

ДУБИНСКИЙ Сергей Михайлович

МЕХАНИЗМЫ АНОМАЛИЙ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ
СПЛАВОВ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ НА ОСНОВЕ Ti-Ni И Ti-Nb-Zr И
ВОЗМОЖНОСТИ УПРАВЛЕНИЯ ИМИ

Специальность 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант:
доктор физико-математических наук
Прокошкин Сергей Дмитриевич

Москва – 2024

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

Наибольший интерес для практического применения, а потому и для исследования, среди сплавов с памятью формы (СПФ) представляют две группы титановых сплавов: на основе системы Ti-Ni и на основе системы Ti-Zr-Nb. Сплавы с памятью формы системы Ti-Ni впервые были описаны в 1963 году и с тех пор хорошо зарекомендовали себя как в общетехнических, так и в медицинских применениях. Несмотря на достаточно большую историю их существования и применения, благодаря высокому комплексу функциональных свойств и достаточной технологичности до сих пор эти сплавы и происходящие в них процессы фазовых и структурных превращений представляют высокий научный и практический интерес. Одним из немногих недостатков сплавов системы Ti-Ni является большое содержание (≈ 50 ат.%) токсичного никеля, что несколько ограничивает их биомедицинское применение (например, как материала для постоянных имплантатов). В качестве их замены для биомедицинского применения с начала 2000-х годов начинают активно привлекать внимание сплавы системы Ti-Zr-Nb – благодаря наличию в них только биосовместимых компонентов. Эти системы являются «базовыми», на основе которых дополнительным легированием создается множество новых сплавов, однако базовые особенности и закономерности структурной чувствительности свойств в рамках каждой системы остаются неизменными.

Эффекты сверхупругости и памяти формы, которые и определяют функциональность СПФ, реализуются за счет протекания обратимого термоупругого мартенситного превращения (это фазовое превращение) или обратимой переориентации мартенсита (это структурное превращение). Термоупругое превращение может быть активировано (наведено) как охлаждением, так и деформацией (механическим напряжением). Традиционно высокотемпературную фазу, в которой происходит это превращение, называют «аустенитом», а образовавшуюся в результате превращения низкотемпературную метастабильную фазу – «мартенситом». Такая терминология не является общепризнанной, но она ведет свою историю от начала изучения мартенситных превращений в сталях и привлечена из описаний мартенситных превращений в сталях.

Проблема повышения функциональных свойств СПФ, расширения их функциональных возможностей обусловлена развитием современной техники, повышением ее требований и потому существует постоянно. При рассмотрении взаимосвязи фундаментальных и функциональных свойств следует иметь в виду уникальную особенность СПФ, заключающуюся в том, что их фундаментальные физические параметры одновременно являются и непосредственными функциональными свойствами. Так,

(1) характеристические температуры обратного мартенситного превращения A_n и A_k прямо определяют температурный интервал восстановления формы;

(2) характеристическая температура прямого мартенситного превращения M_n определяет область температур легкой деформации, наводящей эффект памяти формы, а соответствующее минимальное критическое напряжение мартенситного сдвига решетки – минимальный фазовый предел текучести;

(3) характеристические температуры A_k и M_n^b определяют температурный интервал реализации совершенной сверхупругости;

(4) максимальная деформация решетки при мартенситном превращении является теоретическим (кристаллографическим) ресурсом обратимой деформации;

(5) критическое напряжение дислокационного скольжения в решетке (обычный, дислокационный предел текучести) служит мерой максимального реактивного напряжения, развиваемого в условиях восстановления формы при внешнем механическом противодействии.

Для сверхупругого поведения и эффекта памяти формы одной из важнейших функциональных характеристик является величина обратимой деформации, то есть та величина деформации, которую сплав может «вернуть» при восстановлении формы в ходе нагрева или охлаждения после деформации (это эффект памяти формы) или при изотермической разгрузке (это сверхупругость или псевдоупругость). Она связана с величиной деформации кристаллической решетки при термоупругом мартенситном превращении и не может ее превосходить. Максимальная деформация растяжения решетки при мартенситном превращении, она же кристаллографический ресурс обратимой деформации (в направлении растяжения), является максимальной относительной разностью между соответствующими «генетически» связанными расстояниями в кристаллических решетках аустенита и образующегося из него мартенсита. И поскольку параметры решеток аустенита (ПРА) и мартенсита (ПРМ) зависят от состава сплава и температуры, а ПРМ – и от субструктуры и зеренной структуры аустенита, то знание закономерностей термомеханического поведения параметров решеток этих фаз, других особенностей кристаллического строения и их стабильности и воспроизводимости является принципиально важным для понимания природы наблюдаемых эффектов и научно обоснованного управления ими.

Несмотря на то, что сплавы систем Ti-Ni и Ti-Zr-Nb могут быть объединены в одну группу по принципу основного компонента – титана – и кубической решетки высокотемпературной фазы, лежащие в основе их свойств мартенситные превращения и решетки участвующих в них фаз существенно различаются. В сплавах системы Ti-Ni B2-аустенит – высокотемпературная кубическая фаза, упорядоченная по типу CsCl – превращается в метастабильную низкотемпературную упорядоченную моноклинную – B19'-мартенсит – напрямую или через промежуточную R-фазу с ромбоэдрической (тригональной) решеткой. В сплавах системы Ti-Zr-Nb участвующие в термоупругом мартенситном превращении фазы не упорядочены, а превращение заключается в переходе высокотемпературной ОЦК β -фазы (аустенит) в метастабильную орторомбическую α'' -фазу (мартенсит).

Кроме кристаллографических особенностей превращений, в сплавах Ti-Ni и Ti-Zr-Nb существуют различия в термодинамике этих превращений. Так, если в Ti-Ni температурный интервал прямого B2 $\rightarrow$ B19' мартенситного превращения лежит, как правило, ниже, чем интервал обратного B19' $\rightarrow$ B2 мартенситного превращения целиком (соотношение характеристических температур превращений: $M_k < M_n < A_n < A_k$), то в сплавах Ti-Zr-Nb эти интервалы перекрываются: обратное $\alpha'' \rightarrow \beta$ превращение начинается при температурах ниже начала прямого $\beta \rightarrow \alpha''$ превращения (т.е. $M_k < A_n < M_n < A_k$). Это объясняется тем, что оба превращения в Ti-Zr-Nb сильно «растянуты» по температуре, и последний образовавшийся кристалл α'' -фазы в ходе последующего нагрева начинает превращаться обратно в β -фазу при температуре, когда все еще существует первый кристалл α'' -фазы.

Тем не менее, несмотря на различия мартенситных превращений в сплавах Ti-Ni и Ti-Zr-Nb, существуют и общие для этих сплавов эффекты, такие как предмартенситные (предпереходные) явления. Эти явления проявляются в интервале, примыкающем к температуре начала мартенситного превращения сверху, и заключаются в «подготовке» матрицы высокотемпературной фазы к образованию в ней кристаллов метастабильного мартенсита. Существует ряд теорий этого процесса: начиная с ослабления

кристаллических связей в решетке аустенита в направлениях, благоприятных для перехода в решетку мартенсита, и образования переходных структурных состояний (ближний порядок смещений атомов, предпереходные сдвиговые структуры) в аустените, и заканчивая образованием нанодоменной структуры (образованием зародышей мартенсита). Эти явления сопровождаются изменением свойств материала – в этом предмартенситном интервале температур наблюдаются провалы твердости и упругих свойств сплава, а также различными дифракционными эффектами, например, появлением «твидового» контраста на изображениях просвечивающей электронной микроскопии, дополнительными рефlekсами «несоизмеримой структуры» и диффузными эффектами на микродифракционных картинах. Кроме основных фаз, непосредственно участвующих в термоупругом мартенситном превращении, в сплавах обеих систем образуются и претерпевают превращения дополнительные фазы, так или иначе, прямо или косвенно влияющие на его закономерности и результаты в виде функциональных свойств: Ti_2Ni , Ti_3Ni_4 в сплавах Ti-Ni и α -, ω -фазы в сплавах Ti-Zr-Nb.

Кроме самого очевидного – целенаправленного выбора состава сплава, основным методом управления функциональными свойствами СПФ Ti-Ni и Ti-Zr-Nb является термомеханическая обработка (ТМО), заключающаяся в комбинировании пластической деформации при разных температурах и с разными степенями и последеформационных отжигов (ПДО) для формирования той или иной требуемой зеренной структуры и/или дислокационной субструктуры высокотемпературной фазы, а также выделения в требуемой форме или растворения дополнительных фаз. Воздействие этих структурных факторов и их комбинаций на функциональные и механические свойства СПФ служит предметом многолетних исследований, однако остаются существенные пробелы в понимании физической природы многочисленных явлений на уровне свойств кристаллической решетки. К ним относится ряд наблюдаемых «аномалий» или неясных моментов функционального термомеханического поведения СПФ, обусловленных особенностями свойств кристаллических решеток и механизмов их структурных (внутрифазовых) и фазовых превращений:

1. Существенное различие функциональных свойств СПФ с нанокристаллической структурой (НКС) в зависимости от степени исходной пластической деформации и условий последующего отжига. Необходимость объяснения этого различия связана с отсутствием систематического подхода к изучению закономерностей эволюции структурных параметров НКС и пониманию ее реальной градации на нанозеренную (НЗС) и наносубзеренную (НСС) структуры.

2. Потенциально возможный переход от нормального дискретного (сдвигового) механизма термоупругого мартенситного превращения к новому непрерывному и неоднородному в случае измельчения зерна аустенита в нижней части нанометрового диапазона размеров, предсказанный для СПФ Ti-Ni, но не имевший прямого экспериментального подтверждения.

3. Потенциальное существование минимального критического размера зерна аустенита, запрещающего мартенситное превращение под внешней нагрузкой в СПФ (а не только в случае охлаждения сплавов Ti-Ni), которое могло бы объяснить отклонение от «нормального» увеличения максимальной полностью обратимой деформации ($\varepsilon_{r,1}^{max}$) и максимального реактивного напряжения (σ_r^{max}) и подавление эффекта памяти формы, наблюдаемое в СПФ Ti-Ni при измельчении зерна аустенита в нанометровом диапазоне размеров.

4. Аномальная, но закономерно ориентированная в соответствии с «генетической» связью ПРМ с ПРА анизотропия обратимого теплового расширения/сжатия

кристаллической решетки низкотемпературных фаз ($B19'$ -мартенсита и α'' -мартенсита); потенциальное, но не верифицированное существование временной чувствительности параметров кристаллической решетки этих фаз.

5. Аномальное постоянство упругих свойств высокотемпературной β -фазы – нетипичный эливарный эффект, обнаруженный в сплаве системы Ti-Zr-Nb и не имеющий объяснения действием известных механизмов эливарного эффекта.

6. Неопределенность классификации ω -фазы в сплавах системы Ti-Zr-Nb, которую разделяют на две разновидности: «атермическую» и «изотермическую», – и приписывают им разные механизмы образования (соответственно сдвиговой и диффузионный), тогда как в последнее время появились указания на ведущую роль сдвигового механизма в обоих случаях.

Поскольку в основе любой «аномалии» лежат недостаточность знаний или несовершенство понимания в данной области, создающие некую «таинственность» наблюдаемых явлений, данная работа призвана сбросить «флёр» таинственности (аномальности) с этих явлений, объяснив их решеточные механизмы. Поэтому наше внимание будет сосредоточено на перечисленных аномалиях термомеханического поведения, существенно влияющих на функциональность СПФ или расширяющих ее. Таким образом, **целью данной работы** было определение особенностей строения и свойств кристаллических фаз и закономерностей фазовых и структурных (внутрифазовых) превращений, объясняющих атомные механизмы аномальных явлений, оказывающих значимое влияние на физические и функциональные свойства сплавов с памятью формы систем Ti-Ni и Ti-Zr-Nb.

Для достижения указанной цели в работе были решены следующие основные **задачи**:

1. Проанализировать и адекватно описать все возможные структурные состояния высокотемпературных фаз, получаемых в ходе термомеханической обработки сплавов с памятью формы систем Ti-Ni и Ti-Zr-Nb.
2. Предложить градацию нанокристаллических структур, образовавшихся в результате последеформационного отжига, в зависимости от величины холодной деформации в СПФ Ti-Ni и Ti-Zr-Nb.
3. Сформировать предельно малый размер нанозерна высокотемпературной B2-фазы в СПФ Ti-Ni и β -фазы в СПФ Ti-Zr-Nb в нанометровом диапазоне методами ТМО.
4. Определить тип механизма сдвигового (мартенситного) превращения под напряжением в наноструктурных СПФ Ti-Ni и Ti-Zr-Nb с предельно малым размером нанозерна: дискретный или непрерывный.
5. Выявить влияние размера зерна в нанозерненной высокотемпературной фазе на особенности протекания мартенситного превращения в СПФ Ti-Ni и Ti-Zr-Nb: (а) выяснить, существует ли минимальный критический размер зерна высокотемпературной фазы для мартенситного превращения под напряжением, и в случае положительного ответа (б) найти этот критический размер.
6. Проверить существование временной и температурно-скоростной зависимостей аномалии теплового расширения/сжатия кристаллических решеток низкотемпературных фаз СПФ Ti-Ni и Ti-Zr-Nb, определить их стабильность и сохранение (степень совершенства) их принадлежности к определенной сингонии.
7. Обосновать атомный механизм обнаруженной аномалии упругого поведения высокотемпературной фазы в СПФ Ti-Zr-Nb – нетипичного эливарного эффекта; выявить возможности управления этим эффектом и оценить его практическую применимость.

8. Определить механизм и особенности $\beta \rightarrow \omega$ превращения в СПФ Ti-Zr-Nb: сравнить изотермическую и атермическую ω -фазы, определить механизм и кинетику образования изотермической ω -фазы.

Дальнейшая логика изложения результатов этого исследования в основной части диссертации базируется, во-первых, на изучении механизмов этих аномалий в представленной выше последовательности решения задач, и, во-вторых, на систематизации структурных особенностей высокотемпературных фаз и сдвиговых превращений в них.

Следует отметить, что в работе СПФ системы Ti-Zr-Nb представлены не только сплавами составов, близких к Ti-18Zr-(14-15)Nb, ставшими наиболее популярными в последнее время, но и более ранним сплавом Ti-22Nb-6Zr, который является одним из первых исходно наиболее изученных сплавов системы Ti-Zr-Nb.

Все составы сплавов указаны в атомных процентах, если не указано иное. Пластическую деформацию прокаткой осуществляли за несколько проходов для снижения риска разрушения образцов. Степень деформации при прокатке описана как степень накопленной «истинной» логарифмической деформации ($e = \ln(h_0/h_1)$). Во избежание выделения дополнительных «нежелательных» фаз после каждой термообработки или горячей деформации образцы охлаждали в воде, если не указано иное.

Научная новизна результатов:

1. Предложена и обоснована результатами статистического анализа темнопольных электронномикроскопических изображений и особенностей электронной дифракции градация нанокристаллических структур (НКС), образовавшихся в результате ТМО в СПФ Ti-Ni и Ti-Zr-Nb, на преимущественно нанозеренную (НЗС), преимущественно наносубзеренную (НСС) и смешанную наносубзеренную + нанозеренную (НСС+НЗС) структуры. Показаны термомеханические условия образования тех или иных типов наноструктур в случае СПФ Ti-Ni и Ti-Zr-Nb.
2. Впервые экспериментально доказано существование минимального критического размера зерна аустенита для мартенситного превращения под напряжением и определена его величина в СПФ Ti-Ni и СПФ Ti-Zr-Nb, а в СПФ Ti-Zr-Nb – и для мартенситного превращения при охлаждении. Критический размер зерна для превращения под напряжением оказался на порядок меньшим, чем для превращения при охлаждении.
3. Установлено, что деградация функциональных свойств СПФ Ti-Ni в нижней части нанометрового диапазона размеров зерен аустенита обусловлена затруднением, а затем и подавлением мартенситного превращения под напряжением по мере приближения размера зерна к критическому.
4. Впервые экспериментально доказано сохранение нормального мартенситного («дискретного») механизма превращения решетки мартенсита в решетку аустенита под напряжением во всем нанометровом диапазоне размеров зерен, где это превращение возможно в СПФ Ti-Ni и СПФ Ti-Zr-Nb. Признаков непрерывного и неоднородного механизма превращения решетки аустенита в решетку мартенсита в этих условиях не обнаружено.
5. Впервые экспериментально показано, что параметры решеток мартенсита при нагреве не только стремятся к соответствующим («генетически» связанным с ними) параметрам решеток высокотемпературных фаз B2 в СПФ Ti-Ni и β в СПФ Ti-Zr-Nb, но и не зависят от скоростей нагрева-охлаждения и длительности изотермических выдержек, даже при температурах потери стабильности мартенситом (выше A_n).

6. Впервые экспериментально показано, что кристаллические решетки мартенсита в СПФ Ti-Ni и СПФ Ti-Zr-Nb сохраняют свою сингонию неизменной и неискаженной при изменении их параметров во всем интервале температур существования. При этом решетка мартенсита претерпевает однородную деформацию и в ней отсутствуют локальные атомные смещения (предпереходные явления) перед началом обратного превращения в аустенит.
7. Обнаружено нетипичное элинварное поведение, реализующееся в СПФ Ti-22Nb-6Zr; экспериментально и с помощью численного моделирования определен механизм этого поведения – уникально низкая температурная зависимость межатомного упругого взаимодействия в ОЦК решетке высокотемпературной β -фазы.
8. Впервые экспериментально доказано, что атермическая и изотермическая ω -фазы в СПФ Ti-Zr-Nb – это разновидности одной и той же фазы, с ведущим сдвиговым механизмом образования, одинаковыми параметрами решетки, но различающиеся степенью релаксации микронапряжений. Диффузионный механизм играет второстепенную роль и участвует только в случае образования изотермической ω_{iso} -фазы при повышенных температурах старения.

Практическая значимость результатов:

1. Определен критический размер зерна, при приближении к которому затрудняется, а затем и блокируется протекание мартенситного превращения под напряжением, а следовательно, и реализация эффектов сверхупругого поведения и памяти формы, а также генерация реактивного напряжения. Этот критический размер составляет $4,5^{+0,8}_{-1,8}$ нм для СПФ Ti-Ni и 36 ± 13 нм для СПФ Ti-Zr-Nb для реализации превращения при $T_{комн.}$.
2. Предложена и успешно применена методика деформационной стабилизации мартенсита при $T_{комн.}$ в СПФ Ti-Ni и Ti-Zr-Nb с точками M_n ниже комнатной температуры, позволяющая определять параметры решетки мартенсита и кристаллографический ресурс обратимой деформации выше M_n без использования криогенной техники или тензометрии.
3. Выявлены температурно-скоростные условия получения воспроизводимого двухстороннего (при нагреве и охлаждении) элинварного эффекта нового типа в СПФ Ti-22Zr-6Nb, и показана возможность существования такого поведения в других парамагнитных титановых стабильных β -сплавах, как, например, Ti-50Nb. Обоснована возможность практического применения этого эффекта в результате высокотемпературных механических испытаний.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Градация нанокристаллических структур в СПФ Ti-Ni и Ti-Zr-Nb на преимущественно нанозеренную, преимущественно наносубзеренную и смешанную наносубзеренную + нанозеренную структуры.
2. Критический размер зерна B2-аустенита в СПФ Ti-Ni для протекания $B2 \rightarrow B19'$ мартенситного превращения под напряжением при $T_{комн.}$ составляет $4,5^{+0,8}_{-1,8}$ нм; критический размер зерна β -фазы (аустенита) в СПФ Ti-Zr-Nb для протекания $\beta \rightarrow \alpha''$ мартенситного превращения под напряжением при $T_{комн.}$ составляет 36 ± 13 нм.
3. Превращения под напряжением $B2 \rightarrow B19'$ в СПФ Ti-Ni и $\beta \rightarrow \alpha''$ в СПФ Ti-Zr-Nb сохраняют свой дискретный (мартенситный) механизм во всем нанометровом диапазоне размеров зерен, вплоть до минимального критического.
4. По мере приближения к температурному интервалу обратного превращения и в начале этого превращения в ходе нагрева параметры решетки мартенсита в СПФ

Ti-Ni и Ti-Zr-Nb изменяются в сторону «генетически» связанных с ними параметров решетки аустенита. При этом решетка мартенсита претерпевает однородную деформацию, а параметры решетки определяются только температурой и не зависят от скорости нагрева или охлаждения и времени выдержки при данной температуре.

5. Соответствие параметров решетки мартенсита в СПФ Ti-Ni и Ti-Zr-Nb, полученного и стабилизированного небольшой холодной деформацией при $T_{\text{комн.}}$, параметрам решетки мартенсита, образовавшегося при охлаждении ниже $T_{\text{комн.}}$.
6. Новый механизм элинварного поведения, впервые экспериментально обнаруженный в СПФ Ti-22Nb-6Zr, представляющий собой уникально низкую температурную зависимость межатомного взаимодействия в ОЦК решетке высокотемпературной β -фазы. Температурно-скоростные условия реализации этого механизма.
7. Возможность реализации элинварного поведения по новому механизму в других стабильных β -сплавах, как, например, Ti-50Nb.
8. Единство атермической и изотермической ω -фаз: это одна фаза с одной гексагональной решеткой (отношение $c/a=0,613\pm0,003$), ведущим сдвиговым механизмом образования, но разными механизмами и степенью релаксации напряжений.
9. Ведущим механизмом образования изотермической ω_{iso} -фазы, как и атермической ω_{ath} -фазы, является сдвиговой механизм. Диффузионный механизм играет второстепенную роль и включается при высоких температурах старения.

Достоверность результатов

Исследования проведены с использованием современных методик и оборудования, созданных частично с участием автора. Полученные результаты легли в основу публикаций в рецензируемых журналах и представлены и обсуждены на российских и международных конференциях, а также вошли в качестве результативной части в отчеты по проектам. Все это подтверждает высокий научно-методический уровень полученных результатов и их достоверность.

Апробация результатов

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

1. 5-ая Международная конференция «Сплавы с памятью формы» (СПФ-2023), 27 сентября – 1 октября 2023 г., г. Зеленогорск, Санкт-Петербург, Россия.
2. XI-я Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур» (ПРОСТ), 18-20 апреля 2023 г., г. Москва, Россия.
3. XII Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (ФППК-2022), 24-28 октября 2022 г., г. Черноголовка, Россия.
4. 14-ый научно-технический семинар «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов», 25-27 октября 2022 г., г. Москва, Россия.
5. 12th European Symposium on Martensitic Transformations (ESOMAT 2022), 5-9 сентября 2022 г., г. Анкара, Турция.
6. Четвёртая международная конференция «Сплавы с памятью формы», 13-17 сентября 2021 г., г. Москва, Россия.
7. 16th International Conference on Martensitic Transformations (ICOMAT 2022), 13-18 марта 2022 г., виртуальная конференция, Корея.
8. Актуальные проблемы прочности (АПП), 25-29 мая 2020 г., г. Витебск, Беларусь.

9. Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии», 27-31 мая 2019 г., г. Брест, Беларусь.
10. 13-ый научно-технический семинар «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов», 22-25 октября 2019 г., г. Москва, Россия.
11. International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies (SMST 2019), 13-17 мая 2019 г., г. Констанц, Германия.
12. European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes (EUROMAT 2019), 1-5 сентября 2019 г., г. Стокгольм, Швеция.
13. 6th International Symposium on Bulk Nanomaterials (BNM 2019), 25-27 сентября 2019 г., г. Уфа, Россия.
14. 11th European Symposium on Martensitic Transformations (ESOMAT 2018), 27-31 августа 2018 г., г. Метц, Франция.
15. 15th International Conference on Martensitic Transformations (ICOMAT 2017), 9-14 июля 2017 г., г. Чикаго, США.
16. European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes (EUROMAT 2017), 17-22 марта 2017 г., г. Салоники, Греция.
17. 9-ая Международная Конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов», 07-11 ноября 2016 г., г. Черноголовка, Россия.
18. Международная научная конференция «Сплавы с памятью формы», 20-23 сентября 2016 г., г. Санкт-Петербург, Россия.
19. VIII-ая Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур» (ПРОСТ 2016), 19-21 апреля 2016 г., г. Москва, Россия.
20. 12-ый научно-технический семинар «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов», 25-28 октября 2016 г., г. Москва, Россия.
21. XXII Петербургские чтения по проблемам прочности, 12-14 октября 2016 г., г. Санкт-Петербург, Россия.
22. 10th World Biomaterials Congress (WBC), 17-22 мая 2016 г., г. Монреаль, Канада.
23. 5th International Conference "Smart and Multifunctional Materials, Structures and Systems" (SIMTEC 2016), 5-9 июня 2016 г., г. Перуджа, Италия.
24. 6-ая Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», 26-28 мая 2015 г., г. Москва, Россия.
25. 10th European Symposium on Martensitic Transformations (ESOMAT 2015), 14-18 сентября 2015 г., г. Антверпен, Бельгия.
26. VII-ая Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур» (ПРОСТ 2014), 22-24 апреля 2014 г., г. Москва, Россия.
27. Международная конференция «Сплавы с эффектом памяти формы: свойства, технологии, перспективы», 26-30 мая 2014 г., г. Витебск, Беларусь.
28. 11-ый научно-технический семинар «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов», 28-30 октября 2014 г., г. Москва, Россия.
29. 14th International Conference on Martensitic Transformations 2014 (ICOMAT 2014), 6-11 июля 2014 г., г. Бильбао, Испания.

Получены следующие награды:

1. Нагрудный знак Минобрнауки России "Молодой ученый" (2023).
2. Лауреат стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов (2022).

3. Лауреат стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов (2015).
4. Золотая медаль Китайского общества инноваций и изобретений, Тайвань (2014).

Связь диссертации с научными программами и проектами:

1. Стипендия Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов СП-2102.2022.4 "Поиск критического размера зерна подавляющего обратимое мартенситное превращение в наноструктурных сверхупругих биосовместимых сплавах системы Ti-Zr-Nb для медицинских имплантатов". 2022-2023 гг.
2. Российский научный фонд, проект №21-73-10167, "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", 2021-2024 гг.
3. Государственное задание Минобрнауки РФ 0718-2020-0030 "Научные основы создания высокотехнологичных ультрамелкозернистых материалов на основе легких металлов с повышенными механическими свойствами и гетерогенной структурой композиционного и дуплексного типа", 2020-2022 гг.
4. Российский научный фонд, проект №20-63-47063, "Наноструктурные сверхупругие сплавы Ti-Zr-Nb для костных имплантатов с повышенной биосовместимостью, достигаемой плазменно-электролитическим окислением поверхности", 2020-2023 гг.
5. Грант Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук. Соглашение 075-15-2019-1113. "In situ исследование особенностей реализации превращений при деформации в наноструктурных сплавах с памятью формы на основе Ti-Zr для медицинских имплантатов и их влияние на комплекс функциональных свойств", 2019-2020 гг.
6. Российский Фонд Фундаментальных Исследований, проект №18-08-01193, "Исследование особенностей превращений под напряжением и их реализации в функциональных свойствах наноструктурных сплавов с памятью формы на основе Ti-Ni и Ti-Zr для медицинских конструкций", 2018-2020 гг.
7. Государственное задание Минобрнауки РФ №11.1495.2017/ПЧ "Разработка технологических основ получения объемных наноструктурных полуфабрикатов сплавов Ti-Ni с повышенными свойствами памяти формы методами квазинепрерывной интенсивной деформации", 2017-2019 гг.
8. Стипендия Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов СП-2457.2015.4 "Исследование атермических и изотермических превращений и их влияния на физические и функциональные свойства термомеханически обработанных сплавов с памятью формы на основе Ti-Nb медицинского назначения", 2015-2017 гг.
9. Грант Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации НШ-9725.2016.8 "Разработка технологии получения и управления функциональными свойствами сплошных и пористых материалов из сверхупругих сплавов на основе систем Ti-Nb и Ti-Zr для костных имплантатов", 2016-2017 гг.
10. Грант НИТУ "МИСиС" для поддержки приглашения докторантов и молодых ученых с опытом международной работы для проведения совместных научных исследований в области развития научного направления К4-2014-018 "Разработка перспективных композиций и методов управления структурой и свойствами наноструктурных сплавов Ti-Nb для достижения предельно высоких

функциональных характеристик памяти формы, сверхупругости и биосовместимости", 2014-2016 гг.

Основное содержание диссертации опубликовано в 25 печатных работах, из них 17 в изданиях, рекомендованных ВАК и Scopus, 2 патента, 1 глава в коллективной монографии, 2 учебных пособия, 3 ноу-хау.

Личный вклад автора

Результаты, изложенные в работе, получены лично автором или под руководством автора. Автор принимал непосредственное участие в постановке задач, проведении экспериментальных исследований, обработке, описании и анализе результатов, формулировке положений и выводов, а также в написании статей и других трудов.

Структура и объем диссертации:

Диссертация изложена на 281 страницах машинописного текста, состоит из введения, 6 глав и заключения из 11 пунктов. Работа включает 96 рисунков, 5 таблиц, библиографический список из 251 наименования.

Основное содержание работы

Глава 1. Структурные состояния высокотемпературных фаз в термомеханически обработанных СПФ Ti-Ni и Ti-Zr-Nb

Знания о строении и свойствах высокотемпературной фазы (аустенита), участвующей в мартенситном превращении, лежащем в основе эффектов памяти формы и сверхупругости, представляют особый интерес для рассмотрения в качестве отправной точки для всех фазовых превращений и получаемых в конечном итоге свойств. Далее будут рассмотрены варианты возможных структурных, в том числе субмикро- и наноструктурных, состояний высокотемпературных фаз в сплавах систем Ti-Ni и Ti-Zr-Nb, и сформулирован подход к их классификации. Обнаруженная специфическая аномалия (элинварный эффект) кристаллической решетки β -фазы в сплаве системы Ti-Nb-Zr будет описана в отдельной главе, поскольку ее источником служат особенности не дефектной структуры аустенита или его превращений, а межатомного упругого взаимодействия в данной β -решетке. Данная часть исследований представляет самостоятельный научный интерес в отношении упорядочивания и градации вариантов структурных состояний высокотемпературных фаз, включая наноразмерные, и условий их формирования с помощью ТМО СПФ систем Ti-Ni и Ti-Zr-Nb. Кроме того, она содержит обязательную адекватную информацию о структурно-фазовом состоянии матрицы, в которой реализуются аномальные явления, обусловленные особенностями фазовых превращений или не связанные с ними.

В первой главе на примере сплава Ti-Ni были проанализированы данные о влиянии разных структурных состояний термомеханически обработанных СПФ на функциональные свойства, такие как: максимальное реактивное напряжение, максимальная полностью обратимая деформация и функциональная усталостная долговечность. Показано, что формирование нанозернистой структуры (НЗС) наиболее благоприятно влияет на статические функциональные свойства и их стабильность, а

смешанная структура, состоящая из нанозеренной структуры и наносубзеренной субструктуры (НСС), – на динамические (усталостные) функциональные свойства. Все это делает необходимым введение градации нанокристаллических структур в сплавах с памятью формы. На примере термомеханически обработанных СПФ Ti-Ni по схеме холодная прокатка (ХП) с разными степенями деформации от умеренной ($e=0,3$) до интенсивной ($e=1,0-2,0$) и последеформационным отжигом (ПДО) была предложена градация нанокристаллических структур. Эта градация заключается в разделении их на преимущественно НЗС, преимущественно НСС и промежуточную – смешанную НЗС+НСС на основании статистической обработки темнопольных изображений и микродифракционных картин, полученных в ходе исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (см. рисунок 1.1).

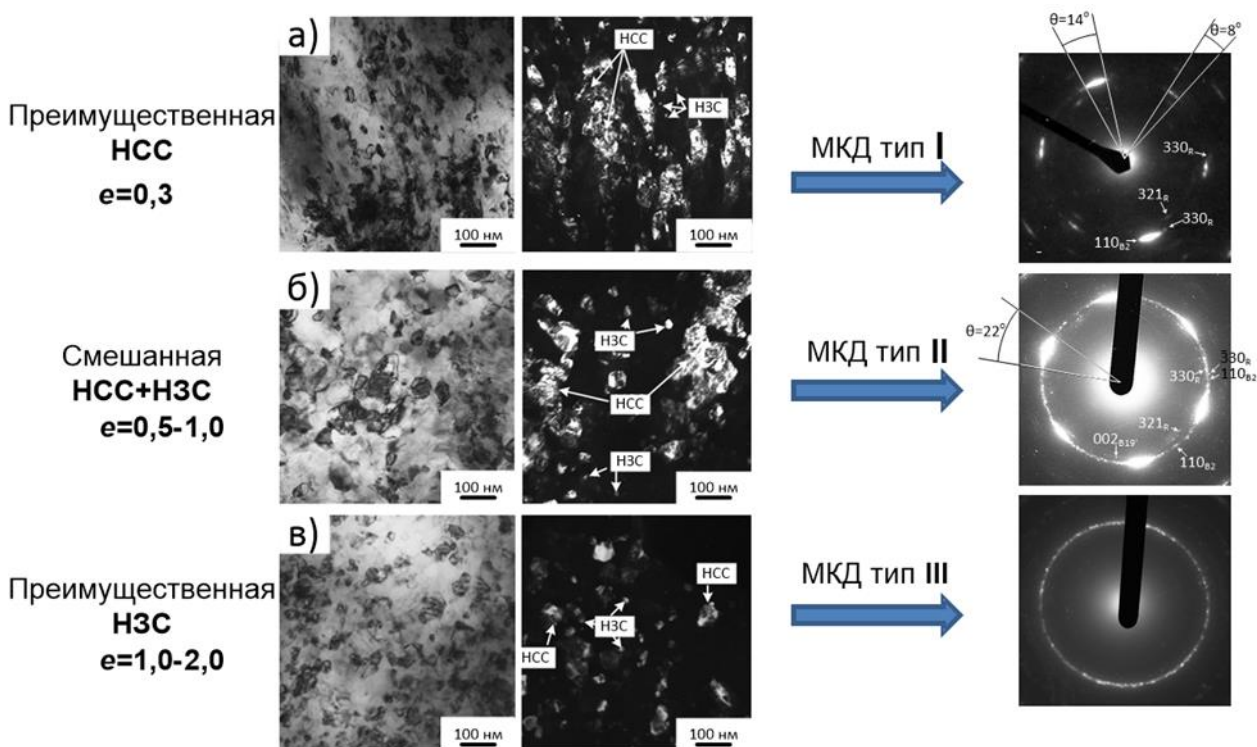


Рисунок 1.1 – Типичные нанокристаллические структуры и соответствующие типы МКД картин в сплаве Ti-50,26%Ni: ПДО при 400 °C (1 ч) после умеренной (а), промежуточной (б) и интенсивной (в) ХП

Данное разделение представляется наиболее разумным и хорошо объясняет разное влияние разных структурных состояний на функциональные свойства СПФ не только благодаря разному упрочнению, но и благодаря разной проницаемости границ зерен и субзерен для кристаллов мартенсита (см. рисунок 1.2).

Далее были сформулированы термомеханические условия формирования НС, НЗ и НС+НЗ структур для СПФ систем Ti-Ni и Ti-Zr-Nb. На основании результатов исследования термомеханически обработанных СПФ Ti-Ni методом ПЭМ уточнена схема развития процессов структурообразования в СПФ Ti-Ni при увеличении степени деформации от умеренной до интенсивной (см. рисунок 1.3). Деформационная зависимость формирования субструктур в холоднокатаном Ti-Ni СПФ может быть описана следующим образом: умеренная ХП вплоть до истинной деформации $e=0,3$ запускает процесс динамического возврата и приводит к образованию субструктуры с высокой плотностью дислокаций в аустените и мартенсита, но еще не полигонизованной.

Увеличение степени деформации при ХП до промежуточного диапазона $\epsilon=0,5-1$ запускает процесс динамической полигонизации и приводит к образованию наноразмерных субзерен – НСС, а также небольших количеств НЗС и аморфных областей. Дальнейшее увеличение степени деформации ХП до $\epsilon=1,7$ (интенсивная деформация) интенсифицирует процессы динамической рекристаллизации и аморфизации и приводит к постепенному замещению НСС на НЗС с аморфными областями.

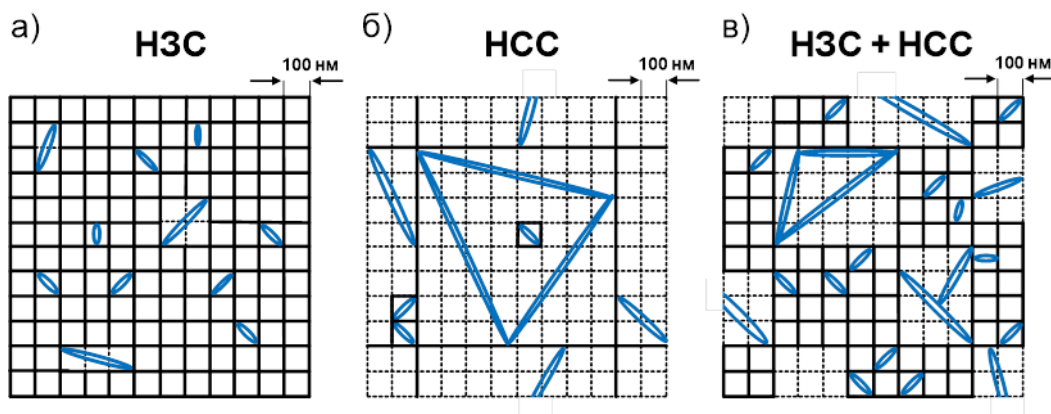


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение роста кристаллов мартенсита в нанокристаллических структурах аустенита: (а) преимущественно нанозеренной, (б) преимущественно наносубзеренной и (в) смешанной нанозеренной и наносубзеренной. Жирные линии – высокоугловые границы, точечные линии – малоугловые границы (субграницы)

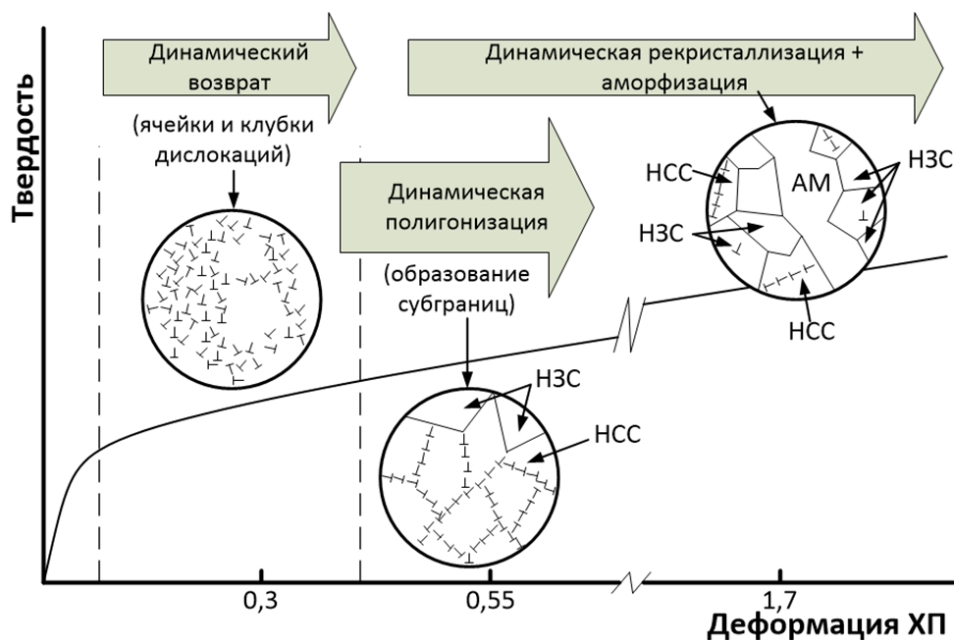


Рисунок 1.3 – Схематическое изображение динамических процессов формирования структуры в СПФ Ti-Ni при увеличении деформации ХП от умеренной до интенсивной

Было показано, что субструктура СПФ Ti-Ni, наблюдаемая в случае ПДО после ХП с умеренной деформацией, кардинально отличается от наблюдаемой непосредственно в результате ХП, так как субструктура с высокой плотностью дислокаций, сформированная во время ХП, трансформируется в НСС во время ПДО в результате статической полигонизации. Напротив, наносубзеренные структуры, наблюдаемые после ХП с

промежуточной и интенсивной деформацией и в результате ПДО, схожи. Причина такого сходства заключается в том, что динамическая полигонизация (образование субзерен), происходящая во время ХП, продолжается как статическая полигонизация (совершенствование субзерен) во время ПДО.

Уменьшение температуры и времени ПДО после интенсивной деформации приводит к измельчению НЗС, однако при недостаточных температуре или времени выдержки возможна неполная кристаллизация структуры и получение смешанной НЗС+аморфизированной (АМ) структуры. Так, в результате термомеханической обработки СПФ Ti-50,61Ni, включающей холодную прокатку с истинной деформацией $\epsilon=1,7$ и последеформационный отжиг при 300 °С (5 мин), образовалась нанозеренная структура со средним размером зерна В2-аустенита около 2,5 нм, смешанная с аморфизированной структурой (рисунок 1.4). Полученный средний размер зерна, по-видимому, является наименьшим из всех, которые могут быть получены при использовании термомеханической обработки по схеме ХП+ПДО.

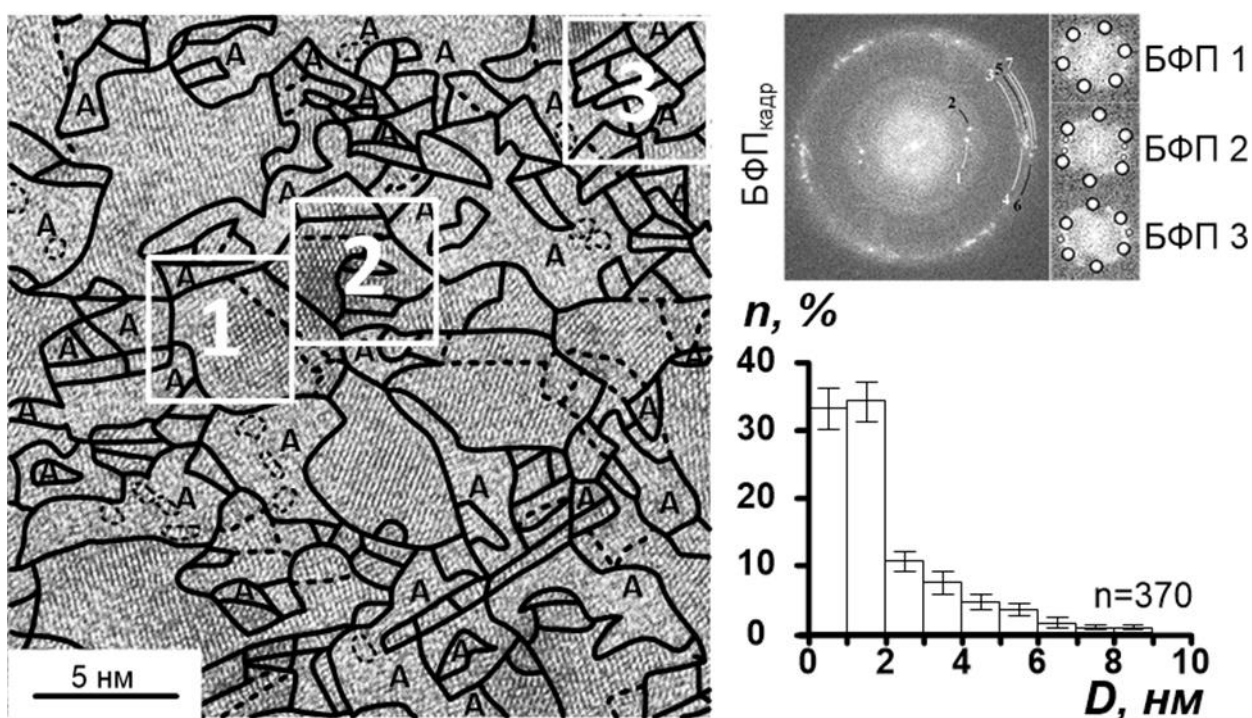


Рисунок 1.4 – ПЭМ изображение высокого разрешения, картины быстрого Фурье-преобразования (БФП) и гистограммы распределения зерен по размерам после ХП, $\epsilon=1,7$ +ПДО (300 °С, 5 мин): БФП_{кадр} получено со всего кадра, а другие БФП – с областей, обозначенных как 1, 2 и 3. Черные и белые дуги в БФП_{кадр} соответствуют межплоскостным расстояниям плоскостей $(001)_{B_{19}'}$ (1), $(200)_R$ (2), $(002)_{B_{19}'}$ (3), $(11\bar{1})_{B_{19}'}$ (4), $\{110\}_{B_2}$ (5), $(020)_{B_{19}'}$ или $(402)_R$ (6) и $(111)_{B_{19}'}$ (7); остальные БФП взяты из областей 1 (B2 в ориентировке $\langle 111 \rangle$ (+), с остатками АМ структуры), 2 (B2 в ориентировке $\langle 111 \rangle$ (+), с рефлексами 321_R (×) и остатками АМ структуры), и 3 (B2 в ориентировке $\langle 111 \rangle$ (+), с рефлексами 422_R или $021_{B_{19}'}$ (•) и остатками АМ структуры). Толстыми сплошными линиями отмечены высокоугловые (азимутальная разориентировка $>15^\circ$) и межфазные границы, прерывистыми линиями отмечены малоугловые (азимутальная разориентировка $<15^\circ$) границы, тонкие сплошные линии окружают локальные упорядоченные включения в АМ структуре (выделены некоторые из них в качестве примеров)

Методами ПЭМ (см. рисунки 1.5 и 1.6) были исследованы особенности влияния термомеханической обработки на процессы структурообразования СПФ Ti-18Zr-14Nb. Процессы структурообразования в СПФ Ti-18Zr-14Nb, в котором высокотемпературную структуру представляет твердорастворная неупорядоченная ОЦК β -фаза, развиваются в той же последовательности, что и в СПФ Ti-Ni, но с меньшей интенсивностью формирования НЗС и АМ структуры с ростом степени деформации.

