuK $\alpha$* -излучении.
- Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) для анализа морфологии и объемной доли формирующихся частиц  $\omega_{\text{iso}}$ -фазы в сплаве Ti-22Nb-6Zr на микроскопе *JEOL JEM 2100* при ускоряющем напряжении 200 кВ и увеличениях до  $\times 100000$ .
- Сканирующая просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) для детального исследования распределения химических элементов в области выделения частиц  $\omega_{\text{iso}}$ -фазы на микроскопе *FEI Technai Osiris* с системой *SuperX EDX* на 200 кВ.
- Определение модуля упругости, коэффициентов теплового расширения и Пуассона на деформационном dilatометре *DIL 805 A/D* были проведены под нагрузкой до 100 МПа. Нагрев и охлаждение между измерениями проводили со скоростью 10 °С/мин.
- Твердость после старения при температурах 250–375 °С с шагом 25 °С на твердомере *Micromet 5101 (Buehler)* системы Виккерс с цифровой камерой *Mitron MTV-62WIP* при нагрузке 200 г, времени приложения нагрузки 10 с и увеличении  $\times 500$ .
- Период решетки  $\beta$ -фазы рассчитывали по положению её пяти рентгеновских линий {110}, {200}, {211}, {220}, {310} с использованием экстраполяционной функции Нельсона-Райли. После экстраполяции линий проводили корректировку положений линий  $\omega$ -фазы. Параметры решетки  $\omega$ -фазы рассчитывали методом наименьших квадратов по четырем и более рентгеновским линиям.

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

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 °С/мин и амплитудой деформации  $\gamma \sim 3 \times 10^{-5}$  в температурном

интервале от -130 до 550 °С и обратно (-130 °С → 550 °С → -130 °С). Резонансную частоту  $f_r$ , квадрат которой пропорционален модулю упругости при растяжении  $E$  (модулю Юнга), измеряли с шагом по температуре 5 °С. Рисунок 1 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 °С 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 °С независимо от исходного структурного состояния. Кривые нагрева демонстрируют ярко выраженные пики при температуре около 375 °С, в то время как кривые охлаждения остаются почти горизонтальными в интервале 550–150 °С с очень небольшим наклоном в сторону больших значений  $f_r^2$  при охлаждении.

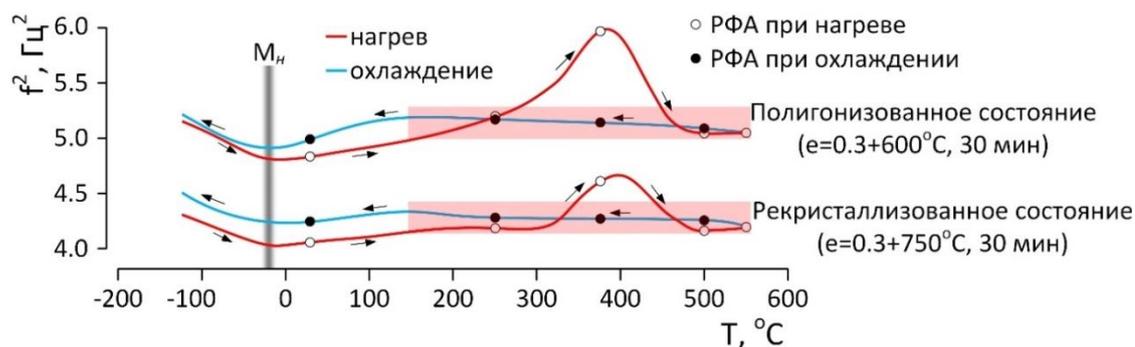


Рисунок 1 – Зависимость квадрата резонансной частоты от температуры в температурном интервале -130 °С → 550 °С → -130 °С для сплава Ti-22Nb-6Zr

Температурные коэффициенты квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ), измеренные при охлаждении в температурном диапазоне от 550 до 150 °С ( $\Delta T = 400$  °С), составляют  $\alpha_{f_r^2} = -6,5 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  для исходно полигонизованного сплава и  $-8,1 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  для исходно рекристаллизованного сплава. В температурном диапазоне от 500 до 200 °С ( $\Delta T = 300$  °С) 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 °С ( $\Delta T = 200$  °С) 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  $\alpha_{f_r^2}$  является нормальным, само абсолютное значение  $\alpha_{f_r^2}$  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 °С, где значения  $\alpha_{f_r^2}$  составляют  $0,6 \dots 4,0 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , и примерно на порядок меньше, чем в классическом  $\beta$ -титановом сплаве *B-120VCA* в температурном интервале от 400 до 20 °С, где значение  $\alpha_{f_r^2}$  составляет  $-52,6 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . Фазовый состав при комнатной температуре образцов сплава Ti-22Nb-6Zr двух структурных состояний после испытаний на обратном крутильном маятнике с нагревом и охлаждением со скоростью 2,5 °С/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:  $a_\beta = 3,304 \pm 0,002 \text{ \AA}$ .

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 °С. Для определения природы обнаруженного элинварного поведения использовали метод «от противного», анализируя возможность действия всех известных на сегодняшний день механизмов элинварного поведения.

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 (рис. 2).

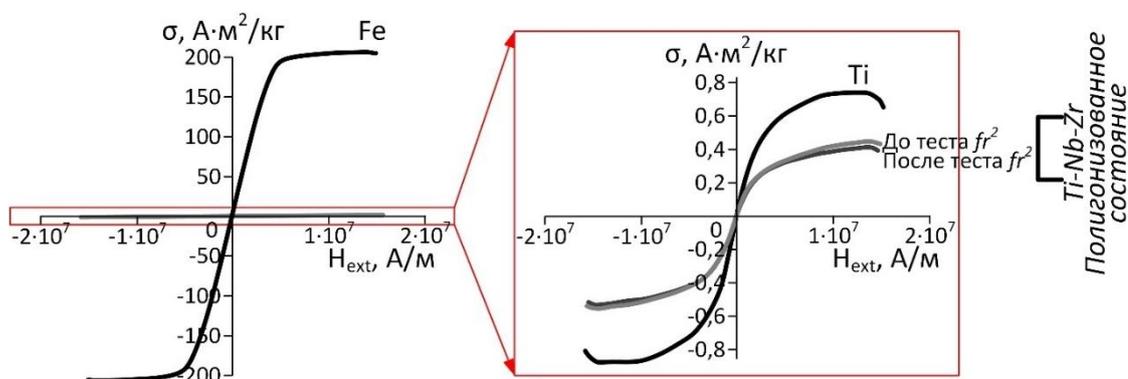


Рисунок 2 – Кривые первичного намагничивания сплава Ti-22Nb-6Zr в полигонизованном состоянии в сравнении с технически чистым железом (Fe) и титаном *Grade 2* (Ti).

На рисунке 2 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 – технического 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.

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 1, 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. рис. 1). Средняя скорость нагрева и охлаждения перед закалкой образцов была такой же, как и в эксперименте с крутильным маятником, ~ 2,5 °C/мин (рис. 1). Основная фаза во всем диапазоне температур является ОЦК  $\beta$ -фаза (рис.3). При нагреве наблюдается ярко выраженное образование  $\omega$ -фазы около 375 °C, что соответствует пику на графике температурной зависимости  $f_r^2$  (рис. 1), однако при охлаждении данный пик не проявляется при любых температурах, а фазовый состав представлен только чистой  $\beta$ -фазой (рис. 3). Таким образом, доказано, что наблюдаемое элинварное поведение при охлаждении не связано с фазовыми превращениями.

Для оценки стабильности состава  $\beta$ -фазы в ходе эксперимента были измерены период решетки  $\beta$ -фазы и ширина рентгеновских дифракционных линий  $V_{\{110\}\beta}$  и  $V_{\{211\}\beta}$  (рис. 4). На рисунке 4 а и б показано, что ширина рентгеновских линий  $\beta$ -фазы постоянна при комнатной температуре после охлаждения от различных характеристических температур. Небольшое уширение линий  $\{110\}\beta$  и  $\{211\}\beta$  наблюдается после нагрева до 375 °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 (рис. 4 в). Значительные изменения состава  $\beta$ -фазы могут привести к смещению температурных интервалов превращения и предмартенситных явлений перед превращением.

