

На правах рукописи

БОРОВКОВ Денис Валерьевич

СТРУКТУРА, МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ С ПАМЯТЬЮ
ФОРМЫ НА ОСНОВЕ Ti-Ni-Nb С ШИРОКИМ МАРТЕНСИТНЫМ
ГИСТЕРЕЗИСОМ

Специальность 05.16.01 – “Металловедение и термическая
обработка металлов”

Автореферат
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва, 2006

Работа выполнена в Московском государственном институте стали и сплавов
(Технологическом университете)

Научные руководители:

Доктор физико-математических наук, профессор Прокошкин С.Д.

Доктор технических наук Попов Н.Н.

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук, профессор Маркова Г.В.

Кандидат технических наук Файнброн А.С.

Ведущая организация:

Институт металловедения и физики металлов им. Г.В. Курдюмова
ЦНИИЧМ им. И.П. Бардина

Защита диссертации состоится “ 7 ” декабря 2006 г. в 15⁴⁰ на заседании
Диссертационного совета № Д 212.132.08 Московского государственного
института стали и сплавов по адресу:

119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4., ауд. Б-436

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского
государственного института стали и сплавов.

Автореферат разослан “ 07 ” ноября 2006 года

Ученый секретарь
диссертационного
совета: проф., д.ф.-м.н.



Мухин С.И.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. В последнее десятилетие все более широкое практическое применение находят сплавы, проявляющие эффект памяти формы (ЭПФ). Сплавы с памятью формы (СПФ) используют в различных областях техники (авиакосмическая, бытовая, приборостроение, спецмашиностроение и др.). В частности, СПФ служат в качестве материала термомеханических муфт (ТММ), обеспечивающих термомеханическое соединение (ТМС) трубопроводов и деталей конструкций.

Использование традиционных сплавов с памятью формы системы Ti-Ni-Fe для создания ТММ ограничено в связи со следующими особенностями этих сплавов. Во-первых, технология их использования достаточно сложна, поскольку термомеханическую соединительную муфту из сплава Ti-Ni-Fe необходимо деформировать, хранить и устанавливать при криогенных температурах. Это обусловлено тем, что температурный гистерезис термоупругого мартенситного превращения в сплавах Ti-Ni-Fe невелик и обычно не превышает 30-50 °С. Во-вторых, механизм мартенситных превращений в сплавах Ti-Ni-Fe таков, что для наведения сколь-нибудь существенного обратимого эффекта памяти формы (ОЭПФ), обеспечивающего легкоразборность ТМС, необходима значительная «передеформация», снижающая обратимую деформацию основного ЭПФ.

Вместе с тем в последнее время было обнаружено, что мартенситный гистерезис в сплавах на основе никелида титана можно существенно расширить за счет дополнительного легирования ниобием. Тогда деформацию, наводящую эффект памяти формы, можно проводить при субнулевых температурах, а восстановление формы (т.е. «срабатывание» муфты) - при небольшом нагреве выше комнатной температуры. Это открывает возможности создания муфт из СПФ, способных к длительному хранению при комнатной температуре до их использования. Выбор указанной системы Ti-Ni-Nb позволяет облегчить решение проблемы реализации обратимого ЭПФ, что обеспечивает условия для легкой разборки соединения при охлаждении до заданной температуры:

дополнительным источником ОЭПФ могут служить частицы легкодеформируемого структурно-свободного ниобия, являющегося одной из фазовых составляющих тройных сплавов.

Систематические исследования структуры и функциональных свойств сплавов Ti-Ni-Nb, по которым можно было бы оптимизировать их состав, до сих пор не проводились. Остаются невыясненными и важные вопросы, связанные с особенностями термомеханического поведения этих сплавов. В первую очередь это относится к условиям релаксации реактивного напряжения, определяющим эксплуатационные возможности термомеханических муфт, и реализации обратимого ЭПФ, обеспечивающего легкую разборку соединения при охлаждении.

Перспективным способом управления функциональными свойствами сплавов представляется термомеханическая обработка. Однако её влияние на структуру и свойства сплавов Ti-Ni-Nb до сих пор не исследовано.

В связи с вышесказанным, целью настоящей работы явилось систематическое изучение закономерностей формирования структуры, характеристик мартенситных превращений и функциональных свойств сплавов системы Ti-Ni-Nb(-Zr), их изменений под влиянием изменения состава сплава и термомеханической обработки; определение термомеханических условий деформации для реализации в сплавах широкого мартенситного гистерезиса, обратимого эффекта памяти формы и наибольшего реактивного напряжения.

Задачи исследования сформулированы следующим образом:

- Методами рентгенографического анализа, растровой электронной и световой микроскопии провести сравнительное исследование влияния состава сплава, степени и температуры деформации, наводящей ЭПФ, в широких интервалах деформаций и температур на структуру и характеристики мартенситного превращения в СПФ на основе Ti-Ni-Nb(-Zr).

- Определить основные функциональные свойства (обратимую деформацию, степень восстановления формы, температурный интервал восстановления формы при реализации ЭПФ и ОЭПФ, реактивное напряжение и его низкотемпературную стабильность) сплавов Ti-Ni-Nb(-Zr) и влияние на них ТМО.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Экспериментально установлены закономерности изменения характеристик формовосстановления, генерации и релаксации реактивного напряжения в сплавах Ti-Ni-Nb(-Zr) с широким мартенситным гистерезисом в зависимости от термомеханических условий наводящей ЭПФ деформации.

2. Экспериментально установлено, что в сплавах Ti-Ni-Nb(-Zr) частицы легированного ниобия располагаются в основном по границам зерен никелида титана; следовательно релаксацию упругой энергии, обусловленная взаимодействием кристаллов мартенсита и частиц ниобия и служащая источником стабилизации мартенсита, происходит в приграничных объемах, а не внутри зерен никелида титана.

3. Экспериментально показано, что термомеханические условия наводящей ЭПФ деформации, обуславливающие возникновение высокотемпературного ЭПФ («широкого мартенситного гистерезиса»), обратимого ЭПФ и максимального реактивного напряжения в сплавах Ti-Ni-Nb(-Zr), совпадают.

Практическая ценность работы заключается в изыскании составов сплавов Ti-Ni-Nb(-Zr) для реализации высокотемпературного эффекта памяти формы в требуемом температурном интервале и релаксации реактивного напряжения при требуемой температуре; определении режимов термообработки, ТМО и термомеханических условий наведения ЭПФ и ОЭПФ для реализации требуемого комплекса функциональных свойств и эксплуатационных характеристик термомеханических муфт из этих сплавов в определенных температурных условиях.