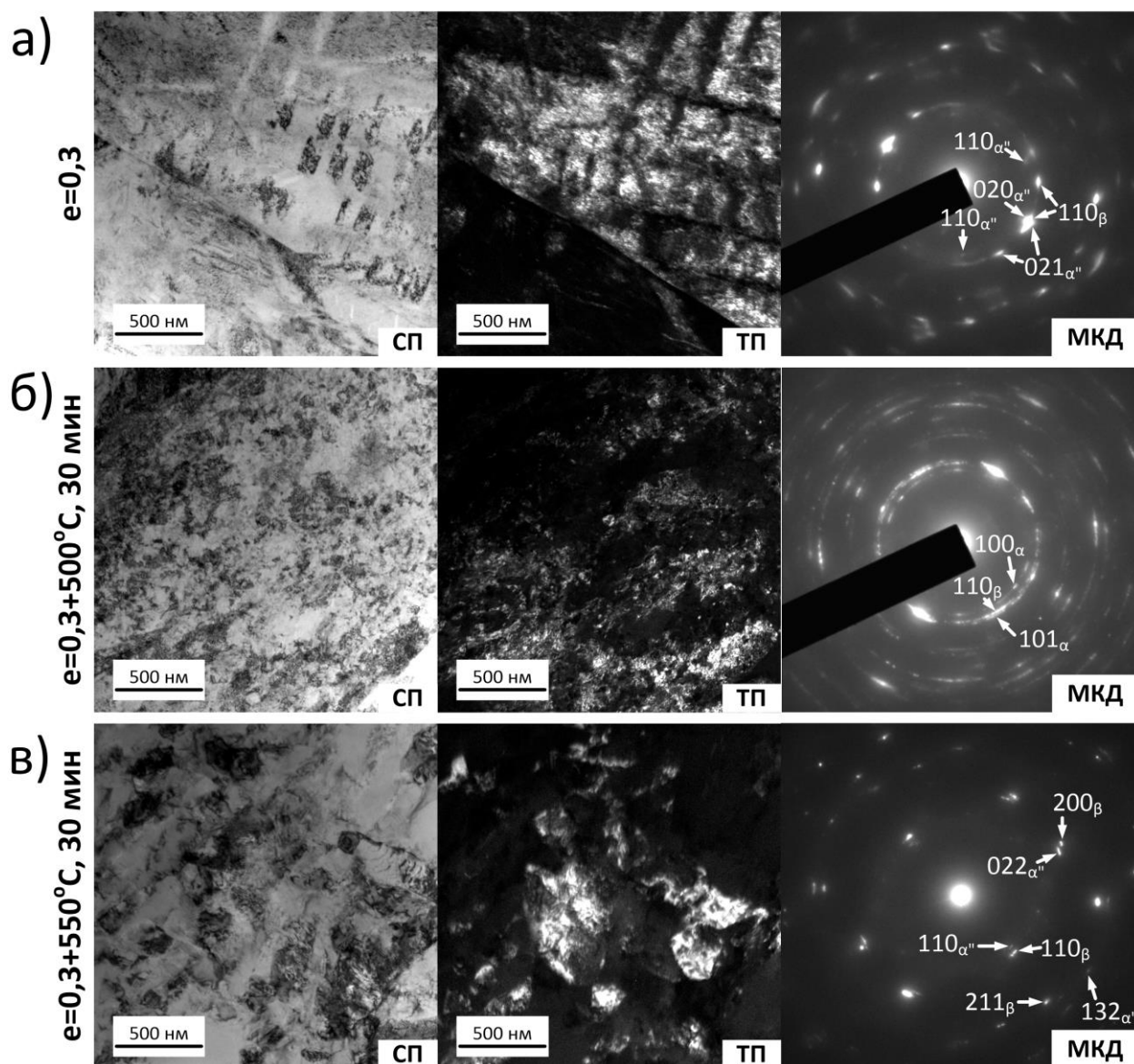


Рисунок 1.5 – ПЭМ изображения сплава Ti-18Zr-14Nb после различных режимов ТМО: (а) ХП ($e=0,3$); (б) ХП ($e=0,3$)+ПДО (500 °C, 30 мин); (в) ХП ($e=0,3$)+ПДО (550 °C, 30 мин); изображения в светлом поле (СП) и темном поле (ТП), а также МКД картины. МКД картины взяты из области диаметром 1 мкм в центре СП изображений. Кружками отмечены рефлексы на МКД, использованные для получения ТП изображений

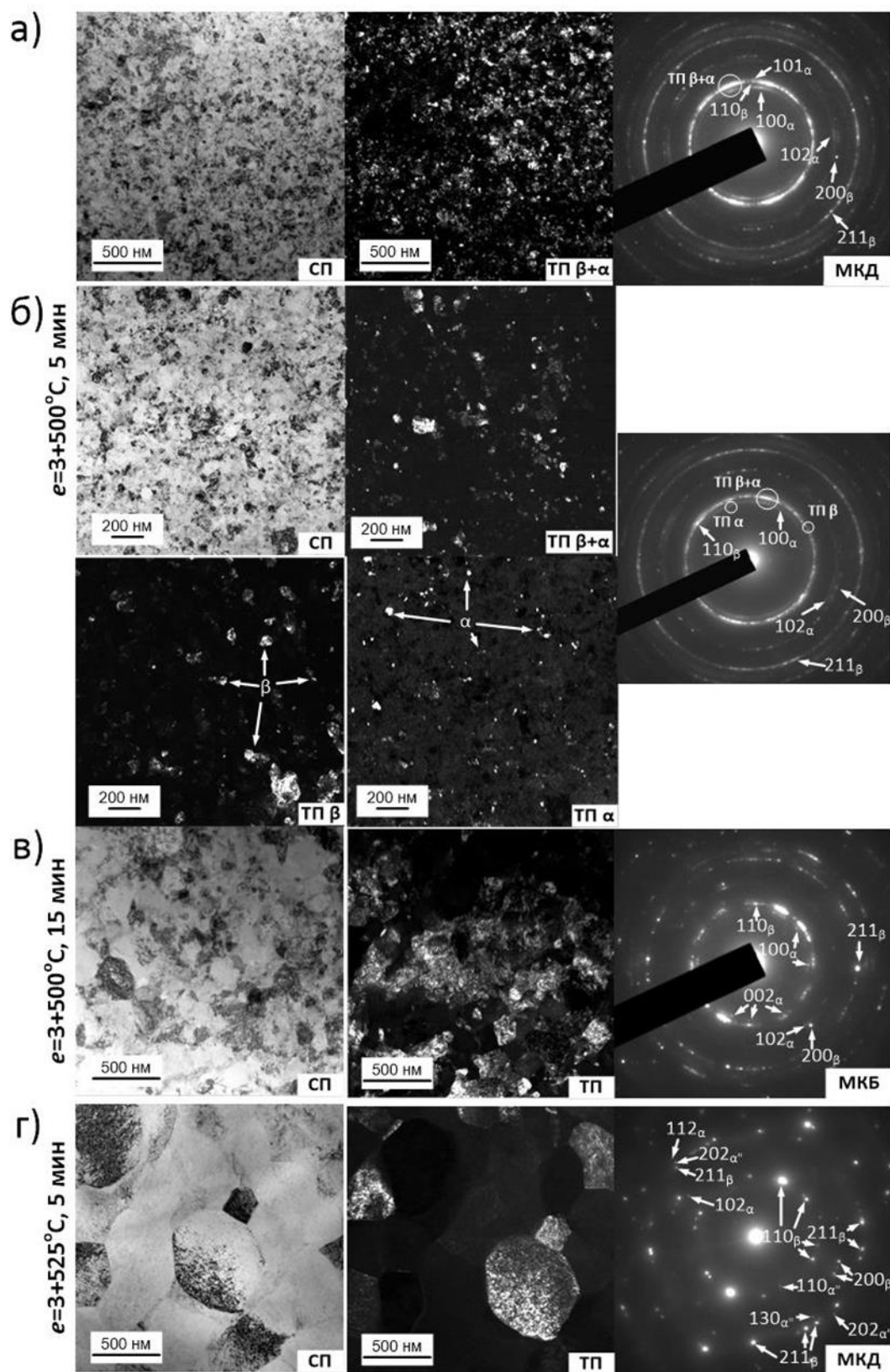


Рисунок 1.6 – ПЭМ изображения сплава Ti-18Zr-14Nb после различных режимов ТМО: (а, б) ХП ($e=3$)+ПДО (500 °C, 5 мин); (в) ХП ($e=3$)+ПДО (500 °C, 15 мин); (г) ХП ($e=3$)+ПДО (525 °C, 5 мин); изображения в светлом поле (СП) и темном поле (ТП), а также МКД картины. МКД картины получены с области диаметром 1 мкм в центре СП изображений. Кружками отмечены МКД рефлексы, использованные для получения ТП изображений

Показано, что термомеханическая обработка, включающая умеренную ($\epsilon=0,3$) холодную деформацию прокаткой и последеформационный отжиг при 500 °С (30 мин), формирует в сплаве Ti-18Zr-14Nb преимущественно полигонизованную наносубзеренную субструктуру β -фазы (субзерна размером ~ 30 нм) с небольшим количеством α -фазы (см. рисунок 1.5). Присутствуют также отдельные наноразмерные зерна и остатки субструктуры с высокой плотностью дислокаций, возникшей при первоначальной холодной прокатке. Повышение температуры отжига до 550 °С приводит к развитию процесса полигонизации и росту субзерен β -фазы размером от нано- до субмикрометра (~ 130 нм). В свою очередь, преимущественная нанозеренная структура β -фазы с включениями аморфизированной и наносубзеренной структур в сплаве Ti-18Zr-14Nb формируется только в результате интенсивной холодной прокатки с очень высокой степенью деформации ($\epsilon=3$) (см. рисунок 1.6). После отжига при 500 °С (5 мин) наблюдается нанозеренная структура β -фазы с некоторым количеством α -фазы со средним размером зерна ~ 17 нм, что в настоящий момент является наименьшим из всех полученных до сих пор на этих сплавах размеров. При увеличении времени выдержки при 500 °С до 15 мин средний размер зерна увеличивается до 41 нм. После отжига при 525 °С зерна вырастают до среднего размера около 450 нм, т.е. формируется субмикроструктурная структура. Фазовый состав включает в основном β -фазу с некоторым количеством α - и α'' -фаз.

Глава 2. Доказательство сохранения дискретного механизма сдвигового (мартенситного) превращения под напряжением в наноструктурных СПФ Ti-Ni и Ti-Zr-Nb

В наиболее практически значимых сплавах с памятью формы Ti-Ni мартенситное превращение может протекать в одну ($B2 \rightarrow B19'$) или две ($B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$) стадии. При этом B2-аустенит с кристаллической решеткой типа CsCl, B19' - моноклинный мартенсит, а R - промежуточная мартенситная фаза с ромбоэдрической (точнее, тригональной) решеткой. При мартенситном превращении в СПФ Ti-Ni наблюдаются определенные температурные, структурные и концентрационные изменения параметров решетки как исходной, так и формирующейся фаз. Например, при нагреве происходит анизотропное изменение параметров решетки мартенсита в сторону соответствующих параметров решетки B2-аустенита, с которыми они «генетически» связаны, причем эта зависимость четко проявляется как внутри, так и вне диапазона температур мартенситного превращения. В любом случае, несмотря на изменение этих параметров, в ходе превращения решетка мартенсита сохраняет свою моноклинную симметрию B19' и скачкообразное формирование из B2 (или R) решетки в каждый момент превращения, по крайней мере, для достаточно крупнозернистого B2-аустенита, где влиянием искаженных зернограницных зон на вызванные превращением изменения в кристаллической решетке можно пренебречь. Однако утверждение о таком «дискретном» мартенситном механизме фазового превращения оставалось открытым вопросом для наноструктурных СПФ Ti-Ni, которые привлекают внимание исследователей в последние 15-20 лет. Рассмотрим этот вопрос подробнее.

Очевидной причиной появления аномалий функционального поведения СПФ в нижней части нанометрового диапазона размеров зерен является возрастающий вклад сильно искаженных зернограницных зон в деформационное поведение. Однако и механизм превращения в такой гипермелкозернистой матрице требует уточнения, которое можно получить только на основе изучения *in situ* наведенного напряжением превращения, поскольку мартенсит охлаждения при размере зерна аустенита менее 50 нм не образуется. В связи с этим можно представить следующие варианты превращения в случае размера зерна, определяющего переход к аномальным отклонениям

функционального поведения, ниже некоторого условного размера: (1) Обычное дискретное (мартенситное) превращение происходит в теле зерна, но не идет в зернограницных зонах. (2) Дискретное превращение реализуется в теле зерна при некотором «несовершенном» превращении в приграницных зонах. (3) Фазовое превращение полностью подавлено внутри зерна и в приграницных зонах. (4) Решетка аустенита превращается в решетку мартенсита посредством некоего «несовершенного» (непрерывного) механизма перестройки.

Идея об изменении механизма превращения при его реализации в достаточно мелком наноразмерном (≈ 10 нм) зерне аустенита была предложена и разработана Ахади и Саном в 2015 г. и заключалась в переходе от дискретного к непрерывному и неоднородному по зерну изменению решетки в каждый момент превращения.

Геометрическая модель превращения, наведенного напряжением, предложенная в работе Ахади и Сана, иллюстрирует постепенное изменение решетки аустенита в сторону решетки мартенсита по мере развития превращения. Эти изменения решетки неравномерны по зерну в каждый момент деформации, они постепенно и неравномерно распространяются по зерну с ростом деформации (рис. 2.1б,г). Отметим, что в принципе значения терминов «прерывистое (дискретное) превращение» и «непрерывное превращение» зависят от контекста. Действительно, обычное мартенситное превращение с точки зрения атомного механизма можно считать дискретным, поскольку: (1) кристаллическая решетка в каждый момент превращения изменяется скачкообразно и (2) в процессе превращения существуют и перемещаются четкие межфазные границы. Однако с точки зрения кинетики превращения одно и то же мартенситное превращение может рассматриваться как дискретное в случае атермического превращения или как непрерывное в случае изотермического превращения. В этой связи следует подчеркнуть, что модель превращения, предложенная в работе Ахади и Сана, рассматривается ее авторами как непрерывная с точки зрения именно атомного механизма и описывает непрерывные и неоднородные (без межфазных границ) изменения решетки внутри наноразмерного зерна в процессе превращения под напряжением.

Для экспериментального подтверждения или опровержения гипотезы о возможном переходе от дискретного к непрерывному механизму превращения в сверхмелкозернистых СПФ Ti-Ni необходимо выполнение двух обязательных исходных условий (которые не были соблюдены в предыдущих работах):

1. Должна быть получена и адекватно описана истинно нанозернистая (а не НЗС+НСС) структура высокотемпературной фазы, существовавшая перед началом превращения.

2. Должны быть определены и прослежены ключевые особенности дифрактограмм, позволяющие однозначно идентифицировать дискретный или непрерывный механизм превращения (более подробно этот аспект будет рассмотрен далее).

Кроме того, поскольку НЗС в СПФ Ti-Ni и Ti-Zr-Nb обладает низким запасом пластичности при испытаниях на растяжение, встает вопрос об ограниченных возможностях проведения рентгенографического исследования особенностей мартенситных превращений под напряжением методом растяжения *in situ*. Для этого был предусмотрен и проведен дополнительный эксперимент со стабилизацией мартенсита напряжения методом холодной прокатки с небольшой величиной остаточной деформации. Он был основан на следующих данных, детали которых приведены в диссертации. Наше сравнительное рентгенографическое исследование *in situ* кристаллической структуры мартенсита в сплавах на основе системы Ti-Zr-Nb показало, что параметры решетки мартенсита, наведенного напряжением (стабилизированного небольшой пластической

деформацией с остаточной деформацией 5-7%) и образовавшегося при охлаждении, определенные при комнатной температуре, не различаются. Аналогичная закономерность наблюдается и в сплавах системы Ti-Ni. На этом результате основан методический прием, позволяющий оценить параметры решетки мартенсита и кристаллографический ресурс обратимой деформации СПФ с помощью простой процедуры рентгеновской дифрактометрии при комнатной температуре, не прибегая к криогенной технике или рентгеновской тензометрии, что важно для сверхупругих при $T_{\text{комн.}}$ сплавов систем Ti-Ni и Ti-Zr-Nb медицинского применения.

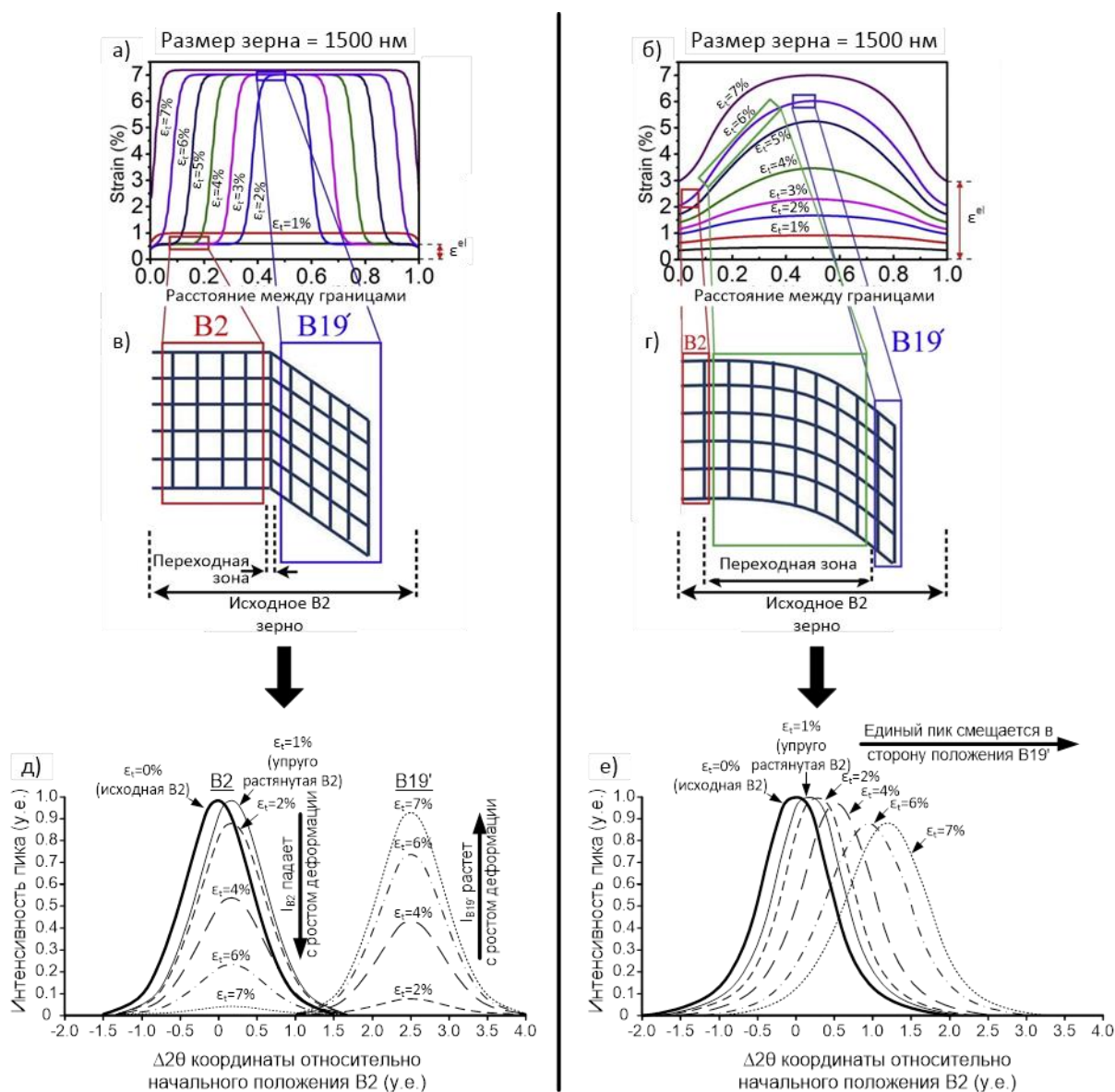


Рисунок 2.1 – Гипотетическое распределение наведенной напряжением деформации по зерну (а,б), схема изменения решетки (в,г) (все адаптировано из работы Ахади и Сана (2015)) и соответствующие изменения профиля рентгеновских линий при увеличении деформации в соответствии с дискретной (д) и непрерывной (е) моделями превращения

Для исследования механизма превращения под напряжением на основании данных из Главы 1 были выбраны структурные состояния СПФ Ti-50,61Ni, отвечающие

состоянию НЗС с размером зерна В2-аустенита менее 10 нм, на которых далее была проведена рентгеновская дифрактометрия *in situ* при растяжении. Для наиболее наглядного ответа на вопрос о дискретности или непрерывности мартенситного превращения необходимо было анализировать изменение профилей взаимно не накладывающихся и при этом «генетически» связанных линии В2-аустенита и В19'-мартенсита. Такими линиями являются слабые линии $\{200\}_{B2}$, $(022)_{B19'}$ и $(200)_{B19'}$. Для их рассмотрения был усилен многократным сложением участок рентгенограмм в окрестностях $\{200\}_{B2}/\{600\}_R$ пика с последующим выравниванием наклона фона (см. рисунок 2.2). Видно, что линии $(022)_{B19'}$ и $(200)_{B19'}$ моноклинной кристаллической решетки В19'-мартенсита возникают с самого начала наведенного напряжением превращения, их интенсивность растет с увеличением растягивающего напряжения, причем этот рост сопровождается соответствующим ослаблением линии $\{200\}_{B2}/\{600\}_R$ В2-аустенита. При этом с увеличением деформации никакого расщепления пика $\{200\}_{B2}/\{600\}_R$ на два расходящихся синглета, как это было бы в ходе «непрерывного» мартенситного превращения, не происходит (сравн. рисунок 2.3). Следует отметить, что сохранение решетки В19'-мартенсита следует из наблюдения за изменением профилей и других свободных от наложения линий (110) , $(11\bar{2})$ и (212) . Они возникают и уменьшаются в ходе деформации.

Таким образом, данные результаты следует рассматривать как однозначное доказательство сохранения дискретного (мартенситного) механизма превращения В2→В19' под напряжением в нанозеренном СПФ Ti-Ni во всем диапазоне размеров зерен, в котором оно реализуется, вплоть до минимального предельного ($2,3 \pm 0,2$ нм). Признаков непрерывного превращения решетки при этом не обнаружено.