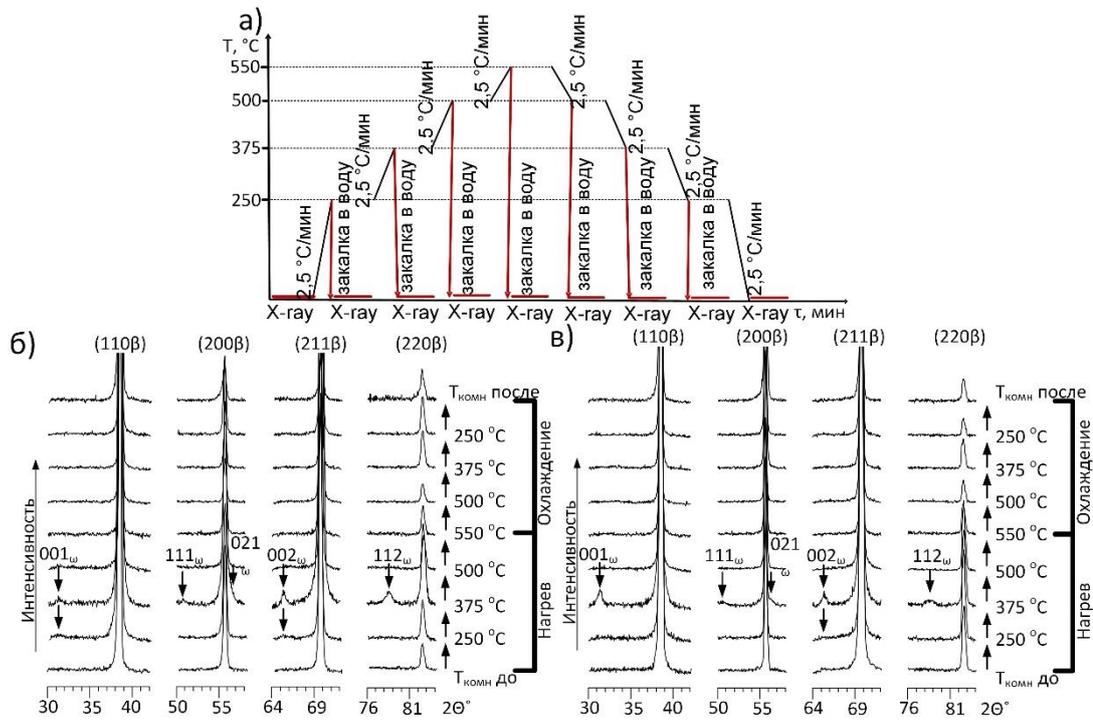


Рисунок 3 – Рентгенограммы сплава Ti-22Nb-6Zr, полученные при комнатной температуре после закалки от характеристических температур, имитирующих условия эксперимента с крутильным маятником. Схема эксперимента (а) и рентгеновские дифрактограммы полигонизованного (б) и рекристаллизованного (в) состояний

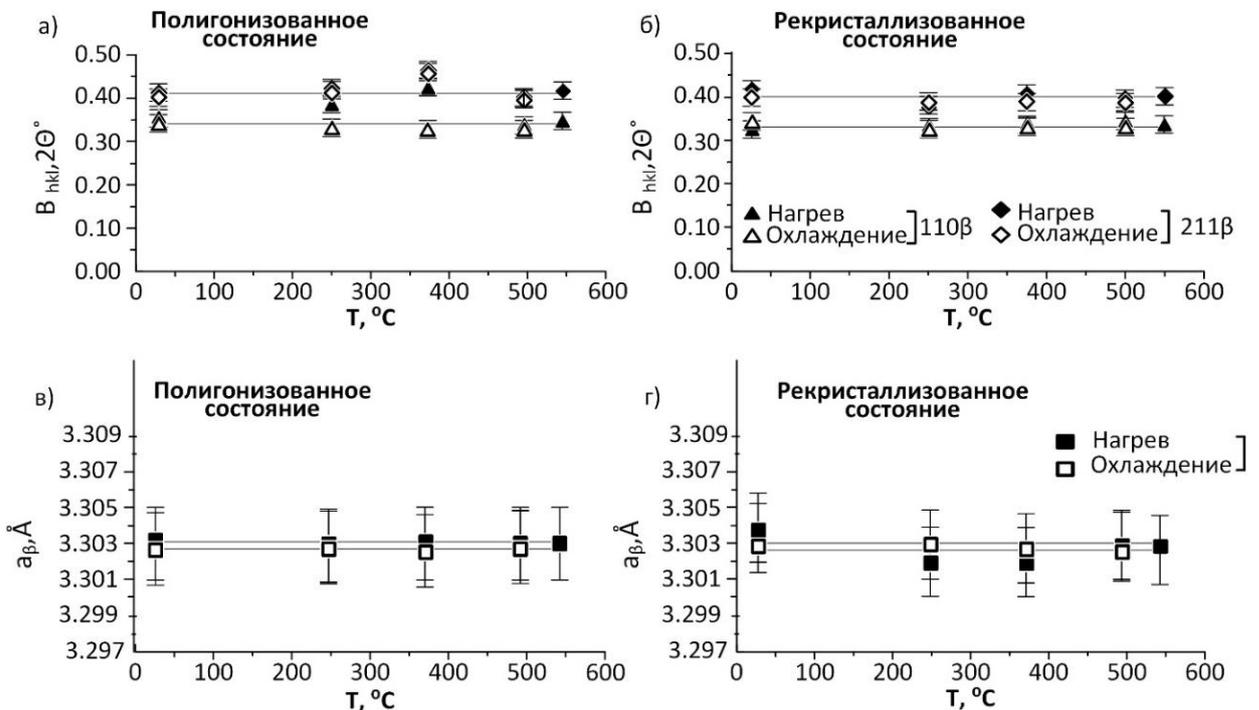


Рисунок 4 – Ширина рентгеновских линий  $B_{(110)\beta}$  и  $B_{(211)\beta}$  (а, б) и параметр решетки  $a_\beta$   $\beta$ -фазы (в, г) в полигонизованном (а, в) и рекристаллизованном (б, г) состояниях сплава Ti-22Nb-6Zr при комнатной температуре после закалки от характеристических температур эксперимента с крутильным маятником

При нагреве и охлаждении период  $a_\beta$  решетки  $\beta$ -фазы не изменяется в пределах погрешности (рис. 4 в, 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. Температура  $M_n$  для исследуемого сплава Ti-22Nb-6Zr составляет около  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  и не изменяется в ходе эксперимента. На рисунке 1 видно, что явление предмартенситного «размягчения» кристаллической решетки, сопровождающееся уменьшением значений  $f_r^2$ , происходит ниже  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , в связи с чем, элинварное поведение в температурном интервале от  $550$  до  $150\text{ }^\circ\text{C}$  нельзя объяснить «размягчением» кристаллической решетки перед превращением, т. е. предмартенситными эффектами.

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 ( $\rho \sim 10^{-9}\text{ см}^{-2}$ ).

Последней из известных гипотез элинварного поведения является механизм, связанный с анизотропией температурной зависимости упругих модулей в низкосимметричной кристаллической решетке, как, например, у B19'-мартенсита в сплавах Ti-Ni. Однако фазовый состав исследуемого сплава 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.

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  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . 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<sup>1</sup>, основанными на моделировании атомных взаимодействий в чистом  $\beta$ -титане. Данные расчеты показали, что уникальное элинварное поведение обусловлено внутренним свойством чистого  $\beta$ -титана - незначительными изменениями констант жесткости решетки  $c_{ij}$  в широком температурном диапазоне.

#### Глава 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  $550\text{ }^\circ\text{C}$  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

---

<sup>1</sup> A. V. Shapeev, E. V. Podryabinkin, K. Gubaev, F. Tasnádi, I.A. Abrikosov, Elinvar effect in  $\beta$ -Ti simulated by on-the-fly trained moment tensor potential, New Journal of Physics. 22 (2020).

в температурном интервале  $T_{\text{комн}} \rightarrow 550 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow T_{\text{комн}}$ . Первым экспериментом для оценки циклической стабильности и возможности получения элинварного эффекта при нагреве было термоциклирование с медленным нагревом и охлаждением (средняя скорость изменения температуры  $2,5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) на обратном крутильном маятнике в температурном интервале  $T_{\text{комн}} \rightarrow 550 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow T_{\text{комн}}$  до 10 циклов (рис. 5). Была выдвинута и проверена гипотеза о том, что в ходе термоциклирования  $\omega_{iso}$ -фаза может полностью выделиться, что должно привести к элинварному поведению и при нагреве.