На защиту выносятся:

- Экспериментально обнаруженные зависимости изменения параметров ЭПФ и ОЭПФ от термомеханических условий деформации и состава сплавов Ti-Ni-Nb(-Zr).
- Экспериментально установленные интервалы степеней наводящей ЭПФ деформации для реализации высоких характеристик функциональных свойств.
- Экспериментально установленные температурные интервалы наводящей ЭПФ деформации для реализации высоких характеристик функциональных свойств.
- Результаты сравнительного исследования влияния режимов ТМО на получение требуемого комплекса свойств ЭПФ и ОЭПФ.
- Результаты определения температуры релаксации реактивного напряжения при охлаждении, характеризующие температурную стабильность ТМС.

Апробация работы и публикации.

Основные положения и отдельные разделы диссертации были доложены и обсуждены на XXXLIII Международном семинаре «Актуальные проблемы прочности» (Витебск, 2004); Научно-технической конференции «Бернштейновские чтения» (Москва, 2004); Международной конференции «ISOMAT'05» (Шанхай, Китай, 2005); 44-ой Международной конференции «Актуальные проблемы прочности» (Вологда, 2005); XVI Международной конференции «Физика прочности и пластичности материалов» (Самара, 2006).

По теме диссертации опубликовано 7 работ, перечень которых приведён в конце реферата.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 122 стр. машинописного текста, состоит из введения, 4 глав, выводов. Включает 41 рисунок, 13 таблиц, 1 приложение, библиографический список из 90 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР. Эффекты памяти формы в сплавах на основе никелида титана.

Представлен обзор литературных данных о структуре, фазовых превращениях и основных функциональных свойствах сплавов на основе никелида титана, в частности, с широким гистерезисом мартенситного превращения, влиянии на них термической и термомеханической обработок.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовали серию сплавов Ti-Ni-Nb, отличающихся соотношением Ni и Ti (от 1 до 1.075) и содержанием Nb (от 9 до 11.5 ат.%), а также сплав (в ат.%) 42.5Ti-46.5Ni-8Nb-3Zr. Состав и критические точки мартенситных превращений исследованных сплавов приведен в табл. 1.

Таблица 1

Исследуемые сплавы и их критические точки

№ сплава	Химический состав, ат.%				Температуры превращений*, °C			
	Ti	Ni	Nb	Zr	M _s	M _f	A _s	A _f
1	45.0	45.0	10.0	-	-40	-63	-14	+17
2	44.1	44.45	11.45	-	-115	-162	-100	-42
3	43.5	46.9	9.6	-	< -170			
4	44.0	47.0	9.0	-	< -170			
5	42.5	46.5	8	3	-54	-98	-30	+20

* M_s, M_f – температуры начала и окончания мартенситного превращения при охлаждении (B2 → B19'); A_s, A_f – температуры начала и окончания обратного мартенситного превращения при нагреве (B19' → B2). Температуры определены после закалки от 800 °C.

Слитки сплавов, выплавленные в индукционной вакуумной печи, были разрезаны на заготовки отрезным кругом с обильным охлаждением эмульсией.

Первым этапом предварительной обработки была горячая прокатка при 850 °C за один или несколько проходов с последующим охлаждением на

воздухе. Время выдержки перед прокаткой при 850 °С составляло 20-45 мин в зависимости от толщины заготовки. Прокатку проводили на лабораторном двухвалковом прокатном стане Дуо-210. Скорость деформации составляла $\dot{\epsilon} = 5\text{с}^{-1}$, степень обжатия $\epsilon = 40\%$ по толщине заготовки (истинная деформация 0.5).

На втором этапе предварительной обработки все прокатанные заготовки были охлаждены в жидком азоте для реализации в сплаве мартенситного превращения.

Далее проводили основные обработки. Они включали: закалку от 800 °С в воде (время выдержки при 800 °С – 20-45 мин в зависимости от толщины заготовки); высокотемпературную термомеханическую обработку (ВТМО); низкотемпературную термомеханическую обработку (НТМО) с последеформационным отжигом.

Закалка служит основной термической обработкой и в то же время контрольной обработкой для сравнения с результатами термомеханических обработок. Образцы под закалку имели форму пластин толщиной 1.8-2.2 мм, шириной 25-30 мм и длиной 70-150 мм. При проведении закалки прокатанные и обработанные холодом пластины нагревали при 800 °С и затем охлаждали в воде.

Заготовки под ВТМО имели исходную толщину 5.7-5.9 мм, ширину 25-30 мм и длину 60-130 мм. Пластины нагревали при 800 °С, 20 мин, прокатывали за один проход с обжатием 27% (истинная деформация 0.32) и немедленно охлаждали в воде. ВТМО проводили на том же прокатном стане с той же скоростью, что и предварительную прокатку.

При НТМО заготовки (такого же размера, как и в случае ВТМО) подвергали многопроходной прокатке с обжатием 22% (истинная деформация 0.25). Число проходов составляло 8-10. Затем пластины отжигали в муфельной электропечи при 400 °С в течении 1 ч. После основных обработок из пластин были вырезаны электроэрозионным методом образцы для проведения исследований.

Рентгенографические исследования проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН 3.0, оборудованном низкотемпературной приставкой УРНТ-180. Образцы для рентгенографического исследования имели размер исследуемой поверхности 7x15 мм. Исследуемую поверхность шлифовали и полировали химически. Использовали нефильтованное $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ - и $\text{Fe}_{\text{K}\alpha}$ -излучения. На этой же установке исследовали кинетику мартенситных превращений при охлаждении до $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ и последующем отогреве до комнатной температуры. Изотермические съемки осуществляли при комнатной температуре и $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для исследования кинетики прямого мартенситного превращения при охлаждении фиксировали угол 2θ , отвечающий угловой координате максимума сильной линии $\{110\}$ В2-аустенита, и записывали изменение интенсивности этого максимума при охлаждении в интервале температур от комнатной до $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ и последующем нагреве. При этом отмечали характеристические температуры M_s , M_f , A_s и A_f . О степени дефектности кристаллической решетки фаз судили по величине условной ширины рентгеновской линии, определенной на половине ее высоты.

Исследование структуры проводили с помощью световой микроскопии на микроскопах AxioPlan и Neophot 21. Фазовый и элементный составы оценивали с помощью растровых электронных микроскопов CamScan и Tesla-340 с использованием микрорентгеноспектральных анализаторов AN10/95S, WDX-3PC и QX-2000. Образцы для световой и растровой электронной микроскопии с размером исследуемой поверхности 10x10 мм после механической шлифовки и полировки травили химически в растворе плавиковой и азотной кислот, состоящем из 1ч. HF +4ч. HNO_3 +5ч. H_2O .