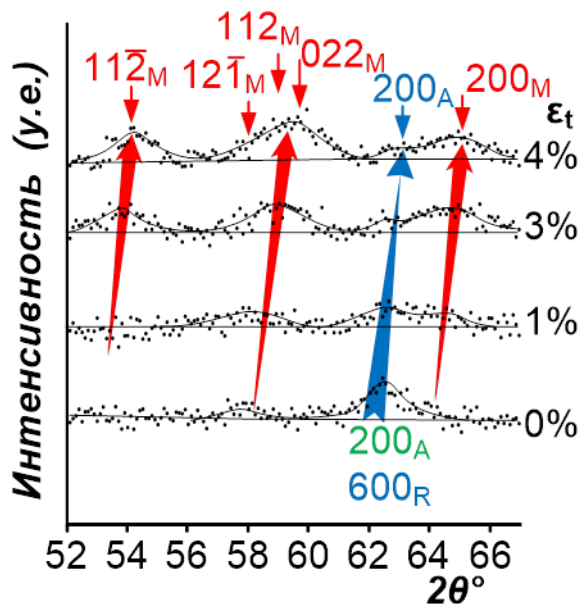


Рисунок 2.2 – Фрагменты суммированных и пересчитанных *in situ* рентгеновских дифрактограмм СПФ Ti-50,61Ni со средним размером зерна В2-аустенита $2,3 \pm 0,2$ нм в интервале $52 - 67$ $2\theta^\circ$ с горизонтальными фоновыми линиями после ХП ($e=1,7$)+ПДО (300°C , 5 мин) и деформации растяжения до 4%. (Смещение всех пиков в сторону больших углов обусловлено увеличением пуассоновского сжатия решетки перпендикулярно оси растяжения)

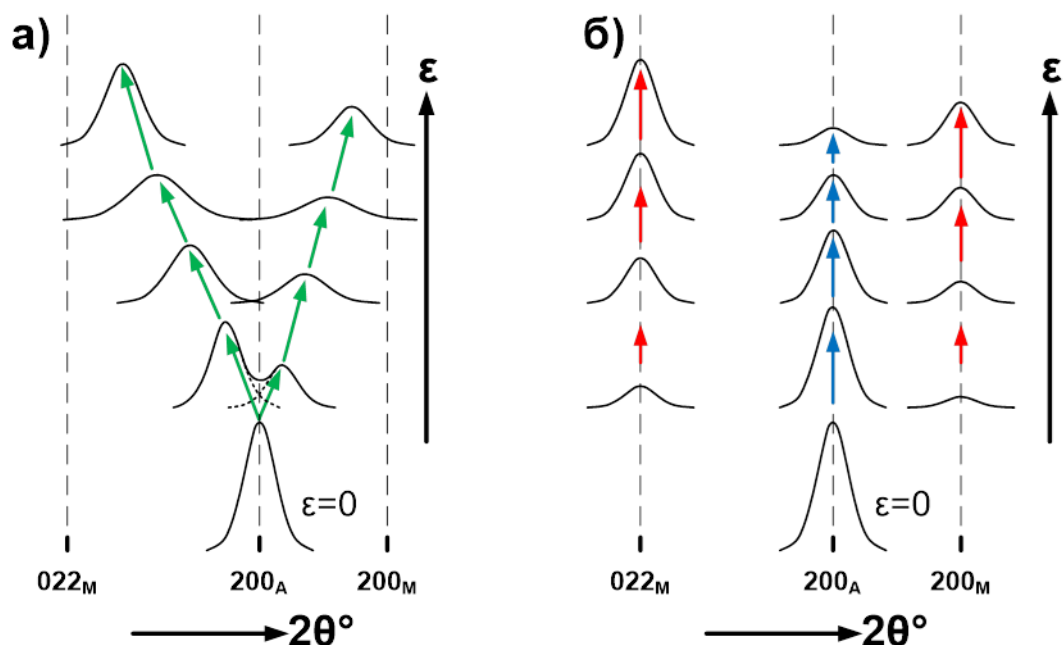


Рисунок 2.3 – Схематическое изображение ожидаемых изменений профилей рентгеновских линий $\{200\}_{B2}$, $(022)_{B19'}$ и $(200)_{B19'}$ в случаях непрерывного (а) и дискретного (б) изменения решетки в процессе превращения под напряжением (для сравнения с рисунком 2.2)

Для проверки дискретности механизма $\beta \rightarrow \alpha''$ превращения под нагрузкой был выбран сплав Ti-18Zr-14Nb в двух состояниях: соответствующих нанозеренной структуре с размером зерна $16,5 \pm 0,5$ и 41 ± 1 нм соответственно. Такие состояния сплава выбраны, чтобы перекрыть диапазон размеров зерен, включающий критический средний размер зерна (без разделения на β и α), при котором мартенситное превращение под напряжением уже не идет (29 ± 13 нм, см. Главу 3). При нагружении или дополнительной деформации прокаткой линии α'' -мартенсита наблюдаются только в случае образца со средним размером зерна больше критического: 41 ± 1 нм. Так, при деформации 2% отчетливо видна линия $202_{\alpha''}$, которая появляется и усиливается по мере увеличения деформации (рисунок 2.4). Причем линия возникает в стороне от пика 211_{β} β -фазы, а не плавно отделяется от нее, причем как нет и намека на смещение или несимметричность пика 110_{β} в сторону линии $020_{\alpha''}$. В то же время ни линия $202_{\alpha''}$, ни линия $020_{\alpha''}$, генетически связанная с линией 110_{β} , не наблюдаются даже после интенсивной деформации. Это подтверждает, что дискретный (мартенситный) механизм изменения решетки в ходе превращения под напряжением $\beta \rightarrow \alpha''$ в сплавах системы Ti-Zr-Nb действует во всем диапазоне средних размеров зерен, в котором оно реализуется (вплоть до 29 ± 13 нм).

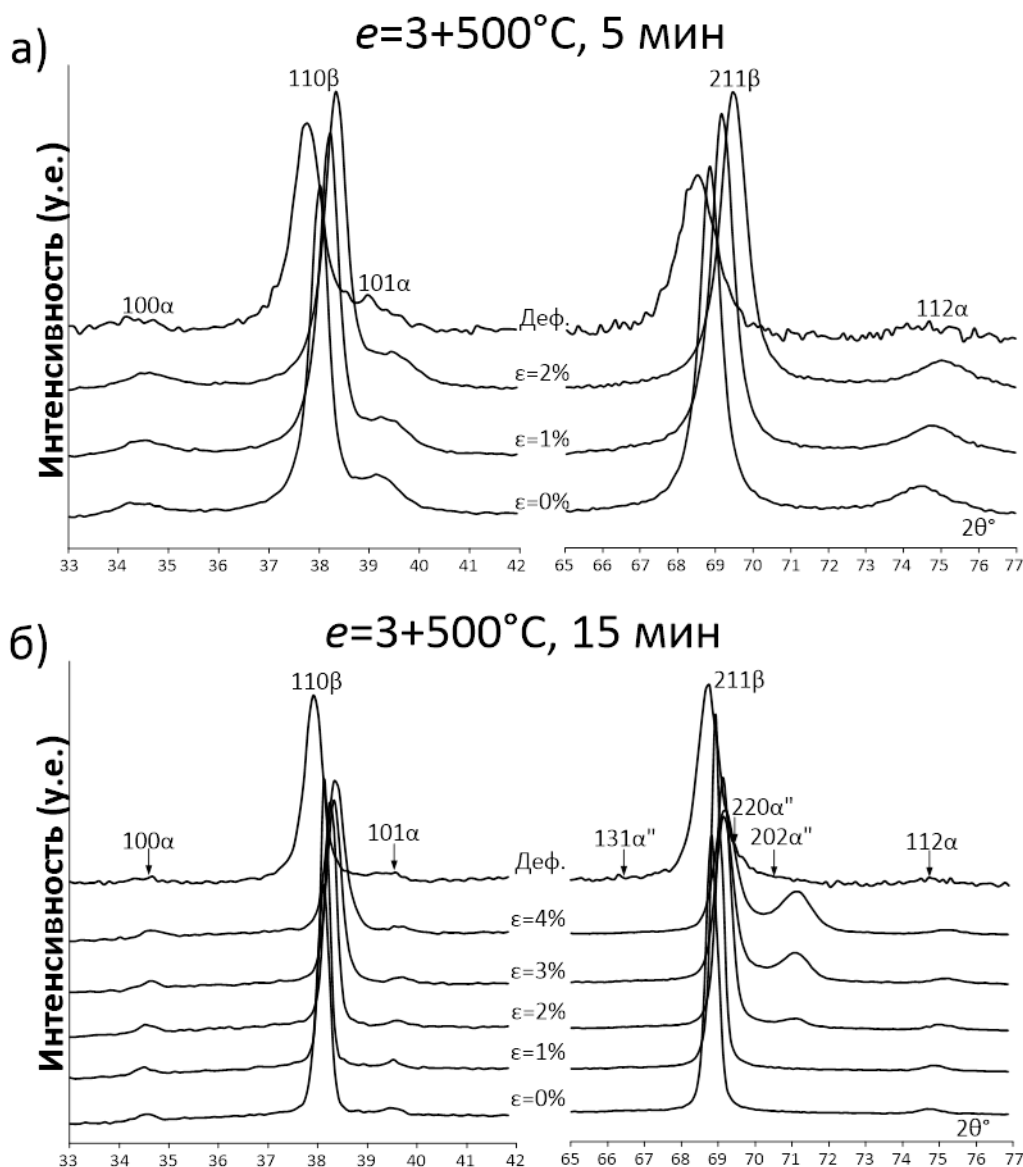


Рисунок 2.4 – Рентгеновские дифрактограммы *in situ*, снятые до и во время деформации растяжением и после стабилизирующей деформации сплава Ti-18Zr-14Nb, подвергнутого ТМО по режимам: (а) ХП (e=3)+ПДО (500 °С, 5 мин); (б) ХП (e=3)+ПДО (500 °С, 15 мин)

Глава 3. Влияние размера зерна в нанозеренной высокотемпературной фазе на особенности протекания мартенситного превращения

Еще в первой половине XX века было обнаружено понижение температур прямого мартенситного превращения при измельчении зерна аустенита, то есть стабилизация высокотемпературной фазы. Это явление наблюдается не только в сплавах с памятью формы (например, в сплавах на основе системы Ti-Ni), но и в сплавах с обычным нетермоупругим мартенситом (например, в системе Fe-Ni). Наиболее разумным объяснением этого эффекта представляется предложенное Лободюком в 2005 г. Так, при уменьшении размера зерна аустенита уменьшается и размер образующегося в нем кристалла мартенсита. Чем меньше вырастает кристалл мартенсита, тем меньшие напряжения он генерирует, и в какой-то момент этих напряжений становится уже недостаточно для запуска образования следующего кристалла мартенсита в соседнем зерне. Таким образом, теряется автокаталитичность реакции: образование кристаллов мартенсита перестает приводить к образованию еще большего количества мартенсита.

Это в свою очередь приводит к замедлению мартенситного превращения и снижению температур мартенситного превращения. При таком подходе, однако, не учитывается влияние искажений решетки в приграничных зонах, а вклад этих зернограничных искажений как фактора, препятствующего развитию процессов пластической деформации и фазовых превращений при измельчении зерна в нанометровом диапазоне его размеров, возрастает.

Как известно, формирование наноструктур благоприятно сказывается на реализации эффектов памяти формы и сверхупругости за счет упрочнения аустенита и уменьшения вклада пластической деформации. Многие работы по термомеханической обработке сплавов с памятью формы систем Ti-Ni и Ti-Zr-Nb направлены именно на измельчение зерна в попытке получить как можно более мелкое зерно. Однако возникает вопрос о целесообразности этой «гонки» и существовании некоего предельного размера зерна, ниже которого измельчение зерна не целесообразно. В пределе может существовать некий критический размер зерна аустенита D_{cr} , ниже которого мартенсит не будет образовываться. Причем этот размер должен различаться в зависимости от условий образования мартенсита (при охлаждении или деформации) и системы сплавов – например, Ti-Ni или Ti-Zr-Nb. Как будет показано ниже, именно эта закономерность оказывается принципиальной для объяснения описанных в Главе 1 аномалий в температурной зависимости функциональных свойств СПФ и объясняет существование оптимального размера зерна нанозеренной структуры для реализации наилучших функциональных свойств. Далее рассмотрим эти вопросы более подробно.

На основании статистического анализа распределения размеров зерен в СПФ Ti-50,61Ni после интенсивной ХП с $\epsilon=1,7$ и ПДО 300 °C, 5 мин (со средним размером зерна $2,3\pm0,2$ нм) и рентгенографического *in situ* исследования при растяжении была оценена объемная доля В2-аустенита, превратившегося при растяжении на 4% в В19'-мартенсит ($70\pm20\%$), а по ней определен критический размер зерна для протекания мартенситного превращения под напряжением (см. рисунок 3.1). Как видно из полученных результатов, не весь объем В2-аустенита претерпевает мартенситное превращение (см. рисунок 2.2). Таким образом, критический размер зерна В2-аустенита для мартенситного превращения под напряжением в нанозеренном СПФ Ti-Ni существует. И он составляет $4,5^{+0,8}_{-1,8}$ нм для конкретных условий деформации при комнатной температуре растяжением до 4% и напряжении 1500 МПа, что на порядок меньше критического размера зерна для образования мартенсита при охлаждении. Для ответа на вопрос, является ли полученный критический размер зерна окончательным, был использован прием стабилизации В19'-мартенсита небольшой пластической деформацией его холодной прокаткой. Сравнение профилей мультиплетов рентгеновских линий в окрестностях линий $\{110\}_{В2}$ и $\{211\}_{В2}$, полученных для образцов, деформированных растяжением (максимальная деформация 4%), и для дополнительно холоднокатаных образцов (максимальное остаточное обжатие 7%) после ПДО при 300 °C (5 мин), показало их полное совпадение (см. рисунок 3.2б,в). Следовательно, потенциал наведенного напряжением образования В19'-мартенсита был исчерпан при деформации растяжением на 4%. Таким образом, определенный критический размер зерна $\bar{D}_{cr}^{3D}=4,5^{+0,8}_{-1,8}$ нм для мартенситного превращения под напряжением соответствует абсолютному значению критического размера зерна для образования В19'-мартенсита под напряжением при комнатной температуре.

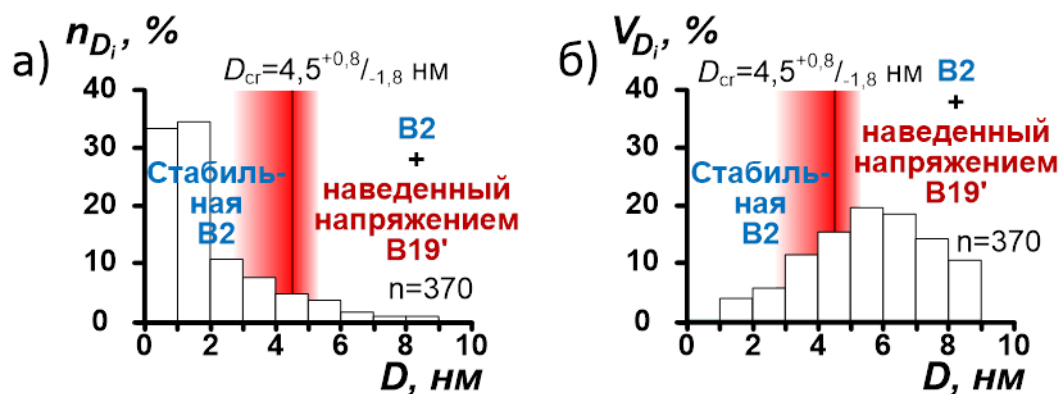


Рисунок 3.1 – Гистограммы распределения размеров зерен (а) и распределения объемных долей зерен (б) СПФ Ti-50,61Ni после ХП ($\epsilon=1,7$) и ПДО (300 °С, 5 мин) с визуальным обозначением D_{cr}

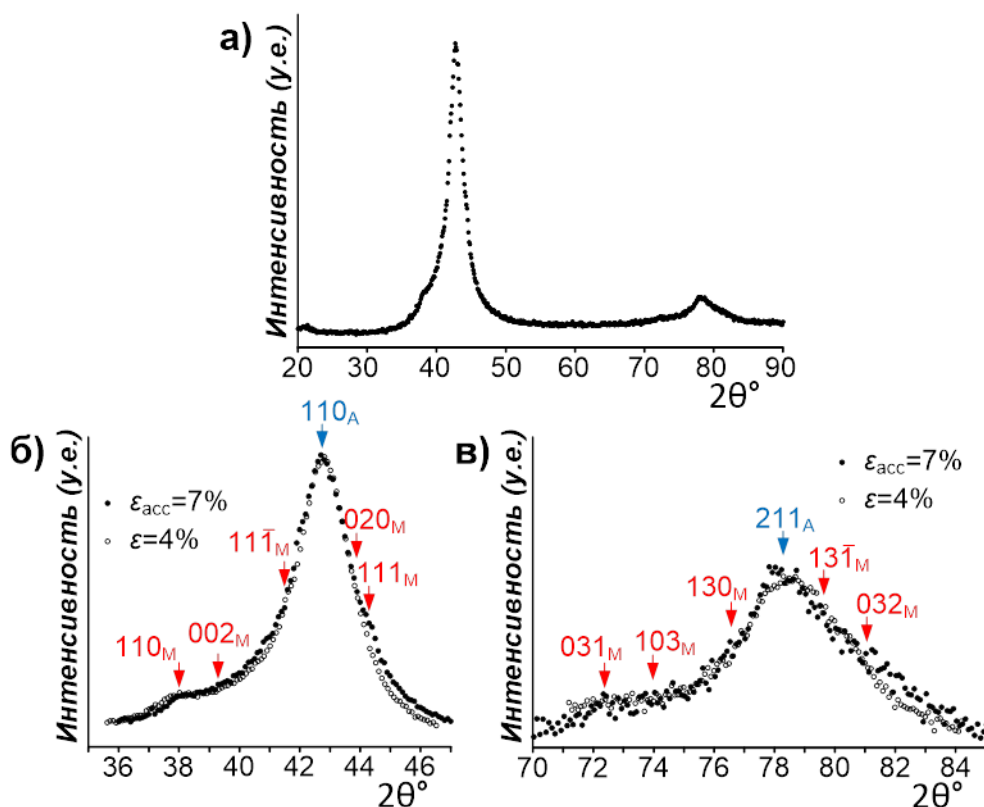


Рисунок 3.2 – Сравнение рентгеновских дифрактограмм растянутого (4%) и холоднокатаного (7%) образцов СПФ Ti-50,61Ni после ПДО при 300 °С (5 мин): (а) рентгеновская дифрактограмма холоднокатаного (7%) образца; сравнение профилей мультиплетов в окрестностях линий $\{110\}_{B2}$ (б) и $\{211\}_{B2}$ (в); растяжение (пустые кружки) и холодная прокатка (черные кружки)

Аналогичное использование комбинированного анализа ПЭМ и рентгенографического *in situ* исследования при растяжении с контрольной стабилизацией α'' -мартенсита ХП с остаточной деформацией 15% в случае метастабильного β -сплава с памятью формы Ti-18Zr-14Nb позволило сделать вывод, что в этом сплаве действительно

также существует критический размер зерна для $\beta \rightarrow \alpha''$ мартенситного превращения под напряжением (таблица 3.1). Так, при уменьшении среднего размера зерна до $16,5 \pm 0,5$ нм в исследуемых условиях α'' -мартенсит не образуется. Кроме того, результаты рентгенографических *in situ* исследований с охлаждением до -180 °С свидетельствуют также и о существовании критического размера зерна для $\beta \rightarrow \alpha''$ мартенситного превращения при охлаждении: α'' -мартенсит охлаждения не образуется при уменьшении среднего размера зерна до 41 ± 1 нм.

Таблица 3.1 – Фазовый состав СПФ Ti-18Zr-14Nb после различных режимов термомеханической обработки при нагружении/деформации и охлаждении

Термомеханическая обработка	Средний размер зерна β -фазы ($\bar{D}^{3D}$), нм на основании ПЭМ	Фазовый состав в зависимости от условий наблюдений и фазовые превращения по результатам рентгенографических <i>in situ</i> исследований со стабилизирующей ХП и при охлаждении
ХП($\epsilon=3$)+525 °С (5 мин)	450 ± 18	25 °С: $\beta + \alpha + \alpha''$ (мало) (α'' выделившийся при охлаждении после ПДО) $\epsilon=15\%$: $\beta + \alpha + \alpha''$ (много) (α'' образовавшийся при охлаждении после ПДО + наведенный напряжением) -180 °С: $\beta + \alpha + \alpha''$ (α'' выделившийся при глубоком охлаждении ниже точки M_n)
ХП($\epsilon=3$)+500 °С (15 мин)	41 ± 1	25 °С: $\beta + \alpha$ $\epsilon=15\%$: $\beta + \alpha + \alpha''$ (α'' наведенный напряжением) -180 °С: $\beta + \alpha$
ХП($\epsilon=3$)+500 °С (5 мин)	$16,5 \pm 0,5$	25 °С: $\beta + \alpha$ $\epsilon=15\%$: $\beta + \alpha$ -180 °С: $\beta + \alpha$

Расчеты объемной доли превращенной β -фазы позволили определить критические средние размеры зерна, ниже которых не идет превращение под напряжением и при охлаждении. Поскольку СПФ Ti-18Zr-14Nb находился в двухфазном $\beta + \alpha$ состоянии, то рассматривали два альтернативных (предельных) варианта распределения глобулярных частиц α -фазы, которые неотличимы от частиц β -фазы на светопольных изображениях ПЭМ: (1) они имеют такое же распределение размеров, как и зерна β -фазы (рисунок 3.3а,в); (2) все частицы α -фазы меньше, чем все зерна β -фазы. На основании второго варианта были скорректированы гистограммы распределения размеров зерен β -фазы (рисунок 3.3б,г). Такой комбинированный подход позволяет определить средний критический размер зерна, который составил 36 ± 13 нм для превращения при комнатной температуре. Это значение на порядок больше, чем для сплава с памятью формы Ti-Ni.

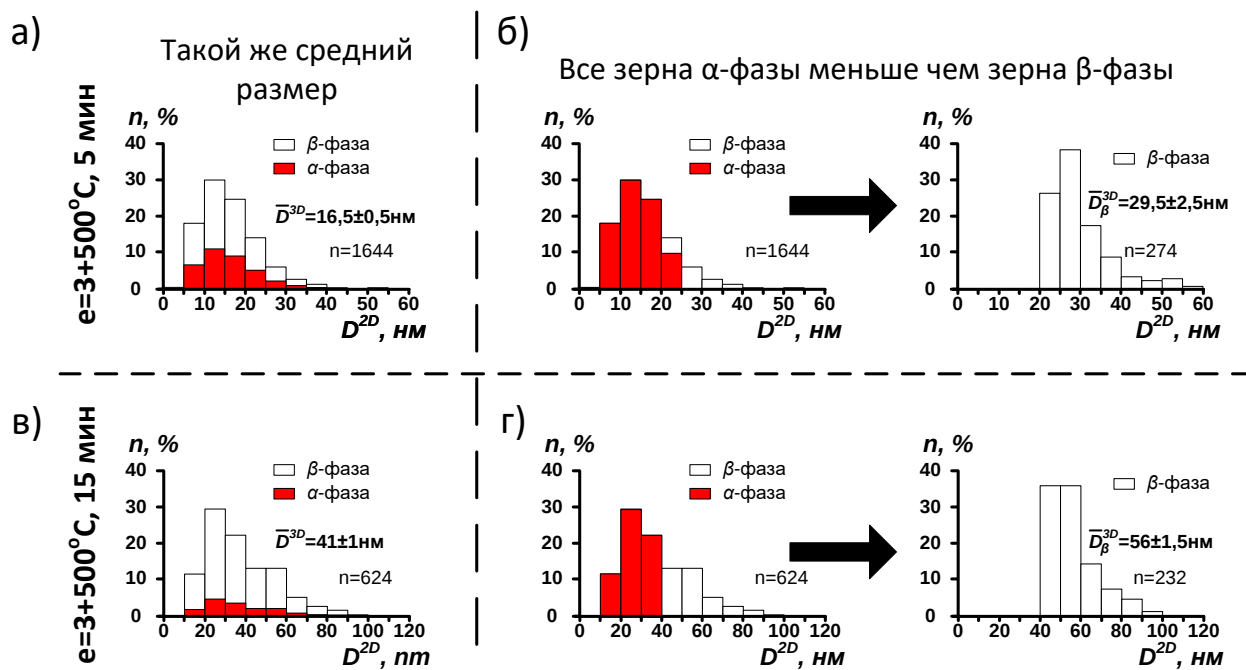


Рисунок 3.3 – Формирование гистограмм размеров зерен путем удаления вклада α -фазы (красные прямоугольники) в межграницные расстояния (длины хорд) и определение среднего размера зерна β -фазы в сплаве Ti-18Zr-14Nb после: (а, б) ХП ($e=3$)+ПДО (500 °C, 5 мин) и (в, г) ХП ($e=3$)+ПДО (500 °C, 15 мин) при двух предельных условиях: (а, в) зерна α -фазы имеют такой же средний размер и распределение зерен, как и β -фаза, и (б, г) все зерна α -фазы меньше, чем зерна β -фазы

В то же время критический размер зерна для превращения $\beta \rightarrow \alpha''$, вызванного охлаждением, определен как ~ 250 нм, что также примерно на порядок больше, чем для сплава Ti-Ni. Однако эта оценка требует более точного определения.