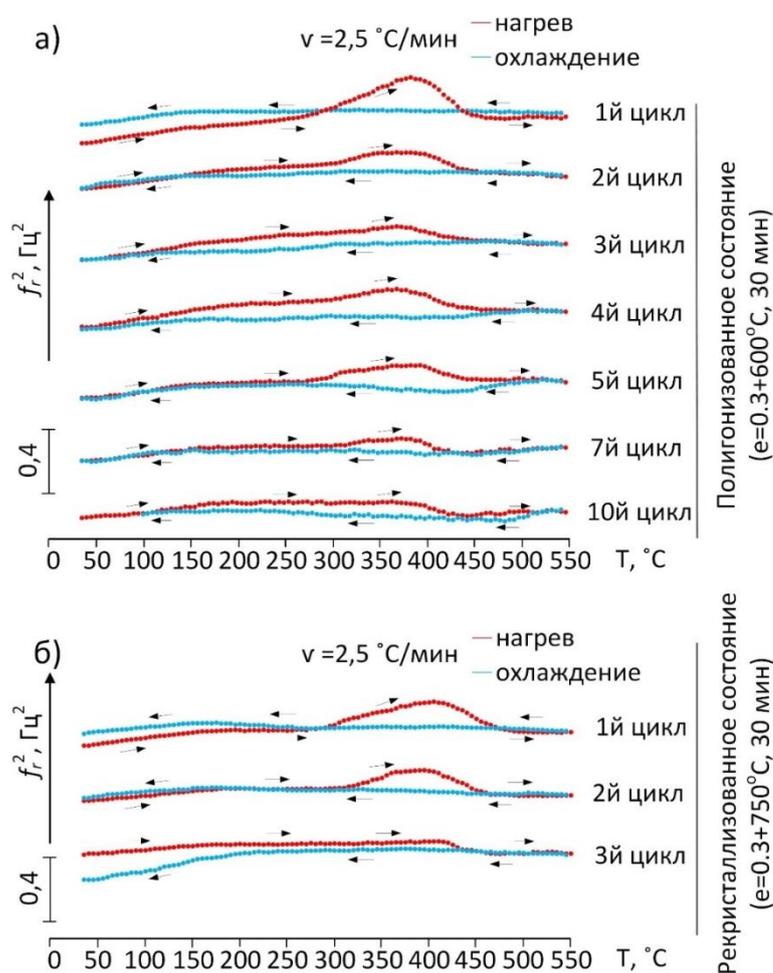


Рисунок 5 – Зависимость квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ) от температуры в ходе циклирования в температурном интервале  $T_{\text{комн}} \rightarrow 550 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow T_{\text{комн}}$  для полигонизованного (а) и рекристаллизованного (б) состояний сплава Ti-22Nb-6Zr

Кривые зависимости квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ) при нагреве демонстрируют ярко выраженные пики при температуре около  $375 \text{ }^\circ\text{C}$ , 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  $\omega_{iso}$ -фазы, в температурном диапазоне  $300\text{--}450 \text{ }^\circ\text{C}$ , но при этом не к увеличению его площади, а к ее уменьшению, хотя и не к его полному устранению.

Рентгеноструктурный анализ образцов в двух структурных состояниях (полигонизованном и рекристаллизованном) при комнатной температуре после 10 циклов нагрева и охлаждения в температурном интервале  $T_{\text{комн}} \rightarrow 550 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow T_{\text{комн}}$  со скоростью, как и в эксперименте с крутильным маятником  $\sim 2,5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  показал отсутствие протекания каких-либо фазовых превращений и выделения новых фаз, сохраняющихся при

охлаждения до комнатной температуры. Фазовый состав остается стабильным после 10 циклов и представлен только  $\beta$ -фазой (рис. 6).

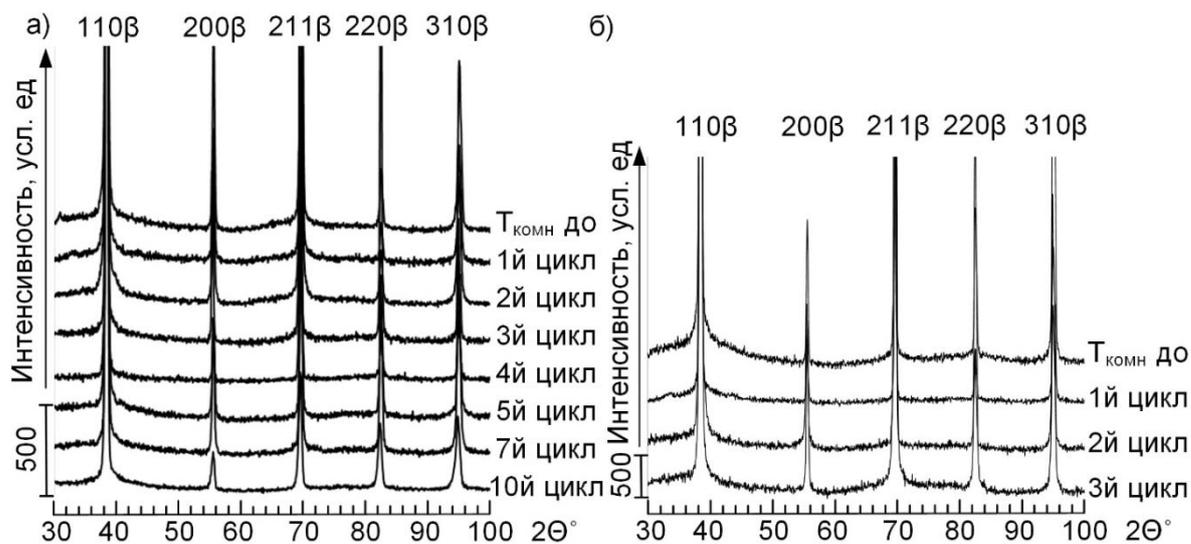


Рисунок 6 – Рентгеновские дифрактограммы сплава Ti-22Nb-6Zr при комнатной температуре в полигонизованном (а) и рекристаллизованном (б) структурных состояниях

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  $B_{\{110\}\beta}$  и  $B_{\{211\}\beta}$ . Значения периода решетки  $a_\beta$  сплава Ti-22Nb-6Zr в полигонизованном и рекристаллизованном структурных состояниях не изменяются в пределах погрешности и находятся на уровне  $a_\beta = 3,305 \pm 0,002$  Å. 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. Из этого следует, что химический состав матрицы остается неизменным после каждого цикла нагрева и охлаждения со средней скоростью 2,5 °C/мин в температурном интервале ( $T_{\text{комн}} \rightarrow 550$  °C  $\rightarrow T_{\text{комн}}$ ).

Для проверки возможности протекания дополнительных фазовых превращений при температурах пика на кривой зависимости квадрата резонансной частоты  $f_r^2$ , формирующегося около 375 °C, был проведен рентгенографический эксперимент на образцах в двух состояниях (полигонизованном и рекристаллизованном), заключающийся в резком охлаждении от характеристических температур (250 °C, 375 °C, 550 °C 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 °C/мин.

Рентгенографический анализ показал, что основной фазой во всем температурном диапазоне эксперимента на обратном крутильном маятнике является ОЦК  $\beta$ -фаза для полигонизованного (а) и рекристаллизованного (б) структурных состояний. После закалки от 375 °C обнаружена  $\omega_{\text{iso}}$ -фаза, которая сохраняется после 4 и 10 циклов, из чего можно сделать вывод, что данный процесс циклически повторяется (рис. 7). 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 (рис. 1 и 5). Следует подчеркнуть, что при нагреве до 500 °C  $\omega$ -фаза полностью растворяется (рис. 7).

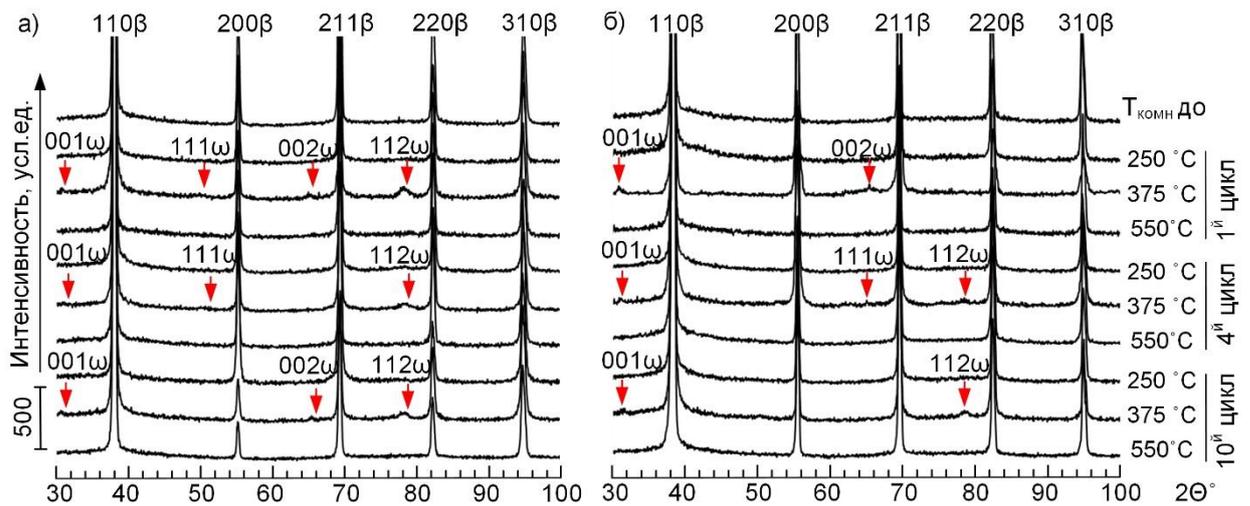


Рисунок 7 – Рентгеновские диффрактограммы сплава Ti-22Nb-6Zr в полигонизованном (а) и рекристаллизованном (б) структурных состояниях при комнатной температуре после закалки от характеристических (250 °С, 375 °С и 550 °С) температур при нагреве для 1, 4 и 10-го циклов

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  $B_{\{211\}\beta}$ . 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 (рис. 1 и 5). Периоды решетки  $a_\beta$  не изменяются в пределах погрешности и находятся на уровне  $a_\beta = 3,305 \pm 0,002$  Å, что свидетельствует об отсутствии заметного диффузионного перераспределения элементов в твердом растворе при образовании  $\omega_{iso}$ -фазы. 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. Из этого следует, что параметры решетки  $\omega_{iso}$ -фазы не изменяются от 1-го к 10-му циклам.