Микротвердость определяли при комнатной температуре на твердомере LecoM-400A под нагрузкой 1Н.

Дилатометрическое исследование при нагреве-охлаждении образцов размером 1x1x15 мм проводили на дилатометре Sinku-Rico DL-1500, регистрируя изменения длины образцов и определяя характеристические температуры

мартенситных превращений. Их поверхность шлифовали, а затем полировали химически в растворе кислот, состоящем из 1ч. HF+3ч. HNO₃+6ч. H₂O₂.

Характеристики формовосстановления (ϵ_r - обратимая деформация, η - степень восстановления формы, температурный интервал восстановления формы) при реализации ЭПФ и ОЭПФ определяли после наводящей ЭПФ деформации изгибом образцов разной толщины вокруг оправок разного диаметра на оригинальной установке.

Измерения генерации и релаксации реактивных напряжений проводили в процессе нагрева и охлаждения деформированных по схеме изгиба и заневоленных образцов на сконструированной к.ф.-м.н. С.Ю. Макушевым оригинальной установке.

СТРУКТУРА И МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВАХ Ti-Ni-Nb

Рентгеноструктурные исследования при комнатной температуре показали, что все исследованные сплавы как в закаленном состоянии, так и после ТМО имеют сложный гетерофазный состав. Основной структурной фазовой составляющей сплавов является интерметаллид на основе никелида титана, имеющий при комнатной температуре решетку В2-аустенита. Вторая основная фаза - ОЦК твердый раствор на основе ниобия. Кроме того, на рентгенограммах присутствуют отражения ГЦК фазы Ti_2Ni , а также слабое отражение карбида титана.

Данные световой и растровой электронной микроскопии количественного элементного анализа согласуются с результатами рентгеноструктурных исследований и свидетельствуют о перераспределении элементов между фазами и структурными составляющими.

Как видно из рис. 1 на примере закаленного сплава 1, никелид титана и легированный ниобий концентрируются каждый в двух структурных составляющих. Это зерна В2-фазы, расположенная по границам этих зерен эвтектика $TiNi + Nb$, и отдельные выделения ниобия округлой формы по границам зерен. Кроме того, наблюдаются редкие выделения карбида титана. Небольшое количество ниобия (до 3%) присутствует и в В2-фазе, в то же время наличие титана и, в меньшей степени, никеля фиксируется в участках с высокой концентрацией ниобия. Важно отметить, что в результате

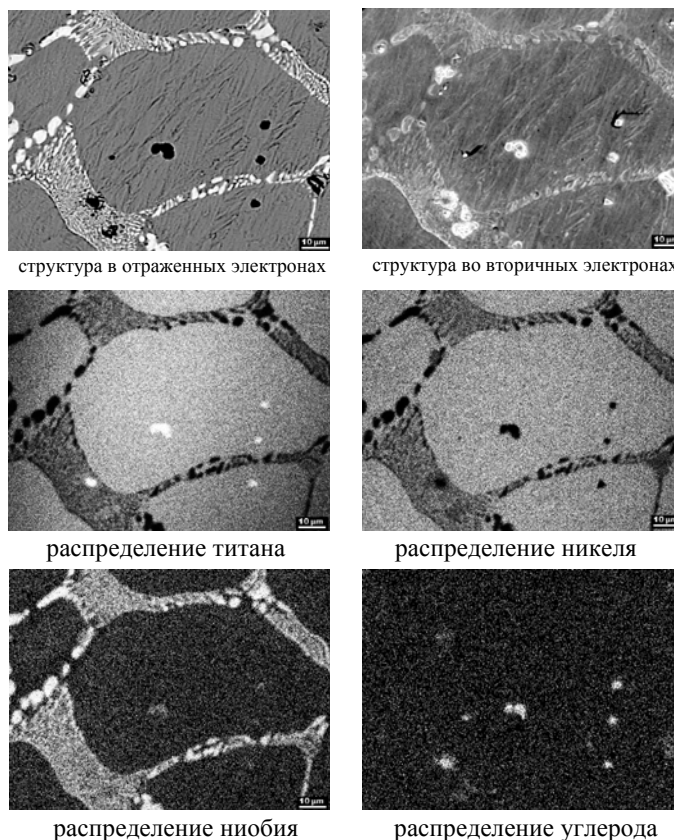


Рис. 1. Структура сплава 45Ti-45Ni-10Nb после закалки и карты распределения элементов в структуре. (Растровая электронная микроскопия и

формирования богатых титаном интерметаллидной и карбидной фаз, а также ухода титана в твердый раствор на основе ниобия соотношение титана и никеля в B2-матрице меняется в сторону увеличения доли никеля, что и приводит к понижению характеристических температур мартенситного превращения. Таким образом, основная доля частиц ниобия, определяющих особые свойства сплава, расположена по границам зерен никелида титана. Следовательно релаксация упругой энергии образующегося при деформации мартенсита, реализующая за счет пластической деформации ниобия и ответственная за термическую стабилизацию мартенсита, происходит в приграничных объемах никелида титана.

Структура сплавов 2 - 4 подобна наблюдаемой в сплаве 1. Визуально заметно, что в сплаве 2, содержащем больше ниобия, чем другие сплавы Ti-Ni-Nb, зоны по границам зерен никелида титана, в которых сосредоточен ниобия, шире.

Таблица 2

Термомеханическая
обработка не изменяет

Ширина рентгеновских линий фаз B2 – Ti-Ni-Nb и
Nb(Ti, Ni)исследованных сплавов после разных
обработок

общую металлографическую картину структуры сплавов, которая приобретает при этом вытянутость в направлении прокатки. Как и следовало ожидать, наименьшая ширина линий B2-аустенита, а также ниобия наблюдается после закалки

Сплав	Обработка	$B_{110} B2$, град.2 θ	$B_{211} B2$, град.2 θ	$B_{110} Nb$, град.2 θ	$B_{211} Nb$, град.2 θ
1	Закалка	0.27	0.58	-	0.61
	BTMO	0.38	0.83	-	0.91
	HTMO+ПДО	0.50	1.08	-	1.12
2	Закалка	0.29	0.46	0.33	0.58
	BTMO	0.37	0.62	0.48	0.91
3	Закалка	0.31	0.46	0.32	0.50
	BTMO	0.34	0.71	0.40	0.66
4	Закалка	0.29	0.42	0.33	0.54
	BTMO	0.37	0.75	0.46	0.96

(Табл. 2). BTMO приводит к увеличению ширины линий примерно в полтора раза, что говорит о сохранении развитой дислокационной субструктуры, созданной горячей деформацией. HTMO с последеформационным отжигом (ПДО) при 400 °C приводит к еще большему уширению рентгеновских линий.