Полученное доказательство существования критического размера зерна для протекания $B2 \rightarrow B19'$ и $\beta \rightarrow \alpha''$ мартенситных превращений под нагрузкой в сплавах систем Ti-Ni и Ti-Zr-Nb и определение его величины позволяет объяснить наблюдаемые аномалии, заключающиеся в резком падении максимальной полностью обратимой деформации $\varepsilon_{r,1}^{\max}$ и максимального реактивного напряжения $\sigma_r^{\max}$ при измельчении зерна. Очевидно, что при измельчении структуры сплава в нанометровой области часть зерен переходила через критический размер и, соответственно, часть объема аустенита переставала участвовать в мартенситном превращении, что в свою очередь приводило к естественному снижению функциональных характеристик всего материала.

Глава 4. Аномалии теплового расширения/сжатия кристаллических решеток низкотемпературных фаз

Параметры кристаллической решетки мартенсита в сплавах с памятью формы – не просто фундаментальные ее константы, но и главный фактор, определяющий функциональные свойства СПФ, поскольку их соотношение с генетически связанными параметрами решетки аустенита определяет максимальную деформацию растяжения решетки при мартенситном превращении $\varepsilon_{\max}$, являющуюся кристаллографическим ресурсом обратимой деформации ($\varepsilon_r^{\max}$), то есть потенциальной максимальной обратимой

деформации в приближении монокристалла («монокристалл аустенита ↔ монокристалл мартенсита»). При этом ПРМ, а следовательно деформация $\varepsilon_{\max}$ и ее кристаллографическая ориентация, проявляют концентрационную, структурную и температурную зависимости. Так, концентрационная зависимость $\varepsilon_{\max}$ в СПФ Ti-Ni выражается в уменьшении $\varepsilon_{\max}$ при температуре M_n с 12 до 10.5% в интервале концентраций никеля от 50.0 до 51.05 ат.%, а в СПФ Ti-Nb $\varepsilon_{\max}$ резко уменьшается при увеличении концентрации ниобия. Структурная зависимость $\varepsilon_{\max}$, обнаруженная в СПФ Ti-Ni, выражается в уменьшении $\varepsilon_{\max}$ на величину до 1-1.5% при резком увеличении концентрации дефектов решетки (дислокаций, субграниц, границ зерен) в аустените. Температурная же зависимость выражается в уменьшении $\varepsilon_{\max}$ при повышении температуры. При этом структурная зависимость сохраняется: при увеличении концентрации дефектов решетки в аустените ПРМ и $\varepsilon_{\max}$ изменяются, но их температурные зависимости остаются неизменными. Принципиальную роль в этих изменениях кристаллографического ресурса обратимой деформации играет анизотропия концентрационных, структурных и температурных изменений ПРМ, поскольку именно она эти изменения $\varepsilon_{\max}$ и определяет.

В СПФ на основе Ti-Ni, как бинарных, так и тройных (Ti-Ni-(Fe, Co, Mn и др.)), анизотропия температурных изменений ПРМ была исследована. Эти изменения были обратимы по температуре, а их анизотропия заключалась в следующих закономерностях изменений параметров моноклинной решетки B19'-мартенсита: при повышении температуры параметры a и b увеличиваются, а параметр c и угол моноклинного искажения β уменьшаются. При этом было отмечено, что каждый из параметров решетки мартенсита стремится в сторону того параметра решетки исходного аустенита, с которым он генетически связан. Иными словами, поскольку при B2→B19' превращении бейновская деформация состоит в превращении выделенной в упорядоченной на основе ОЦК решетке B2 ГЦТ ячейки с ПРА a_{B2} и $b_{B2}=c_{B2}=\sqrt{2}a_{B2}$ в моноклинную ячейку с ПРМ $a_{B19'}$, $b_{B19'}$, $c_{B19'}$ и углом моноклинности $\beta>90^\circ$, причем $a_{B19'}<a_{B2}$, $b_{B19'}<b_{B2}$, а $c_{B19'}>c_{B2}$, то при нагреве ПРМ $a_{B19'}$ и $b_{B19'}$ увеличиваются в сторону ПРА соответственно a_{B2} и b_{B2} , ПРМ $c_{B19'}$ уменьшается в сторону ПРА c_{B2} , а угол β уменьшается в сторону 90° .

В безникелевых СПФ на основе Ti-Nb анизотропия температурных изменений ПРМ α'' была исследована. Эти изменения, как и в СПФ Ti-Ni, были обратимы по температуре, а их анизотропия заключалась в следующих закономерностях изменений параметров орторомбической (ОР) решетки α'' -мартенсита: при повышении температуры параметр $a_{\alpha''}$ увеличивается, $b_{\alpha''}$ уменьшается, а $c_{\alpha''}$ мало изменяется. При этом и здесь каждый из ПРМ при нагреве стремится в сторону того ПРА, с которым он генетически связан. В этих СПФ при мартенситном $\beta\rightarrow\alpha''$ превращении бейновская деформация переводит выделенную в ОЦК решетке β ГЦТ ячейку с ПРА a_β и $b_\beta=c_\beta=\sqrt{2}a_\beta$ в ОР ячейку с ПРМ $a_{\alpha''}$, $b_{\alpha''}$ и $c_{\alpha''}$, причем $a_{\alpha''}<a_\beta$, $b_{\alpha''}>b_\beta$, а $c_{\alpha''}\approx c_\beta$, и соответственно при нагреве ПРМ $a_{\alpha''}$ увеличивается в сторону ПРА a_β , ПРМ $b_{\alpha''}$ уменьшается в сторону ПРА b_β , а ПРМ $c_{\alpha''}$ остается приблизительно равным ПРА c_β .

При сохранении указанных соотношений между ПРМ и ПРА соотношения между любыми генетически связанными кристаллографическими элементами (межплоскостными расстояниями и углами) мартенсита и аустенита должны изменяться так, чтобы они не нарушали соотношений между ПРМ и ПРА. Точнее, при нагреве те элементы решетки мартенсита, которые были больше соответствующих элементов решетки аустенита, должны уменьшаться, а те, которые были меньше, – увеличиваться. В последующих более подробных дифракционных исследованиях были прослежены температурные изменения координат различных дифракционных линий мартенсита и построены тензоры коэффициентов теплового «расширения» решеток мартенсита и их температурные зависимости, а также предположен флуктуационный атомный механизм

этих изменений: возникновение и развитие нанодоменов с решеткой β -фазы при нагреве α'' -мартенсита.

Однако в проведенных исследованиях упущены два принципиально важных обстоятельства, прояснение которых должно способствовать пониманию физической природы явления. Во-первых, вопрос о том, насколько строго сохраняется тип (сингония) решетки мартенсита при анизотропном изменении ее параметров, не решался и даже не возникал. Иными словами, искажается ли моноклинная симметрия решетки мартенсита в СПФ Ti-Ni и орторомбическая симметрия решетки мартенсита в безникелевых титановых СПФ, например, в результате аустенитоподобных атомных смещений, при их стремлении к, соответственно, решеткам B2 и β в ходе нагрева? Или деформация решетки развивается однородно и постепенно при сохранении совершенства ее симметрии?

Во-вторых, в предыдущих исследованиях температурных зависимостей ПРМ в СПФ Ti-Ni и Ti-Zr(Nb) вопрос о временной или скоростной зависимости параметров решетки мартенсита и, соответственно, кристаллографического ресурса обратимой деформации, т.е. стабильности наведенной деформации и восстановленной формы, (и даже просто о существовании этой зависимости) не затрагивался. Однако в работах по СПФ Ti-Ni и Ti-Nb-Ta содержатся данные, которые могут свидетельствовать о существовании такой временной зависимости.

Указанные нерешенные вопросы и послужили мотивирующими факторами для проведения рентгенографических исследований *in situ* и *ex situ* температурно-временных зависимостей параметров решетки мартенсита СПФ Ti-Ni и Ti-Zr-Nb в настоящей работе, целью которой было (1) проверить существование временной зависимости параметров решетки мартенсита и (2) выяснить, насколько строго сохраняется тип (сингония) решетки мартенсита при изменении ее параметров в ходе нагрева-охлаждения.

Для проведения исследований были выбраны два модельных СПФ, находящихся в мартенситном состоянии при $T_{\text{комн.}}$: Ti-50,26Ni (решетка B19') и Ti-18Zr-12Nb (решетка α''). Температурные интервалы обратного превращения были определены методами ДСК (для Ti-Ni), измерения электросопротивления (для Ti-Zr-Nb) и рентгенографического *in situ* исследования для обоих сплавов.

На первом этапе проводили рентгенографическое исследование стабильности решетки мартенсита при выдержках в течение 30 дней при $T_{\text{комн.}}$ и 12 часов при температуре частичного обратного превращения, то есть потери стабильности мартенситом (соответственно 70 °C для Ti-Ni и 150 °C для Ti-Zr-Nb) в режиме *in situ*. Сравнительный анализ рентгенограмм и параметров решеток мартенситов показал полную стабильность исходных параметров решетки мартенсита при выдержках в условиях эксперимента.

На втором этапе аномалии поведения кристаллических решеток низкотемпературных (мартенситных) фаз исследовали методами рентгенографического исследования как *in situ*, так и *ex situ* при разных комбинациях нагрева-охлаждения со скоростями от 0,03 °C/сек до >50 °C/сек в интервале температур от ≤ -180 °C (значительно ниже M_s) до температуры частичного обратного превращения: 70 °C для Ti-Ni и 150 °C для Ti-Zr-Nb. Схемы эксперимента представлены на рисунке 4.1.

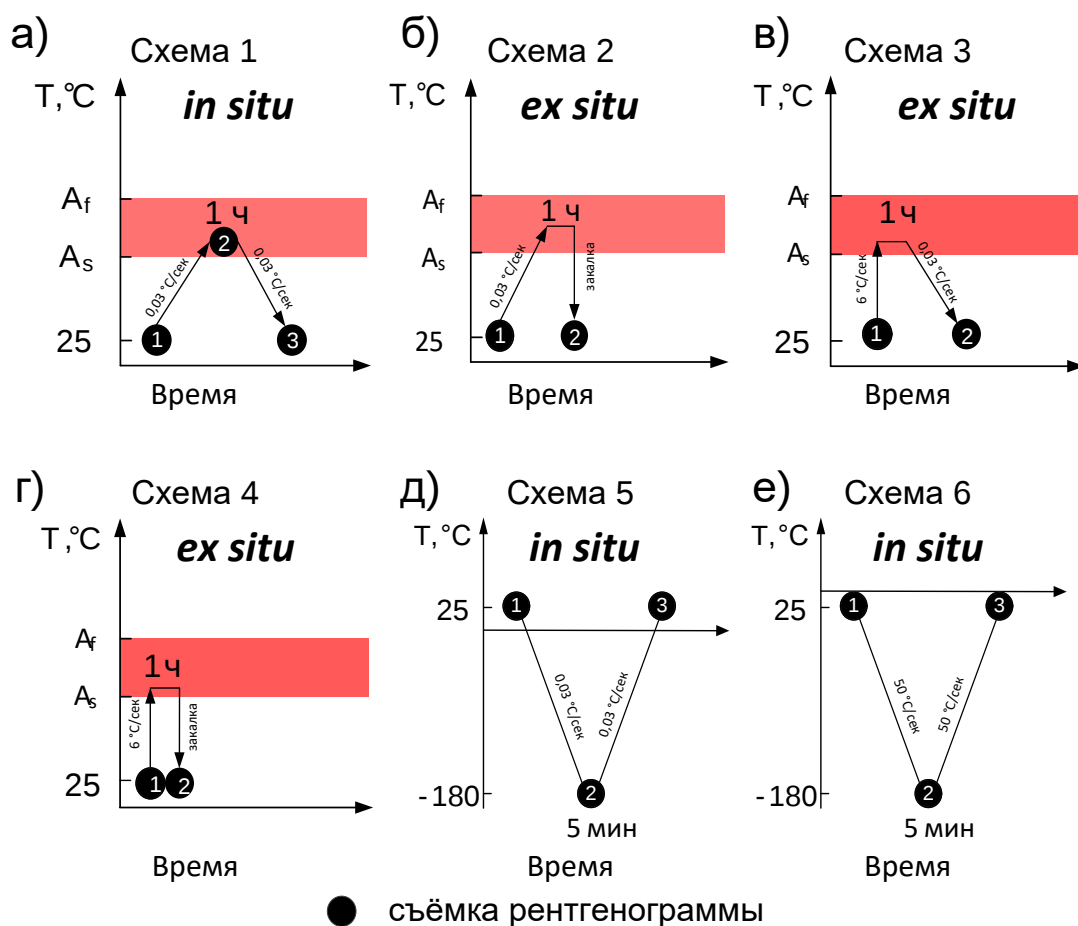


Рисунок 4.1 – Схемы эксперимента по поиску скоростной зависимости параметров решетки мартенсита в СПФ Ti-50,26Ni и Ti-18Zr-12Nb: а-г – в интервале от $T_{\text{комн.}}$ до температуры нестабильности мартенсита, д,е – в интервале стабильного существования мартенсита от $T_{\text{комн.}}$ до $\leq -180^\circ\text{C}$; а,д – медленные нагрев и охлаждение, б – медленный нагрев и быстрое охлаждение, в – быстрый нагрев и медленное охлаждение, г,е – быстрые нагрев и охлаждение

Результаты исследования температурных зависимостей параметров кристаллических решеток мартенсита, критерия Фишера (F) и ширины рентгеновских линий мартенсита в зависимости от режима нагрева-охлаждения представлены на рисунках 4.2 и 4.3. Критерий Фишера позволяет оценить соответствие реальной, полученной экспериментально рентгенограммы расчетной рентгенограмме, построенной по рассчитанным МНК параметрам решетки мартенсита. Оценка ширины рентгеновских линий фазы (на половине высоты) позволяет контролировать искажения решетки существующей фазы и отклонения от ее правильной симметрии вследствие образования локальных атомных смещений. Видно, что при нагреве-охлаждении в исследованном диапазоне температур происходит обратимое анизотропное изменение параметров решетки мартенсита B19'-фазы в Ti-50,26Ni и α'' -фазы в Ti-18Zr-12Nb. Анизотропия изменения параметров решетки мартенсита при нагреве такова, что они стремятся к «генетически» связанным с ними параметрам высокотемпературной фазы (B2 и β), но не достигают их к моменту обратного превращения (кроме параметра c в Ti-18Zr-12Nb, который изначально близок к соответствующему параметру решетки β -фазы).

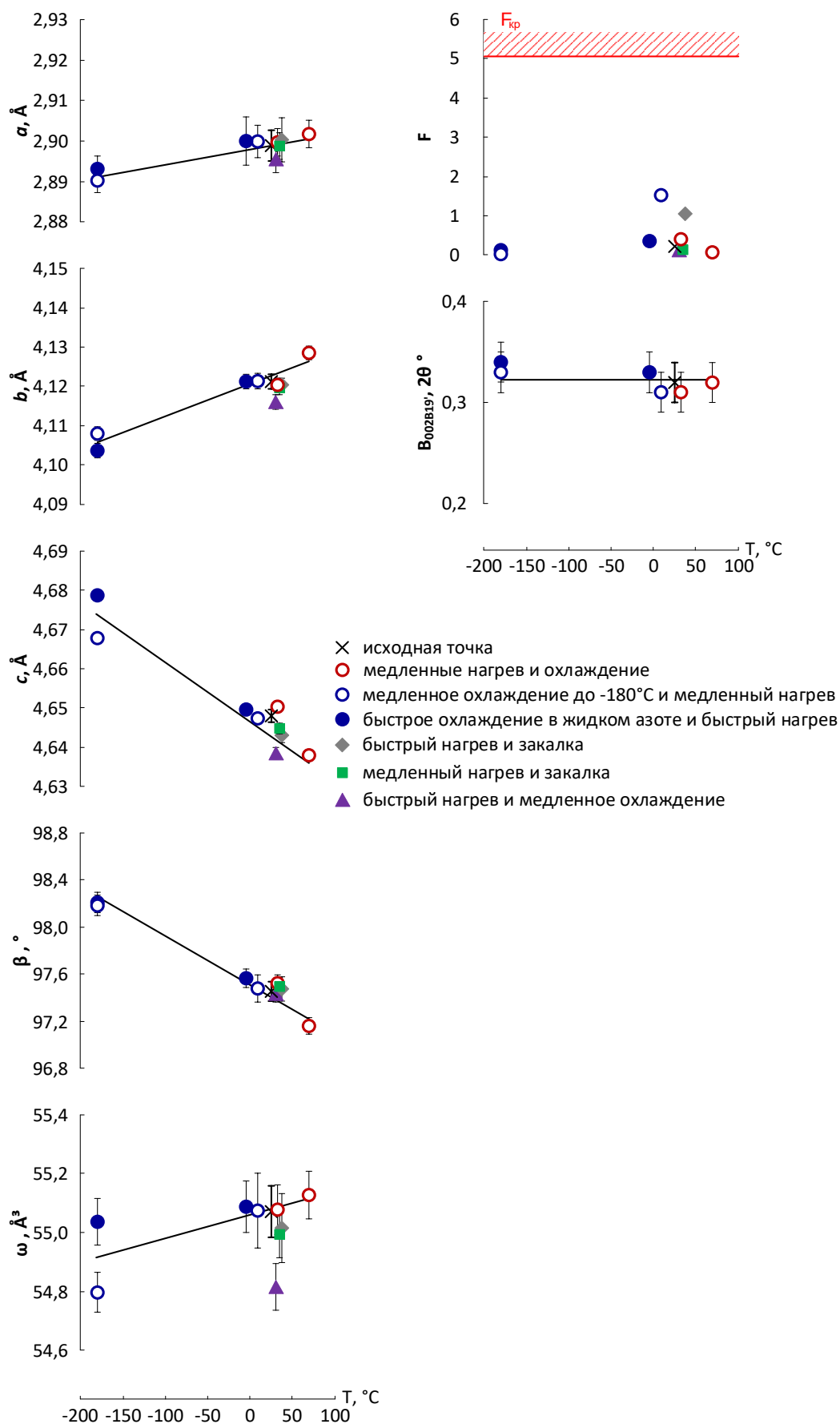


Рисунок 4.2 – Параметры решетки B19'-мартенсита a , b , c , β , объем элементарной ячейки мартенсита $\omega = a \cdot b \cdot c \cdot \sin(\beta)$, критерий Фишера (F) и ширина рентгеновской линии $B_{002B19'}$ СПФ Ti-50,26Ni, полученные по разным схемам нагрева-охлаждения

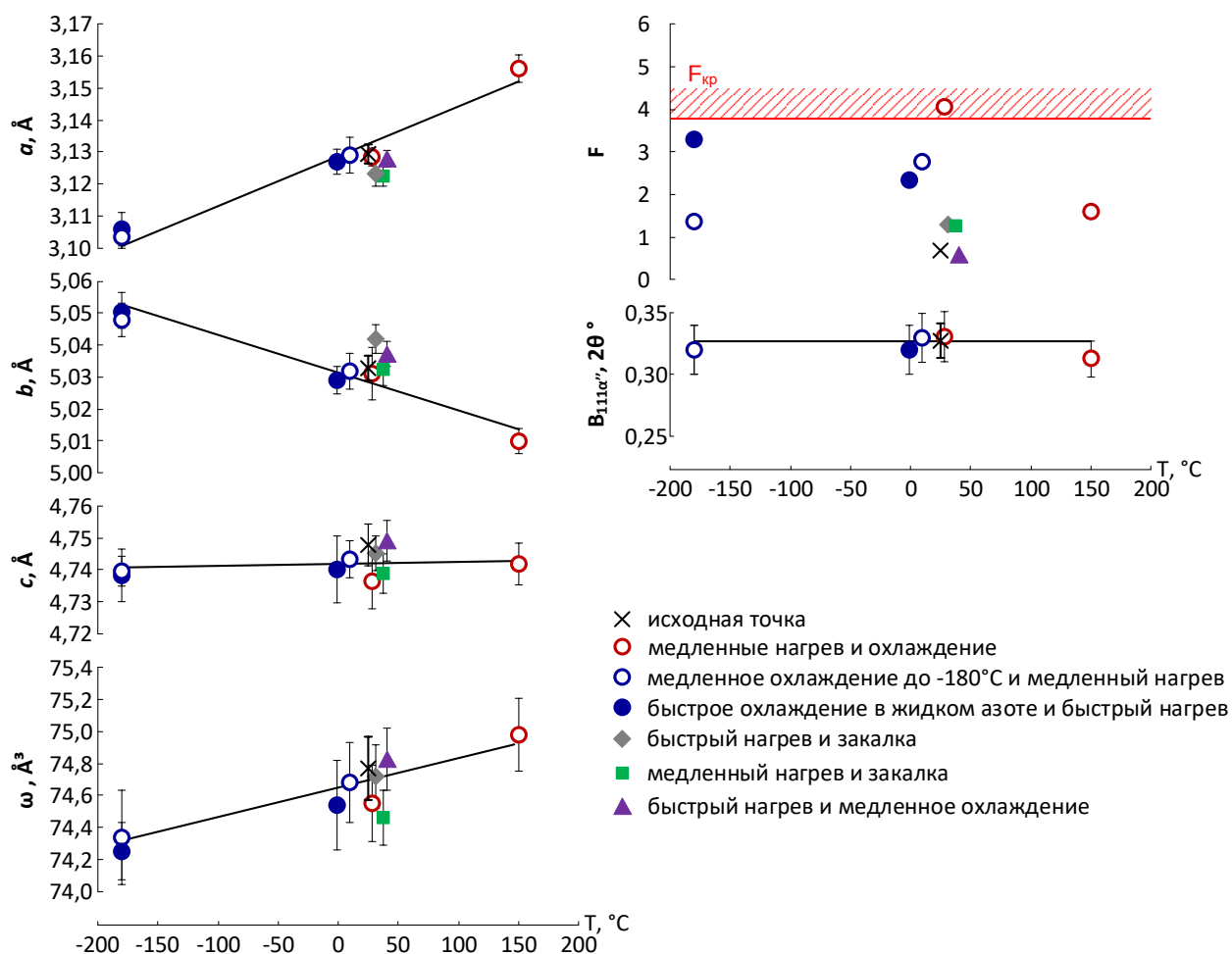


Рисунок 4.3 – Параметры решетки α'' -мартенсита a , b , c , объем элементарной ячейки мартенсита $\omega = a \cdot b \cdot c$, критерий Фишера (F) и ширина рентгеновской линии $B_{111\alpha''}$ СПФ Ti-18Zr-12Nb, полученные по разным схемам нагрева-охлаждения

При этом параметры решетки мартенсита обратимы во всем исследованном интервале температур при различных комбинациях скоростей нагрева и охлаждения (от 0,03 $^{\circ}\text{C}/\text{сек}$ до >50 $^{\circ}\text{C}/\text{сек}$), их величины не зависят от времени рентгеновской съемки или выдержки при данной температуре в интервале существования мартенсита. Это справедливо даже для температуры -180 $^{\circ}\text{C}$, при которой диффузионные и другие релаксационные процессы не реализуются в этих сплавах, а соответствующие этой температуре ПРМ успевают установиться даже при резкой закалке от $T_{\text{комн.}}$. Можно предположить, что ПРМ принимают соответствующие данной температуре значения сразу по достижении этой температуры (без инкубационного периода).