Так как медленное термоциклирование со средней скоростью 2,5 °С/мин не привело к полному устранению пика  $f_r^2$  при нагреве (рис. 1), 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.

На рисунке 8 показано влияние скорости нагрева и охлаждения на формирование  $\omega_{iso}$ -фазы в температурном интервале  $T_{комн} \rightarrow 550$  °С  $\rightarrow T_{комн}$ . Учитывая температурно-скоростные возможности установки (обратного крутильного маятника), была выбрана максимально реализуемая скорость нагрева и охлаждения  $\sim 20$  °С/мин. Установлено, что нагрев-охлаждение со скоростью  $\sim 20$  °С/мин привел к проявлению двухстороннего элинварного эффекта (при нагреве и охлаждении) вследствие подавления формирования  $\omega_{iso}$ -фазы при нагреве (рис. 8). Уменьшение скорости нагрева и охлаждения до 8–9 °С/мин

не привело к выделению  $\omega_{iso}$ -фазы и возникновению пика на кривой нагрева, тогда как при нагреве-охлаждении со скоростью 6–7 °C/мин начинает проявляться слабый подъем значений  $f_r^2$  при нагреве в температурной области 280–450 °C, связанный с выделением  $\omega_{iso}$ -фазы.

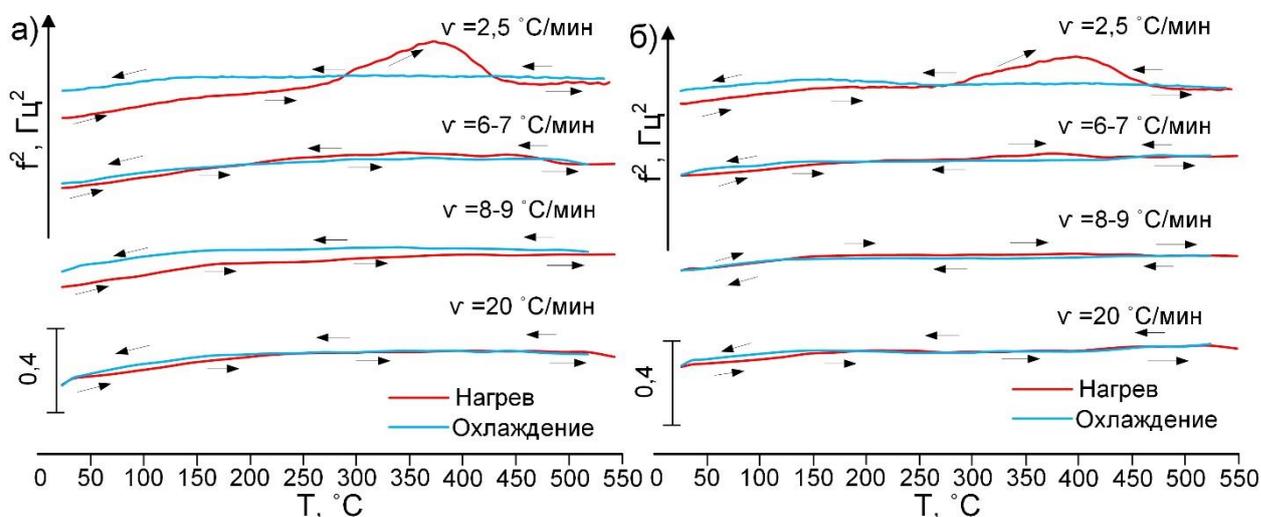


Рисунок 8 – Зависимость квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ) от температуры для сплава Ti-22Nb-6Zr с памятью формы в полигонизованном (а) и рекристаллизованном (б) структурных состояниях после нагрева и охлаждения в температурном интервале  $T_{комн} \rightarrow 550 \text{ °C} \rightarrow T_{комн}$  с различными скоростями

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 (рис. 8).

Рентгенографический анализ, проведенный при комнатной температуре после измерений квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ) с различными скоростями нагрева и охлаждения, показал, что фазовый состав сплава остается неизменным и соответствует  $\beta$ -фазе как для полигонизованного (а), так и для рекристаллизованного (б) структурных состояний (рис. 9). 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.

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  $B_{\{211\}\beta}$ . Ширина рентгеновских линий  $\beta$ -фазы постоянна после нагрева и охлаждения с различными скоростями и сравнима с шириной линий в исходном состоянии. Нагрев и охлаждение с различными скоростями также не приводит к изменению периода решетки  $\beta$ -фазы ( $a_\beta$ ) в пределах погрешности. Из этого следует, что скорость нагрева и охлаждения не оказывает существенного влияния на состав матрицы при комнатной температуре, которая представлена  $\beta$ -твердым раствором.

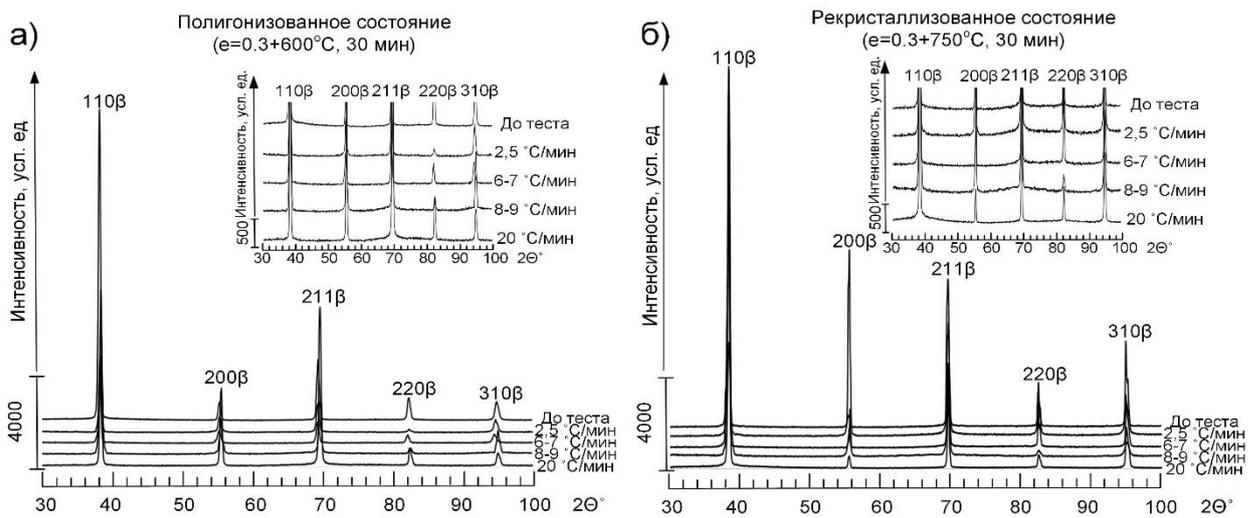


Рисунок 9 – Рентгеновские дифрактограммы сплава Ti-22Nb-6Zr в полигонизованном (а) и рекристаллизованном (б) структурных состояниях при комнатной температуре после нагрева и охлаждения в температурном интервале  $T_{\text{комн}} \rightarrow 550 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow T_{\text{комн}}$  с различными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

Для оценки циклической стабильности двухстороннего элинварного эффекта было проведено термоциклирование со скоростью  $20 \text{ }^\circ\text{C/мин}$  (рис. 10). Из рисунка 10 видно, что двухсторонний элинварный эффект 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  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\Delta T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ), варьируются в диапазоне  $\alpha_{fr^2} = 10^{-5}\text{--}10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  по абсолютной величине для полигонизованного и рекристаллизованного структурных состояний сплава.