Следовательно наибольшее исходное деформационное упрочнение надо ожидать в случае НТМО, а после ВТМО - умеренное.

Характеристические температуры мартенситных превращений определяли по изменению интенсивности отражения $\{110\}$ В2 фазы в процессе охлаждения и нагрева образцов в интервале температур $+20 \div -170$ °С. В указанном интервале температур тройные сплавы с атомным отношением $Ni/Ti \geq 1.07$ (сплавы 3 и 4) не претерпевают полного мартенситного превращения. Поэтому перспективными для дальнейших исследований оказались сплавы с соотношением Ti и Ni, близким к эквиаtomному. Отметим, что в этих сплавах обратное мартенситное превращение заканчивается ниже комнатной температуры.

Увеличение концентрации ниобия (сплав 2) также понижает интервал мартенситных превращений, так как чем выше объемная доля твердого раствора на основе этого элемента, тем больше титана он способен «откачать» из В2 матрицы. ВТМО

немного сдвигает температурный интервал мартенситных превращений в сторону низких температур и увеличивает гистерезис мартенситного превращения, что и следовало ожидать в соответствии с

Влияние состава и обработок на характеристики мартенситного превращения в сплавах

Таблица 3

Сплав	Обработка	$M_s, ^\circ C$	$M_f, ^\circ C$	$A_s, ^\circ C$	$A_f, ^\circ C$	Гисте-резис, $^\circ C$	$V_A, \%$
1	Закалка	-40	-63	-14	17	60	2
	ВТМО	-52	-97	-27	17	70	5
	НТМО+ПДО	-90	-140	-61	-18	70	50
2	Закалка	-115	-162	-100	-42	60	50
	ВТМО	-132	<-170	~-110	~-40	70	>60
3	Закалка	<-170	-	-	-	-	-
	ВТМО	<-196	-	-	-	-	-
4	Закалка	<-170	-	-	-	-	-
	ВТМО	<-196	-	-	-	-	-

известным влиянием деформационного наклепа аустенита. НТМО влияет в том же направлении, но гораздо сильнее. Судя по неизменности ширины линии аустенита в процессе прямого и обратного мартенситных превращений, в исследуемых сплавах отсутствует фазовый наклеп и имеет место одностадийное $B2 \leftrightarrow B19'$ превращение. Эта «одностадийность» отличает

сплавы Ti-Ni-Nb от других низкотемпературных сплавов, в которых превращение идет через промежуточную R-фазу.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ Ti-Ni-Nb

Функциональные характеристики восстановления формы (температуры начала и окончания восстановления формы при нагреве деформированного образца, обратимую деформацию, степень восстановления формы) определяли, варьируя величину наведенной деформации ε_i при постоянной температуре наводящей ЭПФ деформации T_i вблизи точки M_s , или изменяя T_i при фиксированной величине наведенной деформации.

Характер влияния величины наведенной деформации на температурный интервал формовосстановления иллюстрирует рис. 2, где приведены соответствующие данные для закаленного состояния и видно, что увеличение наведенной деформации свыше 6 % приводит к смещению температурного интервала восстановления формы сплава 1 в область более высоких температур. При этом наблюдается положительное влияние ВТМО на обратимую деформацию и степень восстановления формы: величины ε_r и η в одинаковых условиях после ВТМО выше, чем после закалки (Рис. 3).

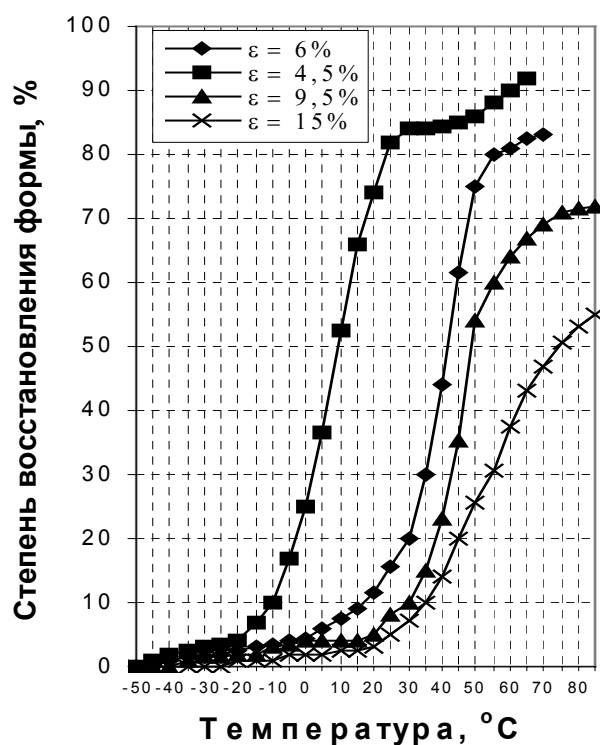


Рис. 2. Кривые формовосстановления сплава 45Ti-45Ni-10Nb после разных деформаций, наведенных при $T_i = -50\text{ }^{\circ}\text{C}$

В то же время в сплаве 1 после НТМО вывести интервал восстановления формы ($A_s' - A_f'$) в область положительных температур не удалось из-за слишком низкого исходного положения интервала превращений (см. табл. 3).

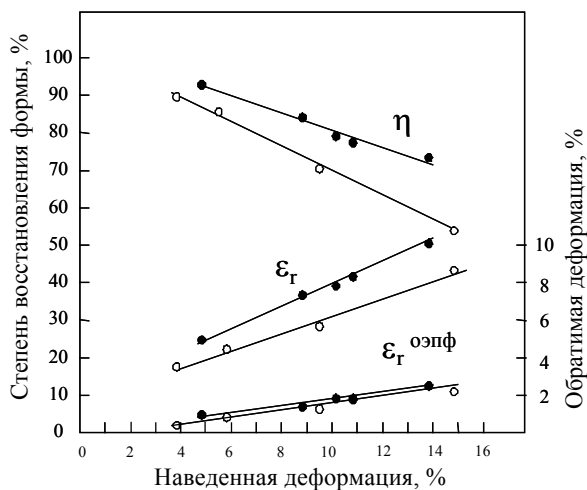


Рис. 3. Зависимость обратимой деформации и степени восстановления формы в сплаве 45Ti-45Ni-10Nb от величины наводящей ЭПФ деформации. Температура деформации $T_i = -50^\circ\text{C}$.
○ – закалка, ● – VTMO.