Ширина рентгеновских линий мартенсита ($B_{002B19'}$ и $B_{111\alpha''}$) и форма их профиля при любых комбинациях скоростей нагрева и охлаждения и временах выдержки в исследованных пределах не изменяются. Это указывает на отсутствие явлений, подобных предмартенситным, – обратимого уширения рентгеновских линий аустенита с приближением к точке M_n в области формирования нанодоменов промежуточной структуры сдвига. Величина критерия Фишера (F), определяющего приемлемость решения задачи расчета ПРМ в принятых типах решетки (моноклинной и орторомбической), нигде не превышает критическую. Это также свидетельствует о сохранении неискаженной сингонии решетки мартенсита и изменении решетки как целого путем однородного сдвига – при приближении к интервалу обратного мартенситного

превращения. Признаки реализации флуктуационной модели развития анизотропных изменений ПРМ отсутствуют.

Глава 5. Аномалии упругого поведения высокотемпературной фазы в сплавах Ti-Zr-Nb

В Главах 2 и 3 диссертации речь шла о механизмах превращений решеток высокотемпературных фаз ($B2$ и β), непосредственно определяющих аномальные отклонения от регулярного функционального и механического поведения СПФ Ti-Ni и Ti-Zr-Nb. В данной же главе диссертации будет показано, что и сама решетка высокотемпературной β -фазы без всякого ее превращения, а только в силу специфического упругого взаимодействия составляющих ее атомов может быть источником аномалии физического свойства – в данном случае элинварного эффекта.

Сплавы с памятью формы на основе Ti-Nb долго рассматривали в основном как биосовместимые материалы с низкой жесткостью для нагруженных имплантатов. Однако недавно в сплавах Ti-Nb и некоторых других сплавах на основе титана был обнаружен элинварный эффект, т.е. аномальное практически постоянное значение модуля упругости в определенном диапазоне температур – в отличие от его нормального уменьшения с ростом температуры. Были предложены различные физические механизмы, объясняющие элинварное поведение, в том числе компенсирующие нормальную температурную зависимость модуля упругости:

1) Взаимодействие магнитных доменов. Искажения решетки, приводящие к элинварному поведению, могут быть вызваны специфическим взаимодействием магнитных доменов. Это изначальное объяснение элинварного эффекта на основе ферромагнитных сплавов на основе Fe-Ni-Cr.

2) Фазовые превращения. Фазовые превращения при охлаждении из высокомодульной в низкомодульную фазу могут вызывать самокомпенсирующиеся изменения модулей упругости.

3) Предпереходные явления. В СПФ обратимые предпереходные эффекты, такие как размягчение решетки и образование нанодоменов, могут компенсировать нормальные температурные изменения модулей упругости.

4) Высокая плотность дислокаций. Сильно деформированные СПФ на основе Ti-Nb и Ti-Ni с чрезвычайно высокой плотностью дислокаций ($\rho > 10^{11} \text{ см}^{-2}$), полученной в результате интенсивной пластической деформации, например, прокатки с обжатием 90%, проявляют элинварный эффект ниже температуры релаксации дефектов. После отжига и протекания процессов полигонизации и рекристаллизации сплав возвращается к обычному упругому поведению.

5) Анизотропия температурной зависимости модуля упругости в кристаллической решетке с низкой симметрией. Очень слабые температурные изменения модуля упругости наблюдались в определенном кристаллографическом направлении моноклинной решетки B19'-мартенсита (Ti-Ni СПФ).

6) Уникальное межатомное взаимодействие, присущее кристаллической решетке конкретного состава, предположенное в нашей работе 2018 года. Позднее в 2020 г. А.В. Шапеев и др. предсказали чрезвычайно слабую температурную зависимость модуля упругости в чистом β -титане в больших пределах на основе моделирования моментного

тензорного потенциала. Однако до сих пор не было получено экспериментальных данных, подтверждающих это теоретическое предсказание.

Последний из упомянутых механизмов обуславливает новый тип элинварного поведения в необычно широком диапазоне температур, который наблюдался нами при охлаждении СПФ Ti-22Nb-6Zr в эксперименте на крутильном маятнике (см. рисунок 5.1), но его природа оставалась неясной. Поэтому представлялось важным разобраться в механизме такого поведения и попытаться определить возможность управления им и пределы такого управления. Результаты этого исследования и их обсуждения содержатся в данной части работы.

Проверочные эксперименты показали, что ни один из первых пяти перечисленных выше механизмов не может объяснить обнаруженное элинварное поведение. Так, намагниченность, измеренная в полигонизованном сплаве, на три порядка ниже, чем у классического ферромагнитного коммерчески чистого железа (см. рисунок 5.2). Она даже ниже, чем в немагнитном титане Grade 2, и не меняется после эксперимента с крутильным маятником.

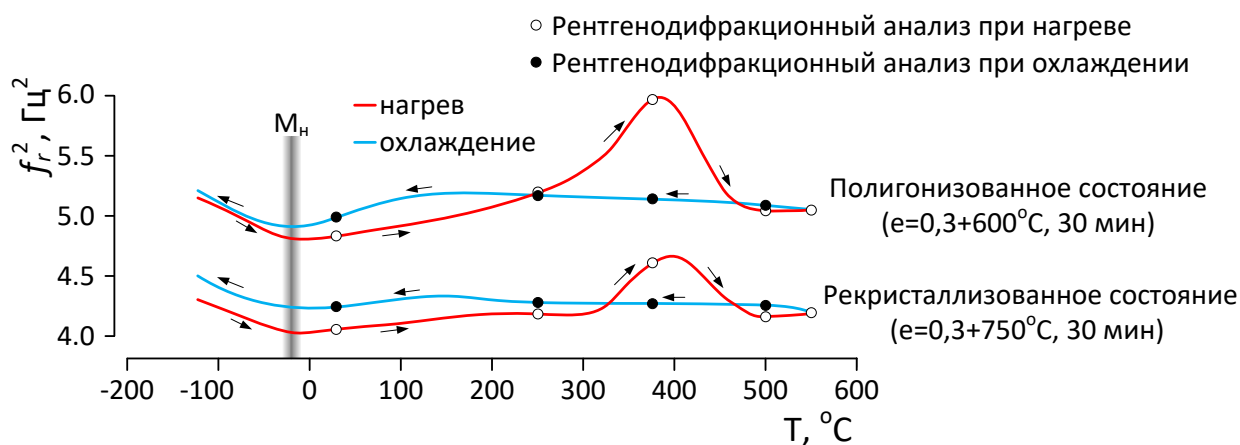


Рисунок 5.1 – Температурная зависимость квадрата резонансной частоты в полигонизованном и рекристаллизованном Ti-22Nb-6Zr; ○ и ● – характерные температуры нагрева и охлаждения, выбранные для рентгенодифракционного анализа. (Величина f_r^2 пропорциональна модулю упругости)

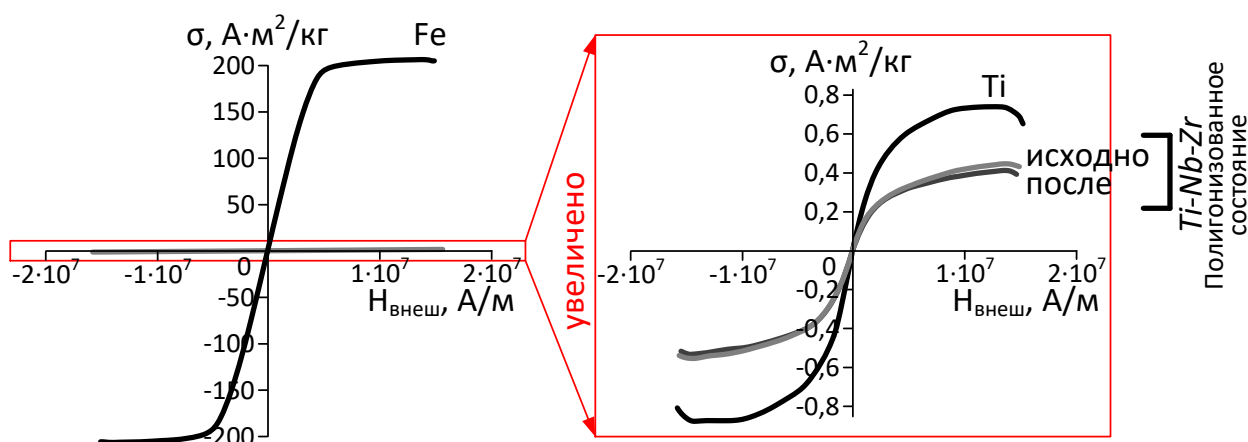


Рисунок 5.2 – Кривые намагничивания полигонизованного СПФ Ti-22Nb-6Zr в сравнении с коммерчески чистым железом (Fe) и титаном Grade 2 (Ti)

По результатам рентгенографического исследования сплава после закалки от характеристических температур цикла нагрева-охлаждение (рисунок 5.3) не обнаружено фазовых превращений в области проявления элинварного поведения. Единственное наблюдаемое фазовое превращение – это выделение, а затем растворение ω -фазы при нагреве в области температур, соответствующих пику при 375 °С на температурных зависимостях квадрата резонансной частоты, полученных на крутильном маятнике. Кроме того, исходя из параметров решетки и ширины линии β -фазы, определенных из этих рентгенограмм, можно сделать вывод о стабильности β -фазы и отсутствии в ней концентрационных неоднородностей, а значит и смещения интервала предмартенситных (предпереходных) явлений в области проявления элинварного поведения. Наконец, указанное элинварное поведение наблюдается при охлаждении β -фазы, как содержащей повышенную плотность дислокаций (полигонизованной), так и «бездефектной» (рекристаллизованной).

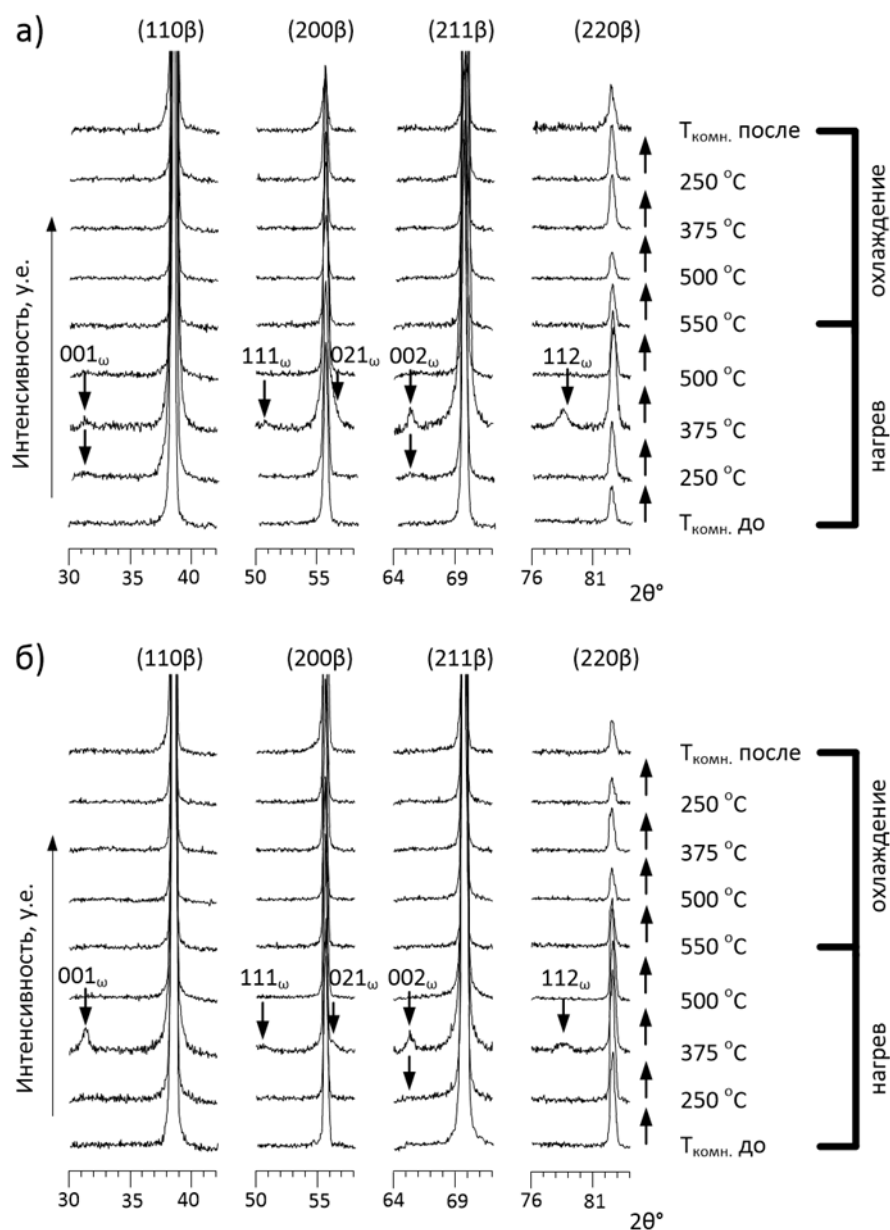


Рисунок 5.3 – Рентгеновские дифрактограммы (а) полигонизованного и (б) рекристаллизованного Ti-22Nb-6Zr

Таким образом, при исследовании β -сплава Ti-22Nb-6Zr впервые обнаружено элинварное поведение нового типа, являющееся примером элинварного поведения присущего (естественного) ОЦК β -фазе этого сплава. Оно не является результатом магнитных взаимодействий, фазовых превращений, предпереходных явлений, высокой плотности дислокаций или низкой симметрии кристаллической решетки, а свойственно этому сплаву благодаря специфическим атомным упругим взаимодействиям, что было подтверждено с помощью атомистического моделирования упругих свойств (см. далее рисунок 5.7).

Далее была предпринята попытка получить двухстороннее (и при нагреве, и при охлаждении) элинварное поведение, для чего провели эксперимент с повышением скорости нагрева-охлаждения для подавления выделения ω -фазы при нагреве (рисунок 5.4).

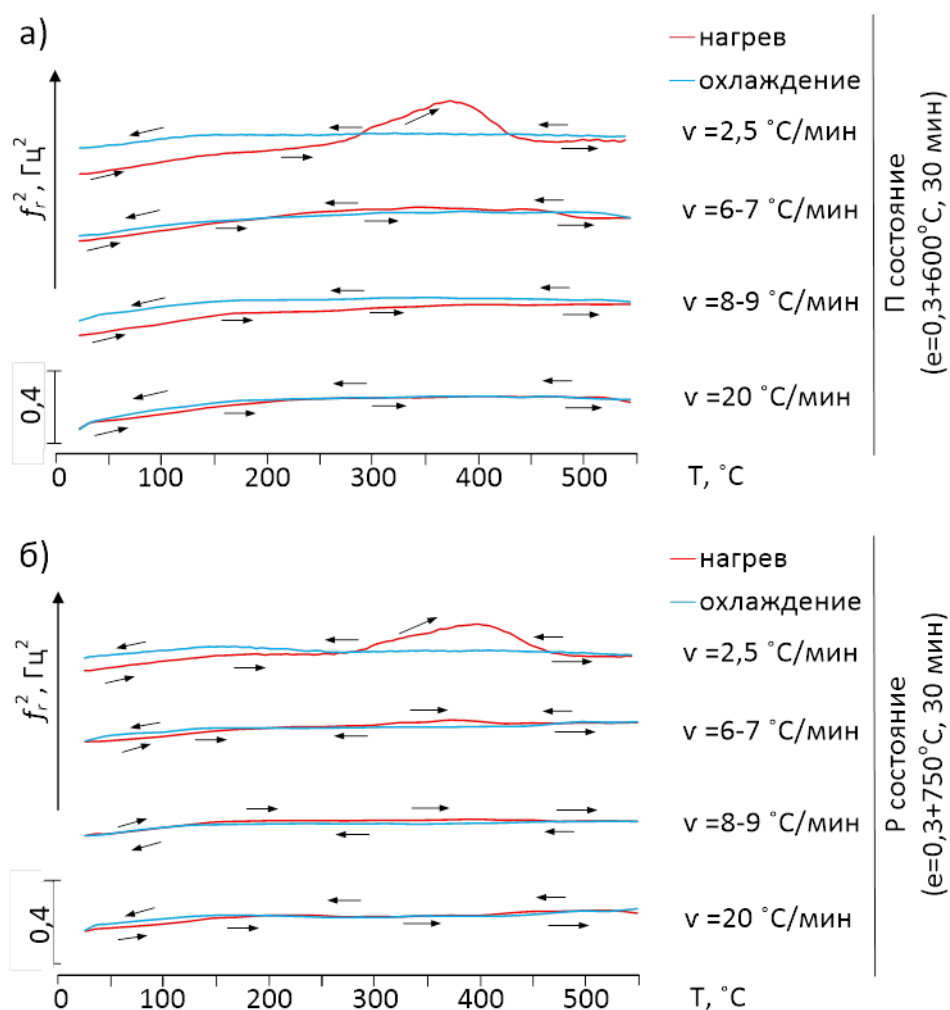


Рисунок 5.4 – Температурная зависимость f_r^2 в (а) П и (б) Р состояниях сплава Ti-22Nb-6Zr в цикле нагрева-охлаждения с различными скоростями нагрева-охлаждения

Видно, что полноценное (двухстороннее: как при нагреве, так и при охлаждении) собственное элинварное поведение может быть получено в сплаве Ti-22Nb-6Zr в широком диапазоне температур – от 150 до 550 °C ($\Delta T=400$ °C) – при скорости нагрева-охлаждения 8-9 °C/мин и выше, обеспечивающей подавление образования ω -фазы при нагреве. Кроме того, такое поведение с температурным коэффициентом $f_r^2 \approx 10^{-5}$ °C⁻¹ является стабильным, повторяемым и не зависит от структурного состояния β -фазы – содержит ли она

полигонизованную дислокационную субструктуру или «бездефектную» рекристаллизованную структуру (рисунок 5.5). Параллельные результаты дилатометрических исследований в интервале температур элинварного поведения свидетельствуют о том, что в сплаве Ti-22Nb-6Zr в наблюдаемых условиях такое элинварное поведение не сопровождается инварным поведением.

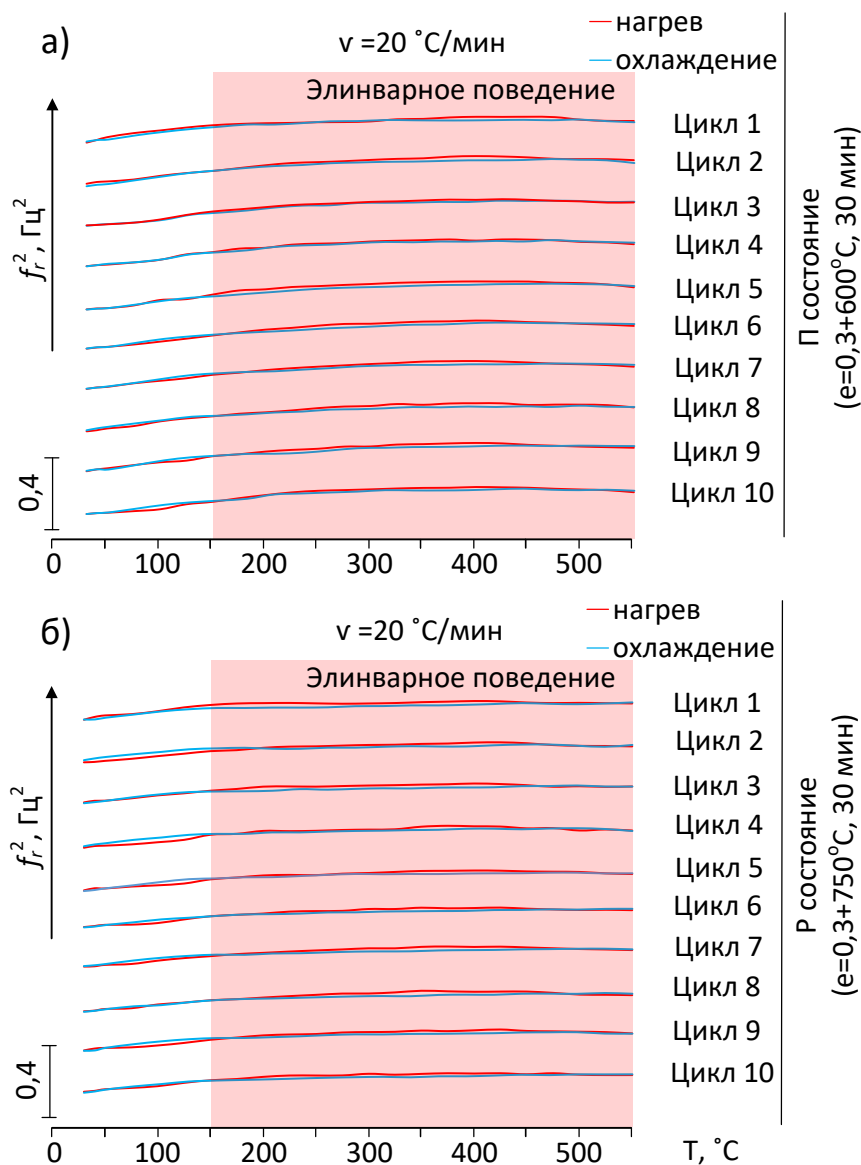


Рисунок 5.5 – Температурная зависимость f_r^2 в (а) П и (б) Р состояниях сплава Ti-22Nb-6Zr в процессе термоциклирования при высокой скорости нагрева-охлаждения (20 °C/мин)

Далее был проведен поиск элинварного поведения такого типа в родственных сплавах (см. рисунок 5.6): метастабильном β -сплаве с памятью формы Ti-15Nb-18Zr, упорядоченном СПФ Ti-50Ni и стабильном β -сплаве Ti-50Nb. В результате элинварное поведение, аналогичное по абсолютной величине f_r^2 и его температурной стабильности наблюдаемому в СПФ Ti-22Nb-6Zr, наблюдали в стабильном β -сплаве Ti-50Nb в двух более узких температурных диапазонах ($T_{\text{комн.}} \leftrightarrow 180$ °C и $370 \leftrightarrow 550$ °C), разделенных неэлинварным диапазоном. В неупорядоченном метастабильном β -Ti-15Nb-18Zr и B2-упорядоченном Ti-50.0Ni СПФ элинварное поведение не обнаружено.