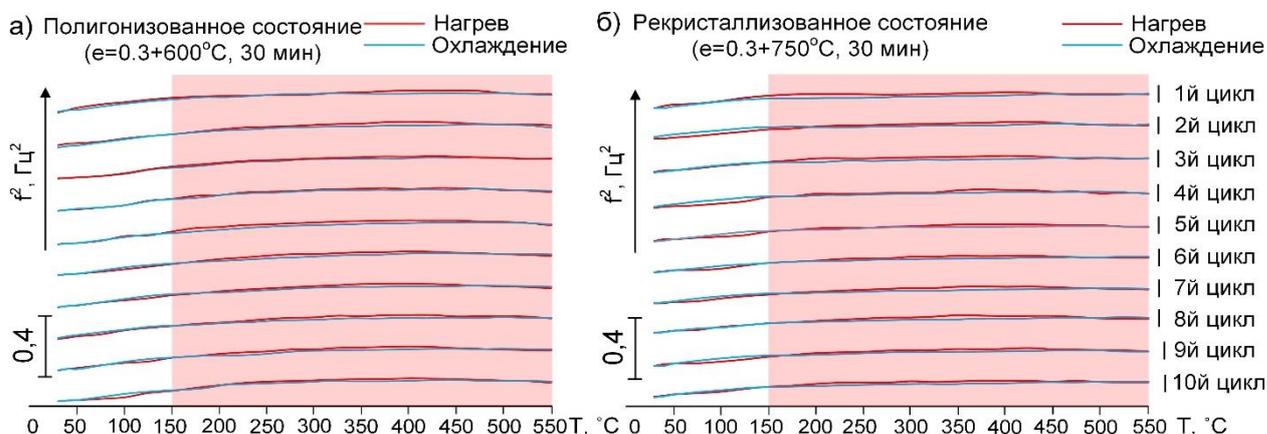
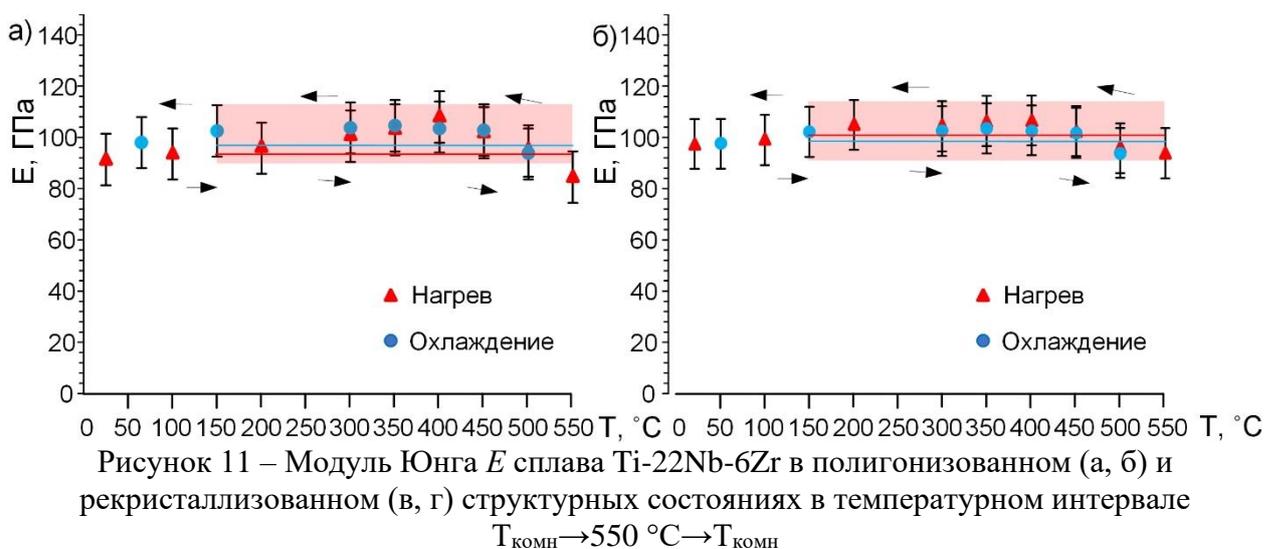


Рисунок 10 – Зависимость квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ) от температуры для сплава Ti-22Nb-6Zr в полигонизованном (а) и рекристаллизованном (б) структурных состояниях в температурном интервале  $T_{\text{комн}} \rightarrow 550 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow T_{\text{комн}}$  со скоростью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

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

(рис. 11). Нагрев и охлаждение между точками проводили со скоростью, при которой  $\omega_{iso}$ -фаза не выделяется,  $\sim 10^\circ\text{C}/\text{мин}$ .



Видно, что в температурном диапазоне от 150 до 550 °C модуль Юнга ( $E$ ) остается постоянным в пределах погрешности измерения циклов нагружения и разгрузки ( $E = 110 \pm 10$  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.

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

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 °C, 30 мин) значения находятся на уровне  $0,41 \pm 0,03$ , а для рекристаллизованного структурного состояния (ПДО 750 °C, 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.

## Глава 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.

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. Температуры старения варьировали от 250 до 375 °С (рис. 12 а).

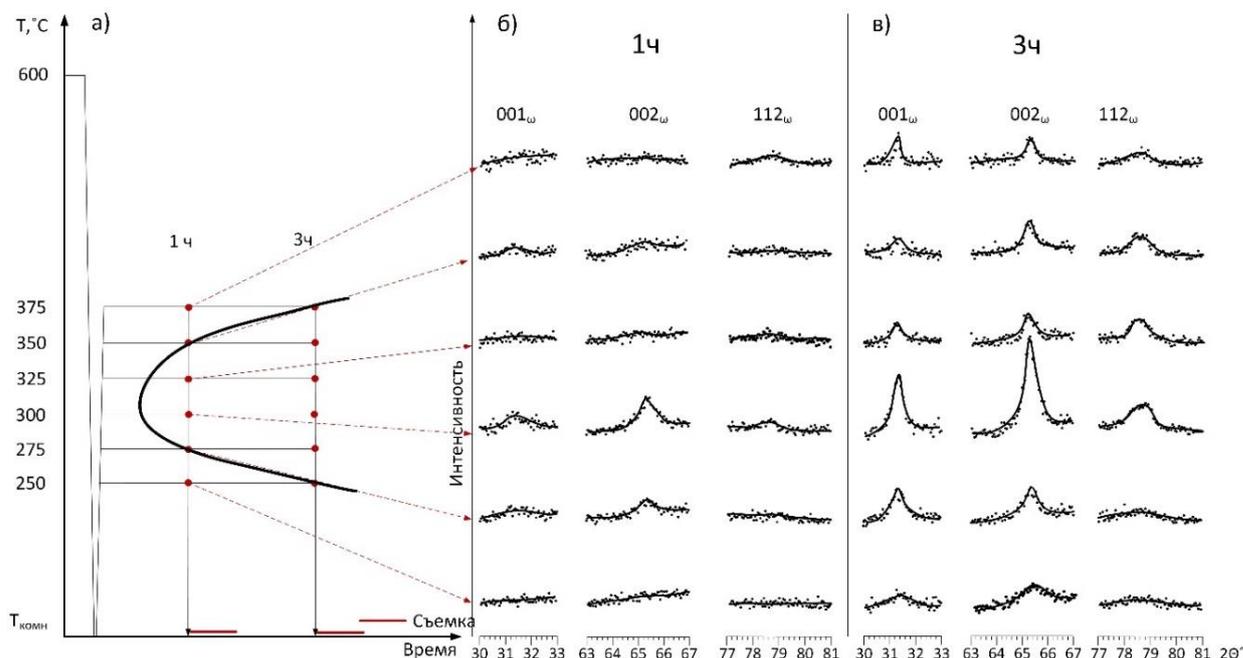


Рисунок 12 – Схематическая С-образная кривая образования  $\omega_{iso}$ -фазы (а) и фрагменты рентгенограмм в окрестностях положения рентгеновских линий  $\omega_{iso}$ -фазы после старения сплава Ti-22Nb-6Zr с памятью формы при 250...375 °С, 1 (б) и 3 ч (в)

Установлено, что образование  $\omega$ -фазы в сплаве Ti-22Nb-6Zr происходит по С-образной кинетике с выраженным пиком вблизи 300 °С и замедляется при более высоких и более низких температурах старения. На краях исследуемого температурного интервала старения, нижнем (250 °С) и верхнем (350 и 375 °С), 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 °С (рис. 12 б, в).

Выделение  $\omega_{iso}$ -фазы сопровождается повышением твердости, так как  $\omega$ -фаза выделяется в виде дисперсных частиц, решетка которых когерентно связана с решеткой матрицы. После старения в течение 3 часов при всех температурах твердость сплава выше, чем в исходном состоянии. При этом твердость плавно растет с увеличением температуры старения от 250 до 300 °С, что соответствует увеличению количества выделившейся  $\omega_{iso}$ -фазы. Увеличенный разброс значений твердости сплава после старения при 350 и 375 °С 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 (рис. 13 а, б, в, г). 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 °С в течение 3 часов был рассчитан период решетки  $\beta$ -фазы ( $a_{\beta}$ ), который также остается постоянным после старения при любой температуре (рис. 13 е). Это свидетельствует об отсутствии заметного диффузионного перераспределения элементов в твердом растворе при образовании  $\omega_{iso}$ -фазы. 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 (рис. 13 ж). 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 (рис. 13 д). Это также подтверждает литературные данные о том, что изотермическая и атермическая  $\omega$ -фазы являются одной и той же фазой.