к ней сверху область температур до 0°C , температурный интервал восстановления формы $A_s' - A_f'$ практически не зависит от температуры наведения ЭПФ; во втором (более высокие температуры T_i) интервал $A_s' - A_f'$ заметно смещается в сторону более высоких температур, причем особенно сильно смещается точка A_f' (Рис. 4).

Величина обратимой деформации и степень восстановления формы также остаются практически постоянными при повышении T_i в первом интервале до тех пор, пока не начинают сказываться эффекты «высокотемпературного ЭПФ», когда эти характеристики резко снижаются (Рис. 5).

Поэтому дальнейшие систематические исследования были проведены на сплаве 1, подвергнутом закалке и VTMO.

Влияние температуры деформации, наводящей ЭПФ, на характеристики формовосстановления исследовали при примерно одинаковой

величине наведенной деформации около 9%. Можно выделить два характерных интервала температур. В первом, включающем точку M_s и примыкающую

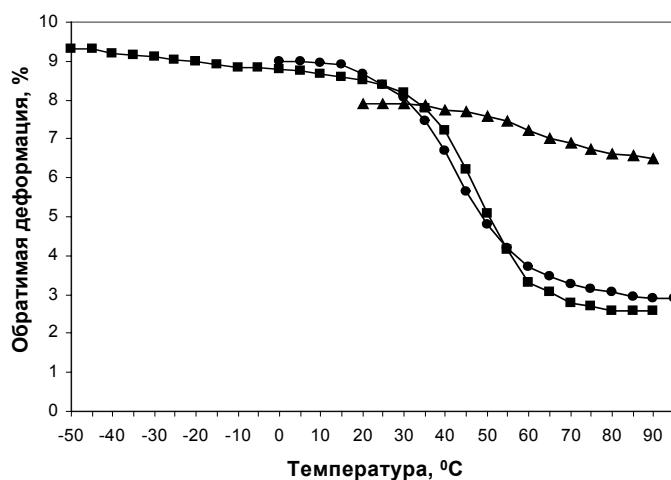


Рис. 4. Кривые формовосстановления сплава 1 в закаленном состоянии (а), а также обработанном по режиму VTMO (б), полученные при различных температурах наведения ЭПФ.

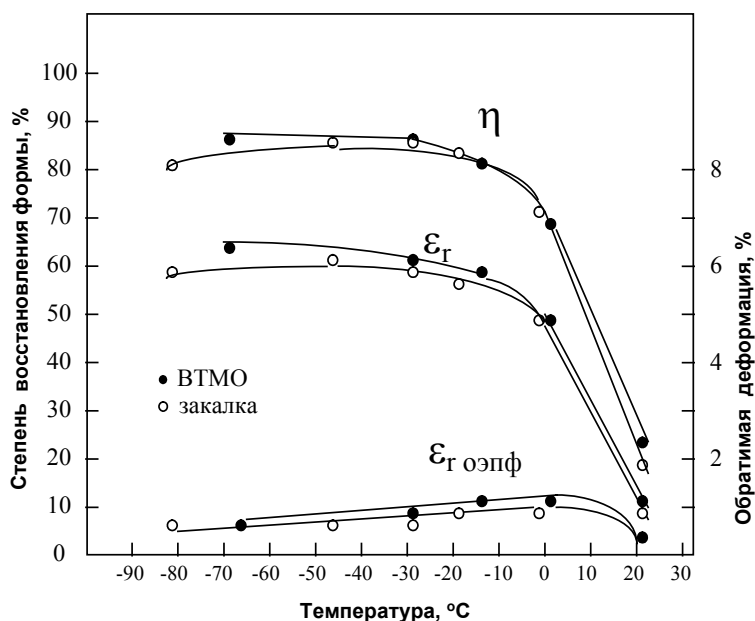


Рис. 5. Зависимость обратимой деформации и степени восстановления формы в сплаве 45Ti-45Ni-10Nb от температуры наводящей ЭПФ деформации. Величина наведенной деформации $\varepsilon_i \approx 7\%$.

Обратимый ЭПФ является одним из критических факторов, определяющих функциональность термомеханических муфт. Параметры ОЭПФ должны, с одной стороны, обеспечить «саморазборность» термомеханических соединений в определенных условиях охлаждения, а с другой - не допустить, чтобы температуры «саморазборки» превышали нижнюю границу

заданного температурного интервала эксплуатации муфты.

Как показали проведенные исследования, ОЭПФ в сплаве 1 возникает во всем интервале исследованных величин наведенной деформации и температур наведения ЭПФ.

С ростом наведенной деформации обратимая деформация ОЭПФ возрастает, она мало изменяется при изменении температуры наведения ЭПФ ниже $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, а при T_i выше $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ резко падает вследствие возрастающего влияния противоположного по знаку «аустенитного» ОЭПФ.

Таким образом, ОЭПФ в сплавах Ti-Ni-Nb возникает «автоматически» при наведении ЭПФ, причем оптимальные температурно-деформационные условия наведения ЭПФ и ОЭПФ совпадают, что важно и с практической точки зрения.

Как показали проведенные исследования, сплав 45Ti-45Ni-10Nb способен генерировать весьма высокие реактивные напряжения при умеренном нагреве выше комнатной температуры и достаточно широком диапазоне условий наведения обратимой деформации. Отметим при этом некоторое преимущество

ВТМО перед закалкой с точки зрения возможности достижения более высокого уровня генерируемых реактивных напряжений.

Влияние температуры наведения ЭПФ на величину максимального реактивного напряжения ($\sigma_r^{\max}$) иллюстрирует рис. 6. При температуре $T_i = 0^\circ\text{C}$ и ниже $\sigma_r^{\max}$ остается высоким (наибольшим при T_i вблизи M_s), а при более высокой температуре T_i резко снижается.

Влияние степени наводящей ЭПФ деформации на величину $\sigma_r^{\max}$ (при одинаковой T_i) выражается в известном эффекте: увеличении $\sigma_r^{\max}$ с ростом общей наведенной деформации в интервале деформаций ($5\% < \varepsilon_t < 10\%$). При этом уменьшение наведенной деформации ниже 5% приводит к недопустимо резкому снижению значений $\sigma_r^{\max}$.