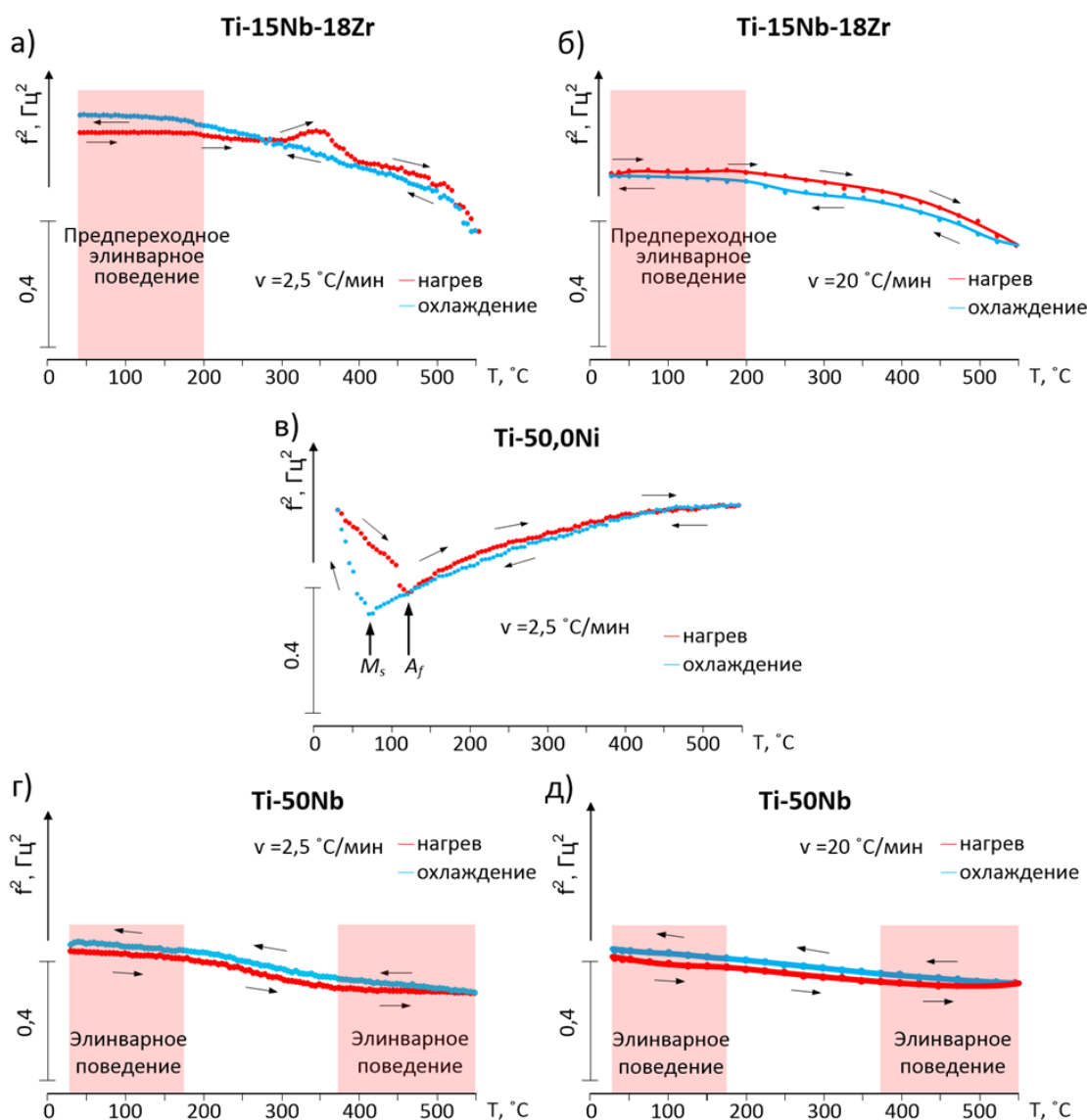


Рисунок 5.6 – Температурная зависимость f_r^2 в неупорядоченном метастабильном β -сплаве Ti-15Nb-18Zr (а и б), упорядоченном B2-сплаве Ti-50Ni с памятью формы (в) и стабильном β -сплаве Ti-50Nb (г и д) при термоциклировании со скоростью 2,5 °C/мин (а, в и г) и 20 °C/мин (б и д)

Описанные выше наблюдения за элиноварным поведением с помощью крутильного маятника были далее дополнены численным моделированием на атомном уровне и механическими испытаниями на макроскопическом механическом уровне. Первый подход прояснил физические истоки обнаруженного нетипичного элиноварного эффекта, а второй открыл возможности для его практического применения. Численное моделирование исходя из первых принципов проводили Л.Н. Колотова и А.И. Зеленина по методике, представленной в работах С. Старикова 2018 и 2021 гг. и Д. Смирновой 2017 г. Механические испытания проводили на нагружающем дилатометре в упругой области в интервале температур проявления элиноварного поведения в эксперименте на крутильном маятнике. Полученные разными методами температурные зависимости упругого модуля представлены на рисунке 5.7 и показали хорошее совпадение.

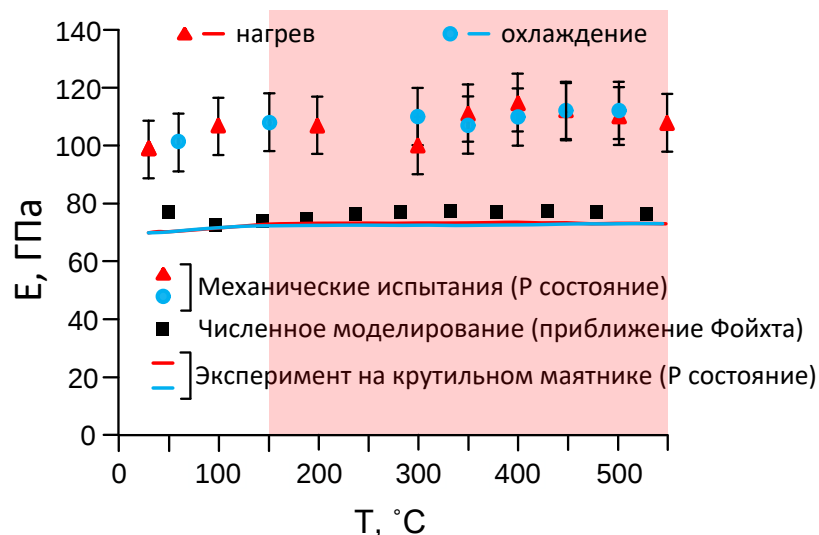


Рисунок 5.7 – Температурные зависимости модуля Юнга E сплава Ti-22Nb-6Zr в P состоянии, полученные с помощью механических испытаний, экспериментов с крутильным маятником и численного моделирования для β -фазы Ti-22Nb-6Zr с использованием подхода Фойхта

Описанное элинварное поведение, существование которого было подтверждено не только физическими экспериментами и численным моделированием, но и механическими испытаниями, представляет не только фундаментальный интерес, но и практическую значимость для высокотемпературных приложений.

Глава 6. Исследование механизма и особенностей $\beta \rightarrow \omega$ превращения в сплавах Ti-Zr-Nb

В сплавах с памятью формы на основе титана, как упорядоченных (системы Ti-Ni), так и неупорядоченных (Ti-Zr-Nb), кроме основных (мартенситных) фазовых превращений, обуславливающих существование эффектов памяти формы и сверхупругости, реализуется и ряд других фазовых превращений. Эти как бы дополнительные фазовые превращения могут оказывать существенное влияние (как отрицательное, так и положительное) на размерные, температурные и силовые характеристики формовосстановления. В этой связи особенности механизмов этих превращений заслуживают особого внимания. Многие такие превращения протекают при повышенных температурах и носят преимущественно диффузионный характер, но образование так называемой «атермической» ω_{ath} -фазы в титановых сплавах, например, системы Ti-Zr-Nb, происходит при отрицательных температурах и идет определенно по сдвиговому механизму. В то же время в сплавах системы Ti-Zr-Nb и других титановых сплавах наблюдают и образование так называемой «изотермической» ω_{iso} -фазы во время старения при повышенных температурах. Такое поведение типично для фаз, образующихся по диффузионному механизму, поэтому ω_{iso} -фазу часто относят к диффузионно-образующимся фазам. Такой разный подход к механизму образования ω -фазы при одинаковом названии фазы вызывает смысловую путаницу и требует более пристального изучения. Далее будет проведено сравнение изотермической и атермической ω -фаз, более детально осуществлен экспериментальный поиск ведущего механизма образования ω_{iso} -фазы, а также определена кинетика ее образования.

Для сравнения ω_{ath} - и ω_{iso} -фазы проведено рентгенодифракционное *in situ* исследование с получением обоих вариантов фазы на одном сплаве Ti-22Nb-6Zr по схеме, представленной на рисунке 6.1а, и получены рентгенограммы, позволяющие оценить параметры решетки ω -фазы (см. рисунок 6.1б).

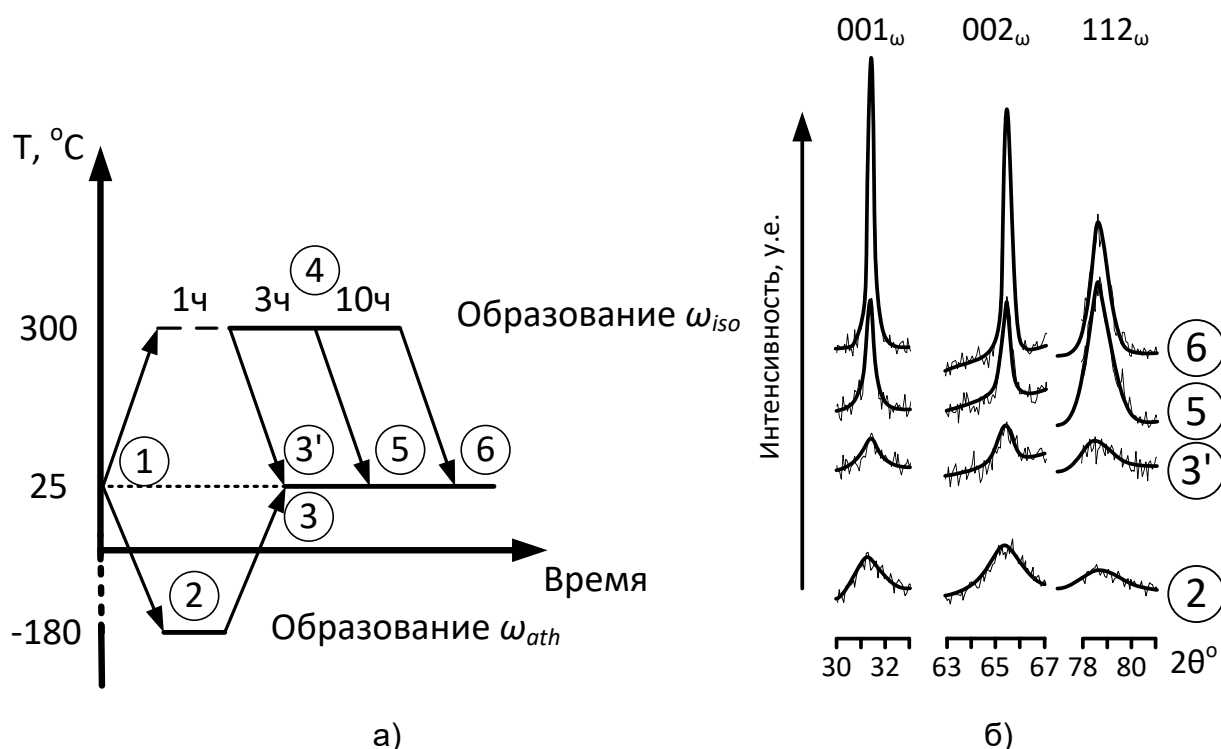


Рисунок 6.1 – Схемы рентгенодифракционного эксперимента для получения и исследования ω_{ath} - и ω_{iso} -фаз (а); и профили рентгеновских линий ω -фазы сплава Ti-22Nb-6Zr, охлажденного до -180 °С (2) или выдержанного при 300 °С в течение 10 ч (6), 3 ч (5) и 1 ч (3') (б). Рентгеновские дифрактограммы были записаны при -180 °С (2) и при $T_{комн.}$ (3',5,6). Обведенными цифрами обозначены точки съемки рентгенограмм

Далее по положениям пиков ω -фазы были рассчитаны периоды решетки этой фазы. Как видно из сравнительного анализа параметров решетки ω_{ath} - и ω_{iso} -фаз (на рисунке 6.2), полученных в ходе рентгеноструктурного исследования *in situ* сплава Ti-22Nb-6Zr в широком интервале температур, охватывающем образование атермической и изотермической ω -фаз, показывает, что эти фазы действительно являются структурно одной и той же фазой с одинаковой гексагональной решеткой (отношение $c/a=0,613\pm0,003$), хотя и образуются по разной кинетике и проявляют различные процессы релаксации микронапряжений.

Дальнейшее исследование ω -фазы в сплавах системы Ti-Zr-Nb-(Ta) (рисунки 6.3 и 6.4) позволяет сделать вывод, что атермическая ω_{ath} - и изотермическая ω_{iso} -фазы есть одна фаза во всей исследованной части системы СПФ Ti-Zr-Nb, в том числе и легированных четвертым компонентом (Ta). Ее изотермическая и атермическая разновидности характеризуются единым соотношением параметров решетки $c/a=0.613\pm0.003$, имеют общий ведущий сдвиговой механизм образования, но различные процессы релаксации микронапряжений.

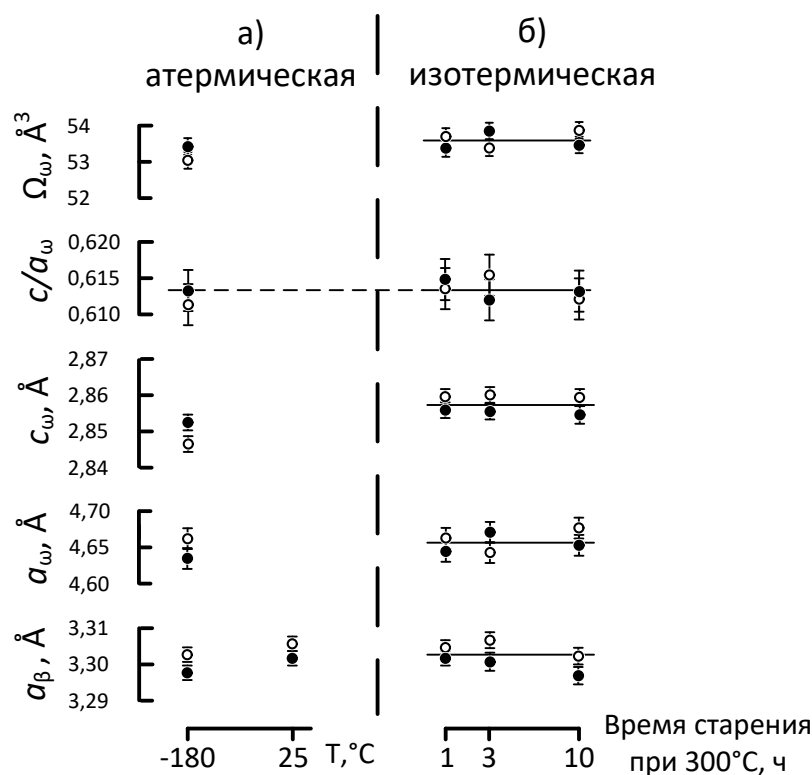


Рисунок 6.2 – Параметры решеток ω_{ath} -, ω_{iso} - и β -фаз: а) при -180 °С и $T_{\text{комн.}}$ в эксперименте "а", б) при $T_{\text{комн.}}$ после старения при 300 °С в эксперименте "б"; сплав Ti-22Nb-6Zr в следующих структурных состояниях β -фазы: ● – полигонизованное состояние, ○ – рекристаллизованное состояние

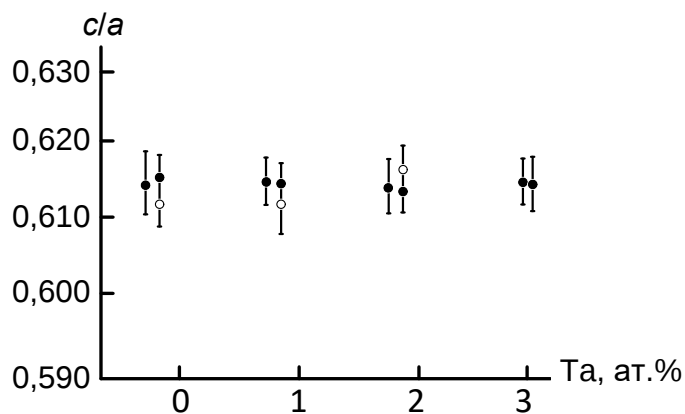


Рисунок 6.3 – Соотношение параметров решетки c/a ω -фазы в зависимости от содержания тантала в сплавах Ti-18Zr-14Nb, Ti-18Zr-14Nb-1Ta, Ti-18Zr-13Nb-1Ta, Ti-18Zr-13Nb-2Ta, Ti-18Zr-12Nb-2Ta, Ti-18Zr-11Nb-3Ta: ω_{iso} (●) и ω_{ath} (○)

Для ответа на вопрос о роли диффузии в образовании ω_{iso} -фазы проведено исследование распределения элементов в области частиц ω_{iso} -фазы после старения СПФ Ti-22Nb-6Zr при 300 и 375 °С методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии в сканирующем просвечивающем микроскопе (см. рисунок 6.4). Первая температура является классической температурой старения сплавов такого типа, а вторая

соответствует максимуму на температурной зависимости квадрата резонансной частоты на рисунке 5.1.

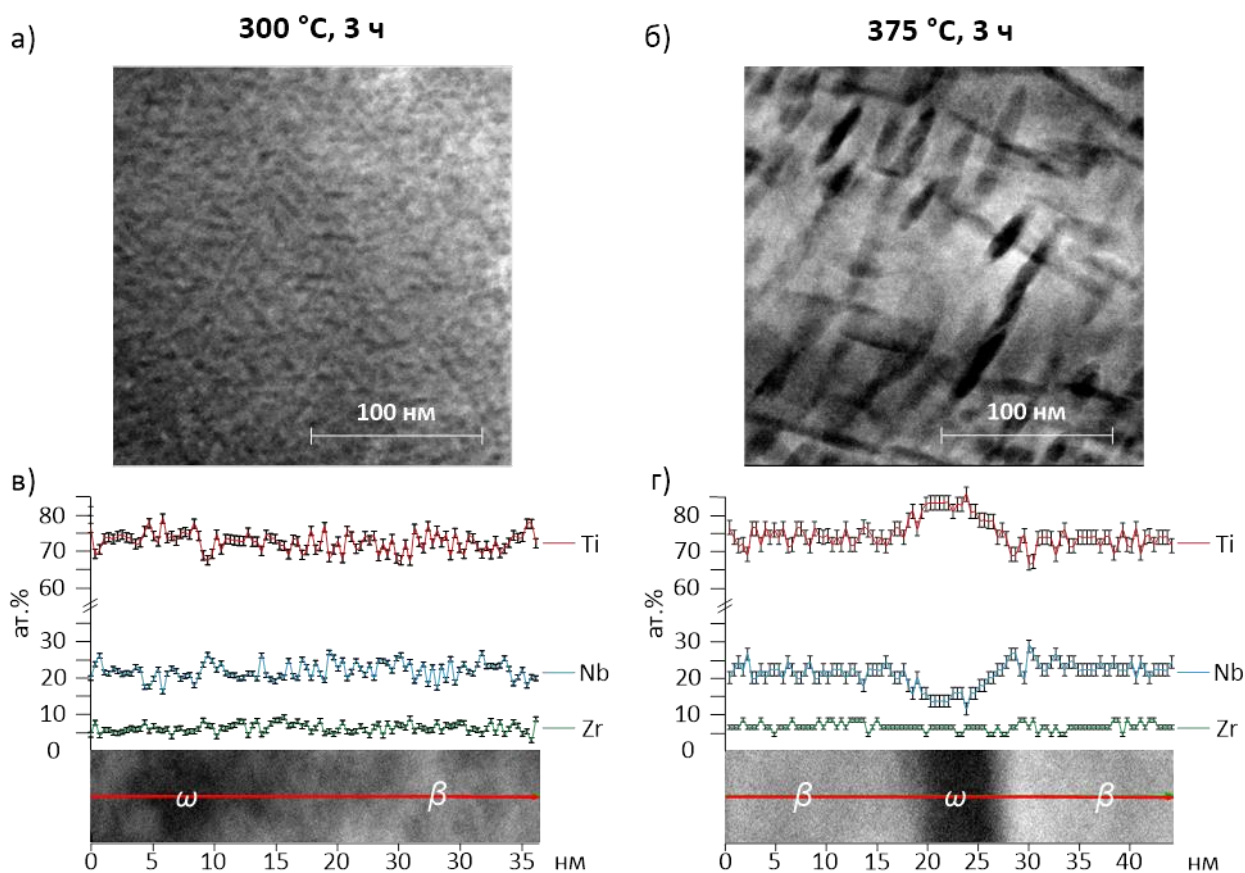


Рисунок 6.4 – ПЭМ при меньшем и большем увеличениях после старения в течение 3 ч при 300 (а) и 375 °С (б) (СП в режиме сканирования) Ti-22Nb-6Zr СПФ, отожженного при 600 °С. ЭДС анализ в области частицы ω_{iso} -фазы в полигонизованном Ti-22Nb-6Zr СПФ после старения в течение 3 ч при 300 (в) и 375 °С (г). Горизонтальная линия в центре каждого изображения – линия сканирования

Отсутствие диффузионного перераспределения элементов через границу ω_{iso}/β и в областях, окружающих частицы ω_{iso} -фазы, было обнаружено в СПФ Ti-22Nb-6Zr при более низкой температуре старения (300 °С). Этот процесс наблюдался только при более высокой температуре 375 °С. Полученные результаты свидетельствуют о том, что ведущим механизмом изотермического образования ω_{iso} -фазы является сдвиг кристаллической решетки, а диффузионный механизм играет второстепенную роль и проявляется только при более высоких температурах старения. Его действие локально и не влияет на состав основной β -фазы в изученных условиях старения. Он может участвовать в механизмах релаксации напряжений, присущих изотермическим сдвиговым превращениям.

Особенности превращения $\beta \rightarrow \omega_{iso}$, параметры структуры β - и ω -фаз при термоциклировании СПФ Ti-22Nb-6Zr стабильны и воспроизводимы по крайней мере до 10 термоциклов (см. рисунок 6.5). Параметры решеток ω_{iso} - и β -фаз, ширины рентгеновских линий β -фазы и количество выделившейся фазы близки в пределах погрешности после 1, 4 и 10 циклов выделения-растворения ω_{iso} -фазы как в полигонизованном, так и в рекристаллизованном состояниях.