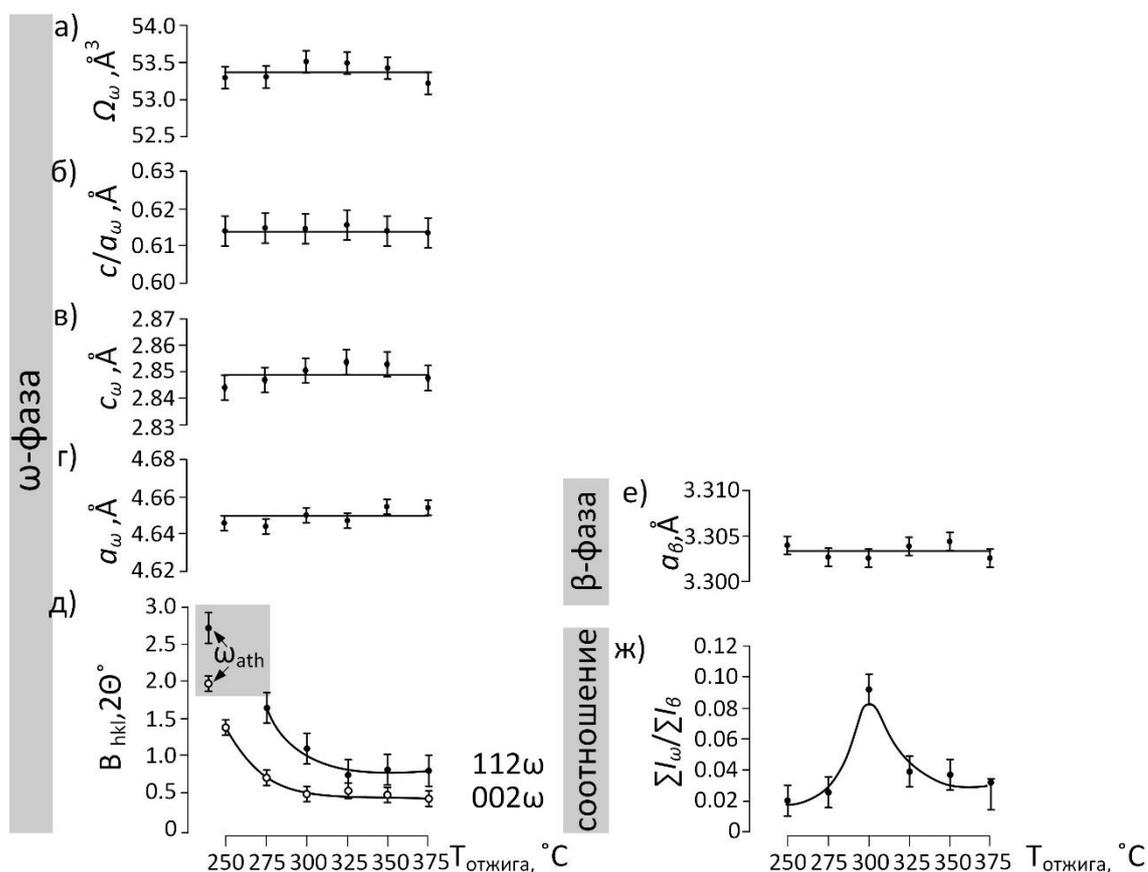


Рисунок 13 – Параметры решеток  $\omega_{iso}$ - и  $\beta$ -фаз, отношение суммарной интегральной интенсивности  $\Sigma I_{\omega}/\Sigma I_{\beta}$  и ширины рентгеновских линий  $B_{hkl}$   $\omega_{iso}$ -фазы после старения при 250–375 °С в течение 3 часов сплава Ti-22Nb-6Zr. На графике  $B_{hkl}(T)$  для сравнения приведены значения  $B_{hkl}$  для атермической  $\omega$ -фазы, образовавшейся при глубоком охлаждении

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

- быстрого охлаждения до  $T_{комн}$  ( $\sim 500$  °С/с) с последующим быстрым нагревом в предварительно разогретой печи до температуры старения ( $\sim 20$  °С/с) (рис. 14 а);
- медленного охлаждения до  $T_{комн}$  с последующим медленным нагревом со средней скоростью 2,5 °С/мин до температуры старения (рис. 14 б);
- медленного охлаждения со средней скоростью 2,5 °С/мин до  $T_{комн}$  с последующим быстрым нагревом в предварительно нагретой печи до температуры старения ( $\sim 20$  °С/с) (рис. 14 в);
- медленного охлаждения со средней скоростью 2,5 °С/мин до температуры старения (рис. 14 г).

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

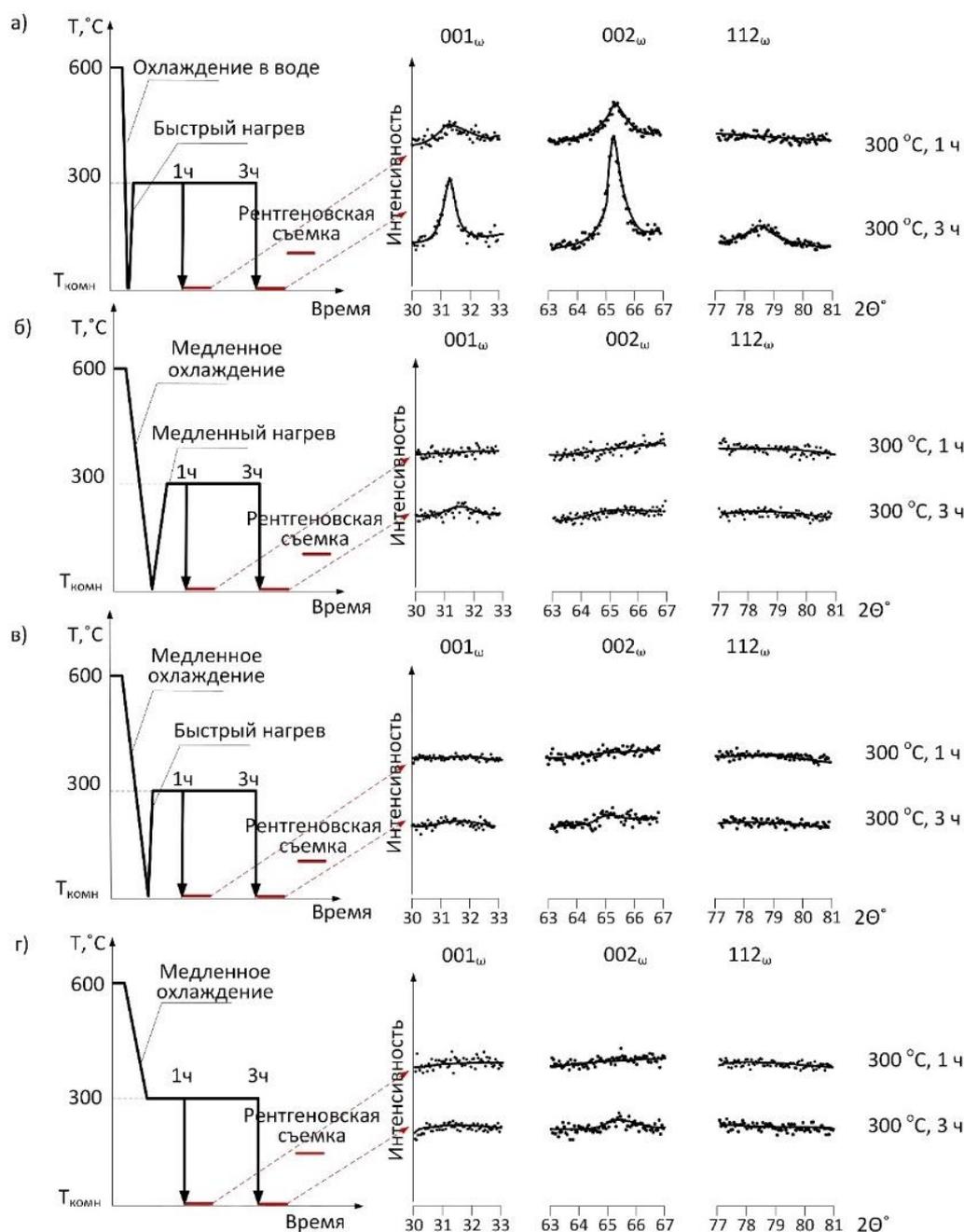


Рисунок 14 – Фрагменты рентгенограмм в окрестностях положения пиков  $\omega_{iso}$ -фазы после старения при 300 °С (1 и 3 часа). Схемы выхода на температуру старения: (а) быстрое охлаждение до  $T_{комн}$  с быстрым нагревом до  $T_{старения}$ ; (б) медленное охлаждение до  $T_{комн}$  с медленным нагревом 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 (рис. 14 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 (рис. 14 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 (рис. 15).