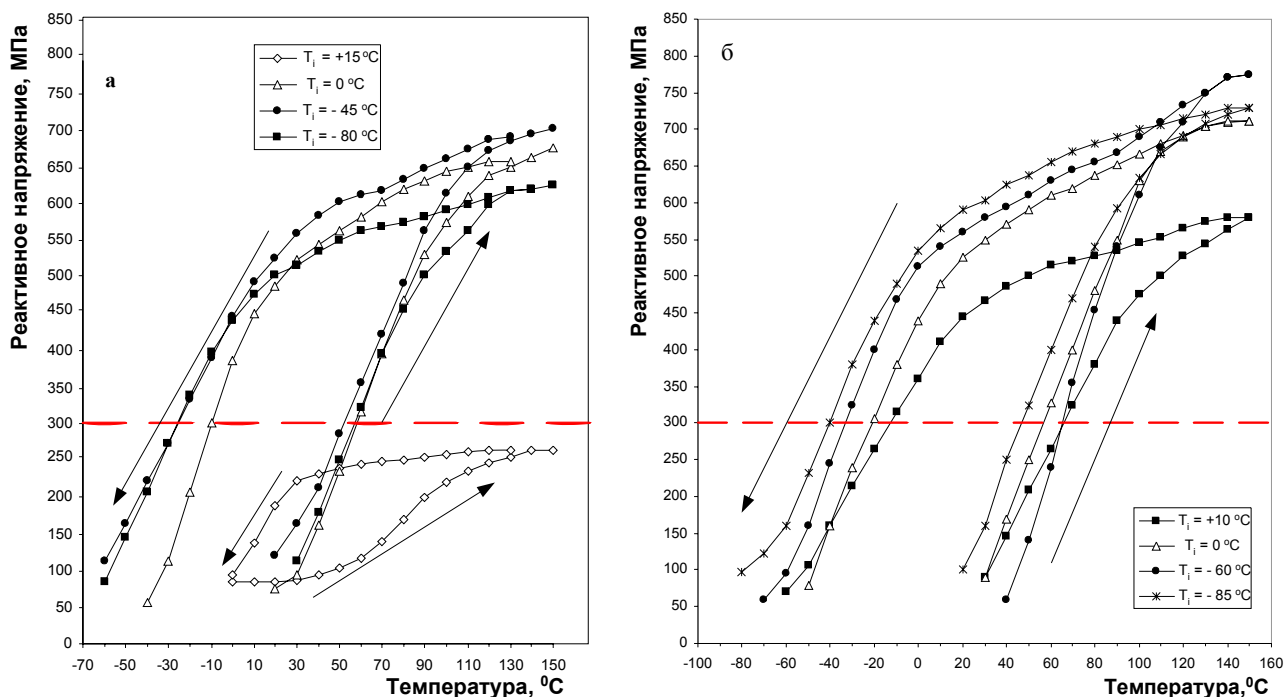


Рис. 6. Влияние температуры наводящей ЭПФ деформации T_i на генерацию и релаксацию реактивных напряжений в процессе нагрева и охлаждения заневоленных образцов сплава 1 в закаленном состоянии (а) и обработанного по режиму ВТМО (б). Степень общей наводящей ЭПФ деформации $\varepsilon_i = 10\%$.

Из предыдущего опыта следует, что достаточно надежным можно считать термомеханическое соединение, в котором поддерживается уровень реактивных напряжений не ниже 300 МПа. В этой связи в качестве температуры релаксации реактивного напряжения при охлаждении приняли температуру, соответствующую напряжению в 300 МПа. Из анализа

полученных данных, следует важный в практическом отношении вывод о возможности использовать сплав 45Ti-45Ni-10Nb для создания термомеханических

соединений, стабильных при охлаждении до - 20 °C, а используя преимущества ВТМО до - 30 °C (табл.6).

СТРУКТУРА И МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВЕ Ti-Ni-Nb-Zr

С целью еще большего расширения гистерезиса мартенситного превращения и понижения температуры релаксации реактивного напряжения ниже - 50 °C был выбран сплав, легированный дополнительно цирконием, но с повышенным относительным содержанием никеля (сплав 5).

Рентгеноструктурные исследования этого сплава показали, что какие - либо дополнительные фазы на основе циркония не образуются, а ВТМО, как и в сплавах без циркония, приводит к уширению линий В2 фазы и ниобия.

Структура сплава с цирконием выявляемая металлографически подобна наблюдаемой в сплаве 1 за исключением меньшего количества эвтектики

вследствии меньшего содержания ниобия.

Таблица 7
Количественный элементный состав структурных составляющих сплава с цирконием в закаленном состоянии

Структурная составляющая	Состав, ат.%			
	Ti	Ni	Nb	Zr
В2 матрица	44.8	50.0	3.2	2.0
(TiNi + Nb) эвтектика	34.8	41.7	18.5	4.0
Карбид на основе TiC	90.3	2.1	6.5	1.1

Таблица 6
Влияние температуры наводящей ЭПФ деформации T_i (при $\varepsilon_t = 10\%$) на значения максимального реактивного напряжения $\sigma_r^{\max}$ и температуру его релаксации $T_{\text{рел}}$ в сплаве 45Ti-45Ni-10Nb

Обработка	$T_i, ^\circ\text{C}$	$\sigma_r^{\max}, \text{МПа}$	$T_{\text{рел}}, ^\circ\text{C}$
Закалка	+15	280	-
	0	725	-12
	-45	740	-29
	-80	670	-28
ВТМО	+10	580	-13
	0	710	-22
	-60	775	-33
	-85	730	-40

Количественный

элементный состав отдельных фаз приведен в таблице 7.

В таблице 8 приведены характеристики мартенситного превращения сплавов 1 и 5.

Видно, что в сплаве 5 температура M_s ниже, а мартенситный гистерезис шире, чем у сплава без циркония.

Таблица 8

Характеристики мартенситного превращения сплавов 42.5Ti-46.5Ni-8Nb-3Zr и 45Ti-45Ni-10Nb после закалки и ВТМО

Сплав	Обработка	$M_s, ^\circ\text{C}$	$M_f, ^\circ\text{C}$	$A_s, ^\circ\text{C}$	$A_f, ^\circ\text{C}$	Гисте- резис, $^\circ\text{C}$	$V_A, \%$
42.5Ti-46.5Ni- 8Nb-3Zr	закалка	-54	-98	-30	+20	70	5
	ВТМО	-78	-118	-42	+25	80	10
45Ti-45Ni-10Nb	закалка	-40	-63	-14	+17	60	2
	ВТМО	-52	-97	-27	+17	70	5

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Ti-Ni-Nb-Zr

В сплаве с цирконием наблюдаются такие же закономерности влияния условий наведения ЭПФ на характеристики свободного формовосстановления, что и в сплаве без циркония. По мере увеличения степени наведенной деформации, температурный интервал восстановления формы смещается в область более высоких температур, обратимая деформация возрастает, а степень восстановления формы уменьшается. При этом положительное влияние ВТМО проявляется только в виде тенденции, видимо, в связи с более высоким уровнем формовосстановления в этом сплаве, по сравнению со сплавом 1. Влияние температуры деформации, наводящей ЭПФ, на характеристики формовосстановления такое же, как и на сплаве без циркония.