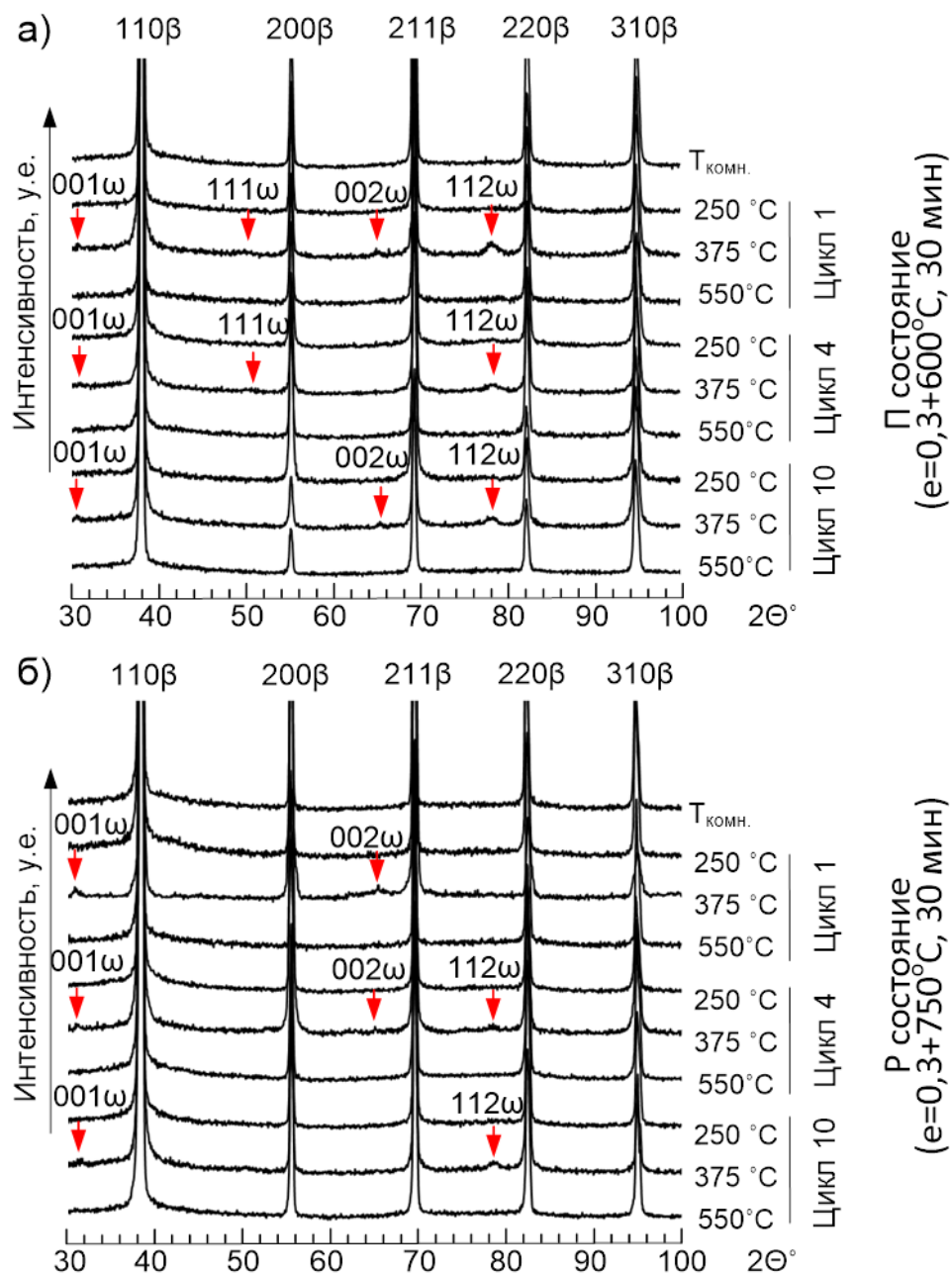


Рисунок 6.5 – Рентгеновские диффрактограммы в полигонизованном (а) и рекристаллизованном (б) состояниях Ti-22Nb-6Zr в процессе термоциклирования (при $T_{\text{комн.}}$ после закалки)

Кроме того эксперимент со съемкой рентгенограмм после старения в температурном интервале от 250 до 375 °C показал, что в сплавах системы Ti-Zr-Nb $\beta \rightarrow \omega_{\text{iso}}$ превращение в сплаве имеет ярко выраженную С-образную кинетику с максимумом при 300 °C в случае сплава Ti-22Nb-6Zr, несмотря на ведущий сдвиговой механизм образования (см. рисунок 6.6). Такая кинетика, впрочем, присуща изотермическому сдвиговому мартенситному превращению в сплавах железа.

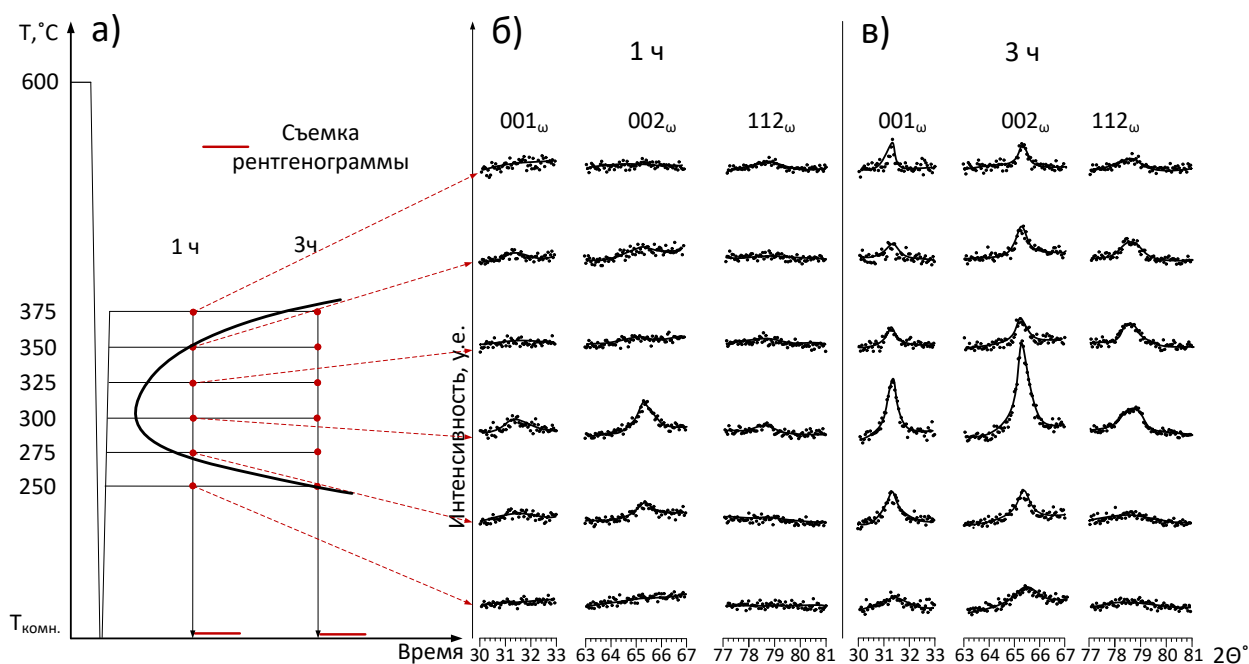


Рисунок 6.6 – С-образная кривая образования ω_{iso} -фазы (а) и фрагменты рентгеновских дифрактограмм вблизи положений пиков ω_{iso} -фазы после выдержки при 250 – 375 °С в течение 1 (б) и 3 (в) часов

Заключение

1. Получены и проанализированы все возможные структурные состояния высокотемпературных фаз, получаемые в ходе термомеханической обработки сплавов с памятью формы систем Ti-Ni и Ti-Zr-Nb по схеме «холодная прокатка (ХП) и последеформационный отжиг (ПДО)». На примере сплава Ti-Ni обоснована и предложена градация нанокристаллических структур в термомеханически обработанных СПФ. Необходимость различать нанозеренную (НЗС) и наносубзеренную (НСС) структуры, формирующиеся в холоднокатаных и отожженных СПФ, обусловлена тем, что НЗС наиболее благоприятно влияет на статические функциональные свойства СПФ и их стабильность, а смешанная НСС+НЗС – на динамические (усталостные) функциональные свойства. Уточнены и сформулированы термомеханические условия формирования НС, НЗ и НС+НЗ структур для СПФ Ti-Ni и Ti-Zr-Nb.

2. Термомеханическая обработка СПФ Ti-50,61Ni, включающая холодную прокатку с истинной деформацией $e=1,7$ и послеформационный отжиг при 300°C (5 мин), приводит к образованию нанозеренной структуры со средним размером зерна В2-аустенита около 2,3 нм, смешанной с аморфизированной структурой. Полученный средний размер зерна, по-видимому, является наименьшим из всех, которые могут быть получены при использовании технологии термомеханической обработки ХП+ПДО.

3. Преимущественная нанозеренная структура β -фазы с включениями аморфизированной и наносубзеренной структур в сплаве Ti-18Zr-14Nb формируется только в результате интенсивной холодной прокатки с очень высокой степенью деформации ($e=3$). После отжига при 500 °С (5 мин) наблюдается нанозеренная структура β -фазы с некоторым количеством α -фазы со средним размером зерна ~ 17 нм, что в настоящий момент является наименьшим из всех полученных до сих пор на подобных β -сплавах размеров.

4. Рентгенографическое исследование *in situ* кристаллической структуры мартенсита, как образовавшегося при охлаждении, так и наведенного напряжением (и стабилизированного небольшой пластической деформацией на 5-7%) в сплавах на основе системы Ti-Zr-Nb показало, что параметры решетки мартенсита и максимальная деформация решетки при превращении, определенные при комнатной температуре, не различаются. Аналогичная закономерность наблюдается и в сплавах системы Ti-Ni. Это позволяет определять параметры решетки мартенсита и кристаллографический ресурс обратимой деформации при комнатной температуре, не прибегая к криогенной технике или рентгеновской тензометрии, что важно для сверхупругих при $T_{\text{комн.}}$ сплавов систем Ti-Ni и Ti-Zr-Nb медицинского применения.

5. Во всем диапазоне средних размеров зерна B2-аустенита СПФ Ti-50,61Ni вплоть до минимального предельного ($2,3 \pm 0,2$ нм) моноклинная кристаллическая решетка B19'-мартенсита возникает с самого начала превращения под напряжением и существует до момента его завершения. В каждый момент превращения решетка B2-аустенита превращается скачкообразно, претерпевая однородную деформацию. Признаков непрерывного (неоднородного) превращения решетки аустенита в решетку мартенсита не обнаружено. Данные результаты служат однозначным доказательством сохранения дискретного (мартенситного) механизма $B2(R) \rightarrow B19'$ превращения в нанозеренном СПФ Ti-Ni во всем диапазоне размеров зерен, в котором оно реализуется. Кроме того, дискретный (мартенситный) механизм изменения решетки в ходе превращения под напряжением $\beta \rightarrow \alpha''$ наблюдается и в сплавах системы Ti-Zr-Nb во всем диапазоне размеров зерен β -фазы, в котором оно реализуется (вплоть до 36 ± 13 нм).

6. Доказано существование критического размера зерна для протекания мартенситных $B2 \rightarrow B19'$ и $\beta \rightarrow \alpha''$ превращений под напряжением в сплавах систем Ti-Ni и Ti-Zr-Nb и мартенситного $\beta \rightarrow \alpha''$ превращения при охлаждении в СПФ Ti-Zr-Nb. В нанозеренном СПФ Ti-Ni он составляет $4,5^{+0,8}_{-1,8}$ нм для конкретных условий деформации при комнатной температуре растяжением до 4% и напряжении 1500 МПа, что на порядок меньше критического размера зерна для образования B19'-мартенсита при охлаждении. В СПФ Ti-18Zr-14Nb критический средний размер зерна β -фазы для мартенситного $\beta \rightarrow \alpha''$ превращения под напряжением составляет 36 ± 13 нм для превращения при комнатной температуре. Это значение на порядок больше, чем для сплава с памятью формы Ti-Ni. Критический размер зерна для превращения $\beta \rightarrow \alpha''$, вызванного охлаждением, определен как ~ 250 нм, что также примерно на порядок больше, чем для сплава Ti-Ni. Однако эта оценка требует более точного определения.

7. Полученное доказательство существования критического размера зерна для протекания $B2 \rightarrow B19'$ и $\beta \rightarrow \alpha''$ мартенситных превращений под нагрузкой в сплавах систем Ti-Ni и Ti-Zr-Nb позволяет объяснить наблюдаемые аномалии их функциональных свойств, заключающиеся в переходе от увеличения к резкому падению максимальной полностью обратимой деформации $\varepsilon_{r,1}^{\text{max}}$ и максимального реактивного напряжения σ_r^{max} при измельчении зерна ниже ~ 50 нм. Очевидно, что при измельчении зерен аустенита в нанометровой области зернограницные искажения в решетке аустенита оказывают все большее подавляющее влияние на его превращение в мартенсит, часть зерен переходит через минимальный критический размер и, соответственно, все большая часть объема аустенита перестает участвовать в мартенситном превращении. Это, в свою очередь, приводит к естественному снижению функциональных характеристик всего материала.

8. При нагреве-охлаждении в исследованном диапазоне температур происходит обратимое анизотропное изменение параметров решетки мартенсита (B19'-фазы в СПФ Ti-50,26 Ni и α'' -фазы в СПФ Ti-18Zr-12Nb). При этом в ходе нагрева одни ПРМ увеличиваются, а другие уменьшаются. Наблюдаемое анизотропное изменение

параметров решетки мартенсита при нагреве показывает, что они стремятся к генетически связанным с ними параметрам высокотемпературной фазы (B2 или β), но не достигают их к моменту обратного превращения. При этом параметры решетки мартенсита обратимы во всем исследованном интервале температур от $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $\geq A_n$ при различных комбинациях скоростей нагрева и охлаждения (от $0,03\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{сек}$ до $>50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{сек}$), их величины не зависят от времени рентгеновской съемки или выдержки при данной температуре в интервале существования мартенсита. Кроме того, во всем интервале существования как B19', так и α'' -мартенсита, сингония их решеток остается неискаженной, параметры решетки претерпевают постепенную однородную деформацию и явления, подобные предмартенситным, отсутствуют даже при температурах выше A_n .

9. При исследовании β -сплава Ti-22Nb-6Zr впервые обнаружено в широком диапазоне температур (от 150 до $550\text{ }^{\circ}\text{C}$) элинварное поведение нового типа, являющееся примером присущего (естественного) ОЦК β -фазе этого сплава элинварного поведения. Оно не является результатом магнитных взаимодействий, фазовых превращений, предпереходных явлений, высокой плотности дислокаций или низкой симметрии кристаллической решетки, а свойственно этому сплаву благодаря специфическим атомным упругим взаимодействиям. Это было доказано с помощью физических экспериментов с крутильным маятником, измерения магнитных свойств, рентгенодифракционных исследований, механических испытаний и атомистического моделирования упругих свойств решетки сплава. Кроме того, такое поведение было обнаружено и в стабильном β -сплаве Ti-50Nb в двух более узких температурных диапазонах ($T_{\text{комн.}} \leftrightarrow 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $370 \leftrightarrow 550\text{ }^{\circ}\text{C}$), разделенных неэлинварным диапазоном.

10. Полноценное (двухстороннее: как при нагреве, так и при охлаждении) собственное элинварное поведение может быть получено в сплаве Ti-22Nb-6Zr в широком диапазоне температур от 150 до $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\Delta T=400\text{ }^{\circ}\text{C}$) при скорости нагрева-охлаждения $8\text{--}9\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ и выше для подавления образования высокомодульной ω -фазы при нагреве. Такое поведение с температурным коэффициентом $f_r^2 \approx 10^{-5}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ является стабильным, повторяемым и не зависит от структурного состояния β -фазы: содержит ли она полигонизованную дислокационную субструктуру или бездефектную рекристаллизованную структуру. Существование описанного элинварного поведения было подтверждено не только физическими экспериментами и численным моделированием, но и механическими испытаниями в интервале температур $25\text{--}550\text{ }^{\circ}\text{C}$. Поэтому оно представляет не только фундаментальный интерес, но и имеет практическую значимость для высокотемпературных приложений.

11. Сравнительное рентгеноструктурное исследование *in situ* СПФ системы Ti-Zr-Nb, в том числе и дополнительно легированных танталом, в широком интервале температур, охватывающем образование «атермической» и «изотермической» ω -фаз в результате $\beta \rightarrow \omega$ превращения, показывает, что эти фазы действительно являются структурно одной и той же фазой с одинаковой гексагональной решеткой (отношение $c/a=0,613 \pm 0,003$), но с разными процессами релаксации напряжений. Показано, что для обеих разновидностей ω -фазы ведущим механизмом их образования является сдвиг в кристаллической решетке. Диффузионный механизм играет второстепенную роль в образовании ω_{iso} -фазы и проявляется только при более высоких температурах изотермического старения. Его действие локально и не влияет на состав основной β -фазы в изученных условиях старения.

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях, входящих в перечень ВАК и Scopus:

1. S. Dubinskiy, A. Baranova, G. Markova, S. Prokoshkin. Search for intrinsic elinvar behaviour in beta titanium alloys. *Materials Letters*, 2024, v.366, 136504
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*, 2022, т.28, №5, с.78-84. / S. M. Dubinskiy, A. P. Baranova, V. Brailovski, Influence of Heating and Cooling on the Isothermal $\beta \rightarrow \omega$ Transition in Ti–22Nb–6Zr Alloy. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2022, Vol. 63, No. 6, pp. 659–663.
3. Baranova A., Dubinskiy S., Tabachkova N., Prokoshkin S., Brailovski V. Kinetic features of the isothermal ω -phase formation in superelastic Ti-Nb-Zr alloys. *Materials Letters*, 2022, v.325, 132820.
4. Sheremetyev V., Dubinskiy S., Kudryashova A., Prokoshkin S., Brailovski V. In situ XRD study of stress- and cooling-induced martensitic transformations in ultrafine- and nano-grained superelastic Ti-18Zr-14Nb alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, v.902, 163704.
5. Dubinskiy S., Markova G., Baranova A., Vvedenskiy V., Minkova I., Prokoshkin S., Brailovski V. A non-typical Elinvar effect on cooling of a beta Ti-Nb-Zr alloy. *Materials Letters*, 2022, v.314, 131870.
6. S.Dubinskiy, S. Prokoshkin, V. Sheremetyev, A. Konopatsky, A. Korotitskiy, N. Tabachkova, E. Blinova, A. Glezer, V. Brailovski. The mechanisms of stress-induced transformation in ultimately fine-grained titanium nickelide, and critical grain size for this transformation. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, v. 858, 157733.
7. S. Prokoshkin, S. Dubinskiy, A. Korotitskiy, A. Konopatsky, V. Sheremetyev, I. Shchetinin, A. Glezer, V. Brailovski. Nanostructure features and stress-induced transformation mechanisms in extremely fine-grained titanium nickelide. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, v. 779, p. 667-685.
8. S. Prokoshkin, S. Dubinskiy, V. Brailovski. Features of a Nanosubgrained Structure in Deformed and Annealed Ti-Ni SMA: A Brief Review. *Shape Memory and Superelasticity*, 2019, v. 5, p. 336-345.
9. S.Prokoshkin, S.Dubinskiy, V.Brailovski, A.Korotitskiy, A.Konopatsky, V.Sheremetyev, E.Blinova. Nanostructures and stress-induced phase transformation mechanism in titanium nickelide annealed after moderate cold deformation. *Materials Letters*, 2017, v. 192, p. 111-114.
10. S.Prokoshkin, V.Brailovski, S.Dubinskiy, K.Inaekyan, A.Kreitchberg. Peculiarities of nanostructure formation upon post-deformation annealing of Ti-Ni shape memory alloys. *Materials Today-Proceedings*, 2017, v.4, No. 3, Part B, p. 4819-4824.
11. A.S.Konopatsky, S.M.Dubinskiy, Y.S.Zhukova, V.A.Sheremetyev, V.Brailovski, S.D.Prokoshkin, M.R. Filonov. Ternary Ti-Zr-Nb and quaternary Ti-Zr-Nb-Ta shape memory alloys for biomedical applications: Structural features and cyclic mechanical properties. *Materials Science And Engineering A*, 2017, v. 702, p. 301-311.
12. S.Dubinskiy, A.Korotitskiy, S.Prokoshkin, 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*, 2016, v. 168, p. 155-157.
13. S.Prokoshkin, V.Brailovski, S.Dubinskiy, K.Inaekyan, A.Kreitchberg. Gradation of Nanostructures in Cold-Rolled and Annealed Ti-Ni Shape Memory Alloys. *Shape Memory And Superelasticity*, 2016, v.2, No. 1, p. 12-17.
14. S.Prokoshkin, V.Brailovski, S.Dubinskiy, Y.Zhukova, V.Sheremetyev, A.Konopatsky, K.Inaekyan. Manufacturing, Structure Control, and Functional Testing of Ti-Nb-Based

- SMA for Medical Application. Shape Memory And Superelasticity, 2016, v.2, No. 2, p. 130-144.
15. K.Inaekyan, V.Brailovski, S.Prokoshkin, V.Pushin, S.Dubinskiy, 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*, 2015, v. 103, p. 65-74.
 16. S.Dubinskiy, S.Prokoshkin, V.Brailovski, K.Inaekyan, A.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*, 2014, v. 88, p. 127-142.
 17. С.Д. Прокошкин, А.В. Коротицкий, В. Браиловский, К.Э. Инаекян, С.М. Дубинский. Кристаллическая решетка мартенсита и ресурс обратимой деформации термически и термомеханически обработанных сплавов Ti-Ni с памятью формы. *Физика металлов и металловедение*, 2011, т. 112, № 2, с. 180-198. / S.D.Prokoshkin, A.V.Korotitskiy, V.Brailovski, K.E.Inaekyan, S.M.Dubinskiy. Crystal lattice of martensite and the reserve of recoverable strain of thermally and thermomechanically treated Ti-Ni shape memory alloys. *Physics of Metals and Metallography*, 2011, v. 112, No. 2, p. 170-187.
 18. С.Д. Прокошкин, М.И. Петржик, В. Браиловский, М.Р. Филонов, К.Э. Инаекян, С.М. Дубинский, Ю.С. Жукова. Металлический наноструктурный сплав на основе титана и способ его обработки. Патент РФ № 2485197, выдан 20.06.2013.
 19. А.С. Конопацкий, С.М. Дубинский, В.А. Шереметьев, С.Д. Прокошкин, В.И. Браиловский. Сплав на основе титана и способ его обработки для создания внутрикостных имплантатов с повышенной биомеханической совместимостью с костной тканью. Патент RU № 2716928, выдан 17.03.2020.

Другие публикации:

20. V. Brailovski, S. Prokoshkin, K. Inaekyan, M. Petrzhik, M. Filonov, Yu. Pustov, S. Dubinskiy, Yu. Zhukova, A. Korotitskiy, V. Sheremetyev Thermomechanical Treatment of Ti-Nb Solid Solution based SMA, глава в коллективной монографии: N.Resnina, V.Rubanik, Eds. *Shape Memory Alloys: Properties, Technologies, Opportunities*. Trans Tech Publications, Zurich, Switzerland, 2015, с. 342-405.
21. 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. Смарикина. Сплавы с памятью формы: биосовместимые безникелевые сплавы с памятью формы на основе титана : учеб. пособие / С.М. Дубинский, Ю.С. Жукова В.А. Шереметьев [и др]. – М. : Изд. Дом НИТУ «МИСиС», 2019. – 74 с. ISBN 978-5-907226-38-8.
22. С.Д. Прокошкин, И.Ю. Хмелевская, Е.П. Рыклина, В.И. Браиловский, А.В. Коротицкий, С.М. Дубинский, Ю.С. Жукова, В.А. Шереметьев, А.С. Конопацкий, В.С. Комаров, К.А. Полякова, И.В. Смарикина. Физические основы пластической деформации: термомеханическая обработка и применение сплавов с памятью формы на основе никелида титана : учеб. пособие / С.Д. Прокошкин [и др.]. – М. : Изд. Дом НИТУ «МИСиС», 2019. – 72 с. ISBN 978-5-907226-39-5.
23. С.Д. Прокошкин, В. Браиловский, М.Р. Филонов, М.И. Петржик, С.М. Дубинский, Ю.С. Жукова, К.Э. Инаекян, А.С. Конопацкий, В.А. Шереметьев. Способ термомеханической обработки для реализации сверхупругого поведения сплавов с памятью формы системы Ti-Zr-Nb с повышенным ресурсом обратимой деформации. Свидетельство о регистрации ноу-хау № 55-017-2014 ОИС, зарег. в Депозитарии ноу-хау ОЗИС НИТУ «МИСиС» 15.12.2014.
24. С.Д. Прокошкин, В. Браиловский, М.Р. Филонов, М.И. Петржик, С.М. Дубинский, Ю.С. Жукова, К.Э. Инаекян, А.С. Конопацкий, В.А. Шереметьев. Способ оценки

кристаллографического ресурса обратимой деформации в сплавах на основе Ti-Zr-Nb. Свидетельство о регистрации ноу-хау № 61-676-2015 ОИС, зарег. в Депозитарии ноу-хау ОЗИС НИТУ «МИСиС» 14.12.2015.

25. С.Д. Прокошкин, С.М. Дубинский, Ю.С. Жукова, В.А. Шереметьев, А.С. Конопацкий. Способ обработки сплава с памятью формы Ti-18Zr-15Nb (ат.%) для наилучшей функциональной усталостной долговечности. Свидетельство о регистрации ноу-хау № 17-676-2017 ОИС, зарег. в Депозитарии ноу-хау ОЗИС НИТУ «МИСиС» 15.11.2017.