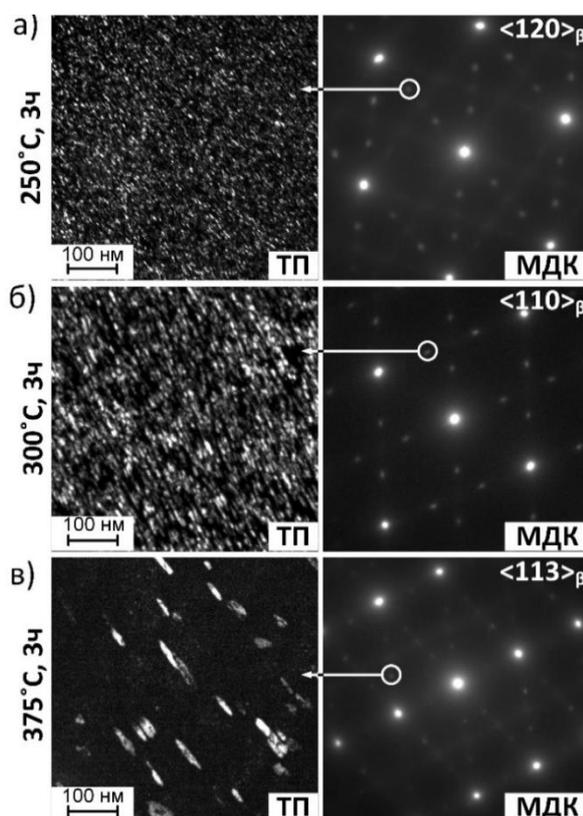


Рисунок 15 – Частицы  $\omega_{iso}$ -фазы в сплаве Ti-22Nb-6Zr после старения при (а) 250, (б) 300 и (в) 375 °С, 3 часа: ТП – изображения, полученные от рефлексов  $\omega_{iso}$ -фазы, обведенных на микродифракционных картинках (МДК)

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, результат 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 было проведено исследование с помощью сканирующей просвечивающей электронной микроскопии методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). По графикам распределения концентрации химических элементов в области выделения  $\omega_{iso}$ -фазы в полигонизованном состоянии сплава Ti-22Nb-6Zr в ходе старения при  $375$  °С,  $3$  ч в области выделения частицы  $\omega_{iso}$ -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. 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.

## Глава 6 Поиск элинварного эффекта в $\beta$ -сплавах других систем

Поскольку, как было сказано в разделе 3, в работе Шапеева и др.<sup>2</sup> 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  $T_{\text{комн}} \rightarrow 550$  °С  $\rightarrow T_{\text{комн}}$  были проведены измерения температурных зависимостей квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ) на обратном крутильном маятнике с различными скоростями нагрева и охлаждения ( $2,5$  °С/мин и  $20$  °С/мин) следующих сплавов: неупорядоченного метастабильного  $\beta$ -сплава Ti-15Nb-19Zr и упорядоченного В2-сплава Ti-50,0Ni (только  $2,5$  °С/мин) (рис. 16), неупорядоченных стабильных  $\beta$ -сплавов Ti-50Nb и Ti-30Mo (рис. 17). Резонансную частоту  $f_r$ , квадрат которой пропорционален модулю упругости при растяжении  $E$ , измеряли с шагом по температуре  $5$  °С при нагреве со скоростью  $2,5$  °С/мин и  $25$  °С при нагреве со скоростью  $20$  °С/мин. Все сплавы сравнения были изучены в рекристаллизованном структурном состоянии.

---

<sup>2</sup> A. V. Shapeev, E. V. Podryabinkin, K. Gubaev, F. Tasnádi, I.A. Abrikosov, Elinvar effect in  $\beta$ -Ti simulated by on-the-fly trained moment tensor potential, New Journal of Physics. 22 (2020).

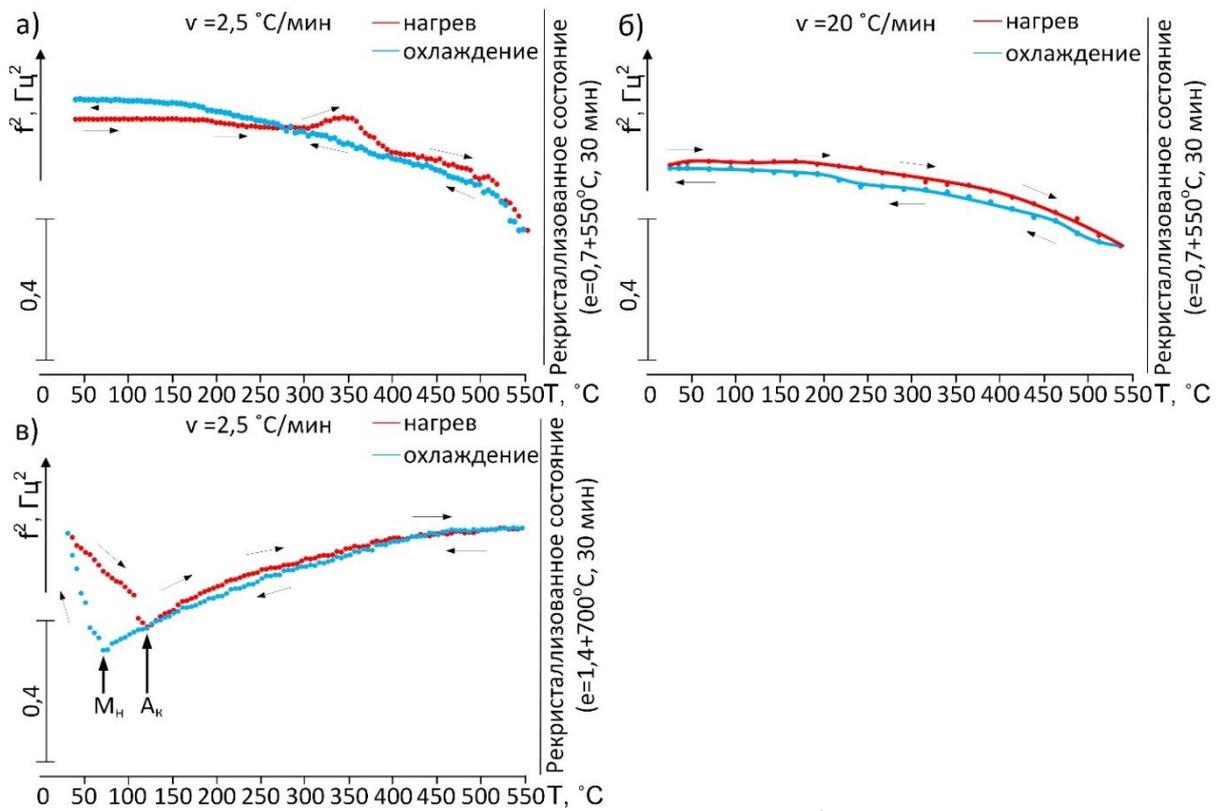


Рисунок 16 – Зависимость квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ) от температуры в интервале  $T_{\text{комн}} \rightarrow 550^\circ\text{C} \rightarrow T_{\text{комн}}$  неупорядоченного метастабильного  $\beta$ -сплава Ti-15Nb-19Zr (а, б) и упорядоченного В2-сплава Ti-50,0Ni (в) в рекристаллизованных структурных состояниях при нагреве и охлаждении со скоростью  $2,5^\circ\text{C}/\text{мин}$  (а, в) и  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$  (б)