ОЭПФ в сплаве с цирконием возникает также во всем интервале исследованных величин наведенной деформации и температур наведения ЭПФ. Хотя обратимая деформация обратимого эффекта памяти формы в сплаве с Zr несколько ниже, чем в тройном (очевидно, в связи с меньшим наклепом), она вполне достаточна для обеспечения «саморазборки» ТМС.

Таблица 9
Влияние температуры наводящей ЭПФ деформации T_i (при $\varepsilon_t = 10\%$) на максимальное реактивное напряжение $\sigma_r^{\max}$ и температуру его релаксации $T_{\text{рел}}$ в сплаве 42.5Ti-46.5Ni-8Nb-3Zr

Обработка	$T_i, ^\circ\text{C}$	$\sigma_r^{\max}, \text{МПа}$	$T_{\text{рел}}, ^\circ\text{C}$
Закалка	0	740	-43
	-55	870	-68
ВТМО	0	750	-54
	-55	935	-74
	-95	760	-77

Как видно из таблицы 9, изменение температурных условий наведения ЭПФ оказывает такое же влияние на процесс генерации и релаксации реактивных напряжений, как и в сплаве без циркония. При этом максимальное реактивное

напряжение в сплаве с цирконием заметно выше, чем в тройном сплаве, очевидно вследствие более высокого предела текучести.

Основной же результат, полученный на сплаве с цирконием, это, как и ожидалось, существенное понижение температуры релаксации до $-68 ^\circ\text{C}$ после закалки и $-75 ^\circ\text{C}$ после ВТМО, т.е. обеспечение низкотемпературной стабильности термомеханического соединения при температурах ниже $-50 ^\circ\text{C}$.

ВЫВОДЫ

1. Структура сплавов Ti-Ni-Nb(-Zr) при комнатной температуре в литом состоянии и после закалки и термомеханических обработок состоит из следующих фаз: никелид титана, легированный ниобием (и цирконием), в аустенитном (B2) состоянии; ниобий, легированный титаном (и цирконием); Ti_2Ni ; карбид титана, легированный ниобием (и цирконием). Никелид титана и ниобий существуют в виде отдельных зерен (величина зерен ниобия на порядок меньше зерен никелида титана), а также в виде эвтектических колоний TiNi-Nb, окаймляющих границы зерен никелида титана. Частицы ниобия расположены в основном по границам зерен никелида титана, определяя релаксацию упругой энергии образующуюся при деформации мартенсита в приграничных объемах и стабилизируя мартенсит. Цирконий распределен равномерно в твердом растворе Ti-Ni и входит в состав других фаз. ВТМО и НТМО с полигонизующим отжигом, не меняя характера микроструктуры, приводит к

формированию развитой дислокационной субструктуры в никелиде титана и ниобии.

2. Полный цикл мартенситных превращений в исследованных сплавах Ti-Ni-Nb(-Zr) реализуется в интервале температур ниже комнатной. Сплавы 44Ti-47Ni-9Nb и 44Ti-44Ni-12Nb в том виде, в котором они получены в данной работе, неперспективны для использования в качестве материала термомеханических муфт, в связи с вялым развитием мартенситного превращения и слишком низким его интервалом. Температурный гистерезис мартенситного превращения в сплаве, легированном цирконием, на 10 °С шире, чем в сплаве 45Ti-45Ni-10Nb. ВТМО смещает температурный интервал мартенситных превращений в сторону низких температур и расширяет мартенситный гистерезис на 10 °С по сравнению с закалкой.

В отличие от других низкотемпературных сплавов на основе никелида титана, мартенситное превращение в сплавах Ti-Ni-Nb(-Zr) протекает по одностадийной схеме $B2 \rightleftharpoons B19'$, без образования промежуточной R-фазы. Оно не сопровождается фазовым наклепом.

3. Повышение степени наводящей ЭПФ деформации(ε_i) приводит к смещению температурного интервала восстановления формы сплавов без циркония и с цирконием в сторону высоких температур, и при величине наведенной деформации более 6% основное восстановление формы происходит выше комнатной температуры. При этом обратимая деформация с ростом ε_i в интервале 6 – 15 % непрерывно возрастает, а степень восстановления формы уменьшается. Степень восстановления формы выше у сплава, легированного цирконием.

4. Обнаружены два характерных интервала температур деформации, наводящей ЭПФ(T_i): в пределах первого, включающего точку M_s и примыкающую к ней область температур протяженностью около ± 50 °С, температурный интервал последующего восстановления формы практически не изменяется; с повышением T_i во втором интервале (более высокие температуры, включая комнатную) температурный интервал восстановления

формы смещается вверх. Величина обратимой деформации и степень восстановления формы после наведения ЭПФ при разных температурах в первом интервале не изменяются, а во втором - резко уменьшаются с повышением T_i .

5. Обратимый эффект памяти формы в сплавах Ti-Ni-Nb(-Zr) возникает «автоматически» в результате деформации, наводящей высокотемпературный ЭПФ. При этом оптимальные термомеханические условия наведения высокотемпературного ЭПФ и ОЭПФ совпадают, что важно с практической точки зрения. Величина обратимой деформации ОЭПФ растет с ростом величины ε_i и температуры наводящей ЭПФ деформации T_i (последнее – до момента возникновения «аустенитного» ОЭПФ), однако при этом повышается температура M_s ОЭПФ, что отрицательно скажется на низкотемпературной стабильности термомеханического соединения.

6. Сплавы Ti-Ni-Nb(-Zr) способны генерировать весьма высокие (700 - 950 МПа) реактивные напряжения при умеренном нагреве (до 140-180 °С) выше комнатной температуры и достаточно широком диапазоне условий наведения обратимой деформации (в интервалах температур наводящей ЭПФ деформации $T_i = -90 \dots 0$ °С и величин общей наведенной деформации 5...15%). Наибольшее значение реактивного напряжения достигается если температура наводящей ЭПФ деформации находится вблизи температуры M_s сплава. При температуре выше 0 °С максимальное реактивное напряжение резко уменьшается. С ростом наведенной деформации до 10-15% реактивное напряжение возрастает. Уровень реактивного напряжения, превышающий 300 МПа, сохраняется при охлаждении закаленного сплава Ti-Ni-Nb до температуры -28 °С, а сплава Ti-Ni-Nb-Zr – ниже -65 °С, что обеспечивает соответствующую низкотемпературную стабильность термомеханических соединений. Этот результат не изменяется при варьировании условий наводящей ЭПФ деформации в достаточно широких пределах. Температура релаксации реактивного напряжения повышается с ростом температуры наводящей ЭПФ

деформации, а с изменением общей наведенной ЭПФ деформации меняется незначительно.

7. ВТМО определяет существенное преимущество над закалкой по величинам обратимой деформации и степени восстановления формы на сплаве Ti-Ni-Nb. На сплаве Ti-Ni-Nb-Zr это преимущество незначительно, что может быть объяснено естественным более полным восстановлением формы этим сплавом по сравнению со сплавом Ti-Ni-Nb в связи с меньшим количеством частиц ниобия, служащих источниками необратимой деформации, и более высоким пределом текучести. ВТМО оказывает положительное влияние по сравнению с закалкой на характеристики генерации и релаксации реактивного напряжения, повышая его величину и понижая температуру релаксации при охлаждении.

8. Оптимизация составов и варьирование обработки сплавов Ti-Ni-Nb(-Zr) позволили реализовать в них высокий комплекс функциональных свойств и существенно упростить технологию создания надежных термомеханических соединений при использовании термомеханических муфт, изготовленных из этих сплавов. Деформацию (дорнование) таких муфт следует проводить при температурах вблизи точки M_s (около $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$), установку – при комнатной температуре, а формирование термомеханического соединения - путем нагрева выше комнатной температуры до $+100\div 180\text{ }^{\circ}\text{C}$, причем перед установкой муфты могут длительное время храниться и транспортироваться при комнатной температуре. Высокий уровень реактивных напряжений (до 950 МПа), развиваемых сплавами, гарантирует высокую надежность соединения. При необходимости соединение может быть легко демонтировано простым охлаждением до криогенных температур в результате реализации обратимого эффекта памяти формы.

Дополнительное легирование тройных сплавов системы Ti-Ni-Nb цирконием оказало благоприятное влияние на характеристики мартенситного превращения и функциональные свойства сплавов с памятью формы, которое выразилось в

- расширении гистерезиса термоупругого мартенситного превращения;
- повышении степени восстановления формы и обратимой деформации в цикле высокотемпературного ЭПФ;
- повышении уровня реактивных напряжений, развиваемых сплавом в процессе его нагрева после наведения деформации;
- понижении температуры релаксации реактивных напряжений до $-68 \div -75$ °С.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

1. В.Я. Абрамов, Н.М. Александрова, Д.В. Боровков, С.Ю. Макушев, Н.А. Полякова, Н.Н. Попов, С.Д. Прокошкин, И.Ю. Хмелевская. Структура и функциональные свойства термически и термомеханически обработанных сплавов на основе Ti-Ni-Nb с широким мартенситным гистерезисом I. Тройные сплавы Ti-Ni-Nb. «Физика металлов и металловедение», 2006, т. 101, № 4, с. 436-446.
2. В.Я. Абрамов, Н.М. Александрова, Д.В. Боровков, С.Ю. Макушев, Н.А. Полякова, Н.Н. Попов, С.Д. Прокошкин, И.Ю. Хмелевская. Структура и функциональные свойства термически и термомеханически обработанных сплавов на основе Ti-Ni-Nb с широким мартенситным гистерезисом II. Сплавы Ti-Ni-Nb, легированные цирконием. «Физика металлов и металловедение», 2006, т. 101, № 5, с. 542-550.
3. В.Я. Абрамов, Н.М. Александрова, Д.В. Боровков, С.Ю. Макушев, Н.А. Полякова, Н.Н. Попов, С.Д. Прокошкин, И.Ю. Хмелевская. Реализация обратимой деформации, генерация и релаксация реактивного напряжения в сплавах Ti-Ni-Nb (-Zr) с широким мартенситным гистерезисом. Фундаментальные проблемы современного материаловедения, 2005, т.2, №4, с.42-50.
4. V.Ya. Abramov, N.M. Aleksandrova, D.V. Borovkov, I.Yu. Khmelevskaya, A.V. Korotitskiy, S.Yu. Makushev, N.A. Polyakova, N.N. Popov, S.D. Prokoshkin.

Martensitic transformations and functional properties of thermally and thermomechanically treated Ti-Ni-Nb based alloys, Abstr. book of the Int. Conf. ICOMAT 2005, 14-17.06.2005, Shanghai, SJTU, 2005, p. 107.

5. В.Я. Абрамов, Н.М. Александрова, Д.В. Боровков, Н.С. Крестников, С.Ю. Макушев, Н.Н. Попов, С.Д. Прокошкин, И.Ю. Хмелевская. Структура и функциональные свойства термически и термомеханически обработанного сплава Ti₄₅Ni₄₅Nb₁₀ с широким мартенситным гистерезисом. Тез. докл. Международной научно-технической конференции «Теория и технология процессов пластической деформации – 2004», 26–27.10.2004, Москва, МИСиС, 2004, с. 298–299.

6. В.Я. Абрамов, Н.М. Александрова, Д.В. Боровков, С.Ю. Макушев, Н.А. Полякова, Н.Н. Попов, С.Д. Прокошкин, И.Ю. Хмелевская. Реализация обратимой деформации, генерация и релаксация реактивного напряжения в сплавах Ti-Ni-Nb(-Zr) с широким мартенситным гистерезисом. Сб. тез. 44 Межд. конф. «Актуальные проблемы прочности», 03-07.10.2005, Вологда, ВоГТУ, 2005, с. 25.

7. И.Ю. Хмелевская, В.Я. Абрамов, Н.М. Александрова, Д.В. Боровков, С.Ю. Макушев, Н.А. Полякова, Н.Н. Попов, С.Д. Прокошкин. Структура и свойства сплавов Ti-Ni-Nb(-Zr) с широким мартенситным гистерезисом. Сб. тезисов XVI Межд. Конф. «Физика прочности и пластичности материалов», 26-29.06.2006, Самара, СГТУ, 2006, с. 212-213.