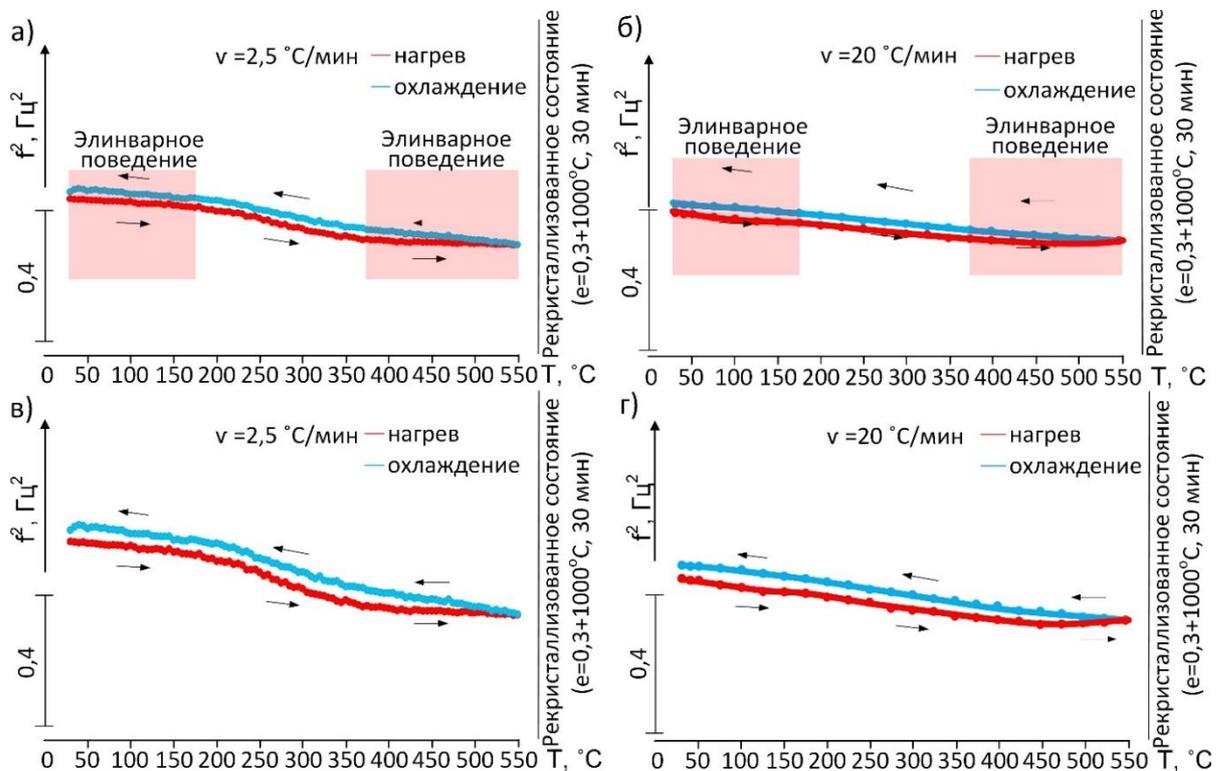


Рисунок 17 – Зависимость квадрата резонансной частоты ( $f_r^2$ ) от температуры в интервале  $T_{\text{комн}} \rightarrow 550^\circ\text{C} \rightarrow T_{\text{комн}}$  стабильных  $\beta$ -сплавов Ti-50Nb (а, б) и Ti-30Mo (в, г) в рекристаллизованном структурном состоянии при нагреве и охлаждении со скоростью  $2,5^\circ\text{C}/\text{мин}$  (а, в) и  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$  (б, г)

Как видно из рисунка 16 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 °С ( $\Delta T=150$  °С). Быстрый нагрев со скоростью 20 °С/мин позволяет подавить формирование  $\omega_{iso}$ -фазы при нагреве и устранить соответствующий пик на кривой нагрева, как это происходит в сплаве Ti-22Nb-6Zr (рис. 16 б). Как видно из рисунка 16 в, 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 В2  $\leftrightarrow$  В19', за счет которого реализуются эффекты памяти формы и сверхупругости. Температура начала прямого мартенситного превращения  $M_n$  соответствует температуре 75 °С, а обратного  $A_k$  – 122 °С. Выше этих температур лежит протяженная область обратимого «предмартенситного размягчения» решетки В2-фазы.

В стабильном  $\beta$ -титановом сплаве Ti-50Nb (рис. 17 а, б) в рекристаллизованном структурном состоянии кривые температурных зависимостей  $f_r^2$  имеют обратимый перегиб в интервале температур от 175 °С до 375 °С. Вне этих перегибов проявляется элинварный эффект в более узких температурных интервалах: 25–175 °С ( $\Delta T = 155$  °С) и 375–550 °С ( $\Delta T = 175$  °С) (рис. 17). Значения температурного коэффициента квадрата резонансной частоты ( $\alpha_{f_r^2}$ ) в температурных интервалах элинварного поведения составляют  $\sim 10^{-5}$  °С<sup>-1</sup>. Тогда как между перегибами температурный коэффициент модуля упругости стремительно обратимо изменяется по абсолютной величине до  $\alpha_{f_r^2} = 10^{-3} \dots 10^{-4}$  °С<sup>-1</sup>. При этом увеличение скорости нагрева-охлаждения до 20 °С/мин не приводит к существенному изменению такого поведения.

В стабильном  $\beta$ -титановом сплаве Ti-30Mo (рис. 17 в, г) в рекристаллизованном структурном состоянии кривые температурных зависимостей  $f_r^2$ , при нагреве и охлаждении со скоростью 2,5 и 20 °С/мин также имеют обратимый перегиб в интервале температур от 175 °С до 375 °С подобно сплаву Ti-50Nb. Однако элинварный эффект на участках вне перегиба не проявляется, поскольку температурные коэффициенты квадрата резонансной частоты ( $\alpha_{f_r^2}$ ) имеют порядок  $10^{-4}$ .

Как видно из рисунка 18, частотный эффект в температурной области от 175 °С до 375 °С и обратно не сопровождается калориметрическим эффектом и поэтому не соответствует фазовым превращениям. Природа таких перегибов и области отсутствия элинварного поведения требует дополнительных исследований.

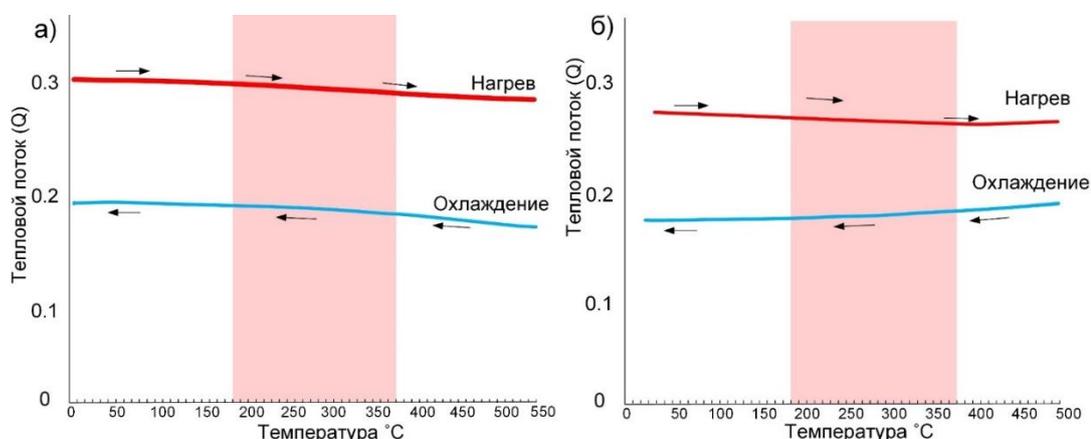


Рисунок 18 – Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) сплавов Ti-50Nb (а) и Ti-30Mo (б) со скоростью 10 °С/мин

## 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 °С, 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 °С/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 °С.

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 °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>.

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 °С и 375–550 °С, 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 °С, природа которого связана с развитием предмартенситного размягчения решетки, а стабильный  $\beta$ -титановый сплав Ti-30Mo и упорядоченный В2-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 °С ( $\Delta T = 400$  °С) 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  $9 \times 10^{-6}$  °С<sup>-1</sup>.

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 °С 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.

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. S. Dubinskiy, G. Markova, A. Baranova, V. Vvedenskiy, I. Minkova; S. Prokoshkin, V. Brailovski. A non-typical Elinvar effect on cooling of a beta Ti-Nb-Zr alloy //Materials Letters. – 2022. – V. 314. – 131870.
2. С. М. Дубинский, А. П. Баранова, В. Браиловский. Влияние режимов нагрева и охлаждения на изотермическое  $\beta \rightarrow \omega$  превращение в сплаве Ti-22Nb-6Zr // Известия вузов. Цветная металлургия. – Т. 28 – 2022 г.
3. A. Baranova, S. Dubinskiy, N. Tabachkova, S. Prokoshkin, V. Brailovski. Kinetic features of the isothermal  $\omega$ -phase formation in superelastic Ti-Nb-Zr alloys// Materials Letters. – 2022. – V. 325. – 132820.
4. А. П. Баранова, С. М. Дубинский, С. Д. Прокошкин. Особенности формирования  $\omega$ -фазы в термомеханически обработанном сверхупругом сплаве Ti-22Nb-6Zr // Сплавы с памятью формы: сборник тезисов Четвёртой международной конференции, Москва, 13–17 сентября 2021 года. – Москва: Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", 2021. – С. 11.
5. S. Dubinskiy, G. Markova, A. Baranova, S. Prokoshkin, V. Brailovski. Observations and Explanations of a Non-typical Elinvar Effect on Cooling of Thermomechanically Treated Ti-Nb-Zr Alloy // 16 th International Conference on Martensitic Transformation, March 13-18, 2022 (ICOMAT 2022).
6. А. П. Баранова, С. М. Дубинский, С. Д. Прокошкин, Г. В. Маркова, В. Браиловский. Нетипичное элинварное поведение  $\beta$ -сплава Ti-22Nb-6Zr // Актуальные вопросы прочности: Сборник тезисов LXIV Международной конференции (г. Екатеринбург, 4 апреля 2022 г.) / отв. редактор Д. В. Зайцев. – Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2022. – 401 с.