

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВА НА ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ СИСТЕМЫ Ti-Ni-Nb

Попов Н. Н., Прокошкин С. Д.\*, Сысоева Т. И., Ларькин В. Ф., Костылев И. В.

Российский Федеральный Ядерный Центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, Саров Нижегородской обл.

[popov@astra.vniief.ru](mailto:popov@astra.vniief.ru)

\* Московский государственный институт стали и сплавов, Москва

### Введение

Использование традиционных сплавов с памятью формы (СПФ) системы Ti-Ni-Fe для создания термомеханических муфт (ТММ), обеспечивающих термомеханическое соединение (ТМС) трубопроводов и деталей конструкций, ограничено [1–3]. В основном, это связано с тем, что технология его использования достаточно сложна, поскольку ТММ из сплава Ti-Ni-Fe необходимо деформировать, хранить и устанавливать при криогенных температурах. Вместе с тем, в последнее время было обнаружено, что температуру деформации, хранения и установки ТММ можно существенно повысить за счет дополнительного легирования никелида титана ниобием [4, 5]. При этом свойства сплава можно изменить таким образом, чтобы деформацию, наводящую ЭПФ, проводить при температурах от минус 50 °С до минус 90 °С, а восстановление формы (т.е. «срабатывание» муфты) – при нагреве выше комнатной температуры. Это открывает возможность создания муфт из СПФ, способных к длительному хранению при комнатных температурах до их использования.

В публикациях [5–12] описаны структура, свойства и применение СПФ Ti-Ni-Nb в качестве материала ТММ. Однако оптимизация составов указанных сплавов по свойствам до сих пор отсутствует, основные исследования проведены на практически случайно выбранных композициях 44Ti-47Ni-9Nb (ат. %) [5–11] и 45Ti-45Ni-10Nb (ат. %) [5]. В связи с этим, требуется проведение систематического исследования сплавов системы Ti-Ni-Nb с целью оптимизации их по функциональным свойствам для конкретных условий службы. Поэтому целью данной работы являлось проведение исследования по влиянию химического и фазового состава четырех сплавов системы Ti-Ni-Nb на функциональные и механические свойства, с целью дальнейшего использования их в качестве материала для создания надежных и легкоразборных термомеханических соединений.

### Материалы и методика исследований

Исследования проводились на четырех сплавах системы Ti-Ni-Nb разного состава (табл. 1).

Таблица 1. Химический состав сплавов системы Ti-Ni-Nb

№ сплава	Ti, ат.%	Ni, ат.%	Nb, ат.%
1	45,0	45,0	10,0
2	44,0	47,0	9,0
3	44,0	44,5	11,5
4	43,5	47,0	9,5

Сначала литые заготовки сплавов в виде дисков нагревали в электропечи при 850 °С (~30 мин) и прокатывали с обжатием ~0,4 и последующим охлаждением на воздухе для рекристаллизации и измельчения зерна аустенита. Далее образцы охлаждали в жидком азоте для реализации мартенситного превращения, после чего проводили закалку от 800 °С (выдержка ~30 минут) в воду для одной партии образцов и высокотемпературную механическую обработку (ВТМО) с деформационной прокаткой при 800 °С с обжатием ~ 0,3 и немедленным охлаждением в воде для другой. Термомеханическую обработку использовали с целью улучшения комплекса функциональных и механических свойств.

Рентгеноструктурные исследования проводили на рентгеновском дифрактометре в излучении, генерируемом медным анодом. Исследование по влиянию химического состава материала на механические свойства сплавов, а также измерение температур возникновения и окончания интенсивного роста реактивных напряжений и определение их максимального значения проводили на испытательной машине UTS-100K.

### Результаты экспериментов и их обсуждение

**Фазовый состав и температуры фазовых переходов.** В результате рентгенофазового анализа сплавов системы Ti-Ni-Nb, было установлено, что фазовый состав всех сплавов одинаков: при комнатной температуре основной структурной составляющей является никелид титана NiTi (B2-аустенит, имеющий решетку, упорядоченную по типу CsCl) (см. Рис.). Другая фаза, присутствующая в значительном количестве – ниобий Nb, имеющий ОЦК решетку. Кроме линий основных фаз на рентгенограммах присутствует слабая линия {511} “паразитной” фазы Ti<sub>2</sub>Ni (ГЦК решетка). Эта фаза образуется в условиях неравновесной плавки и мало изменяется при дальнейшей обработке. Проведение термомеханической термообработки не вызывает изменения фазового состава.

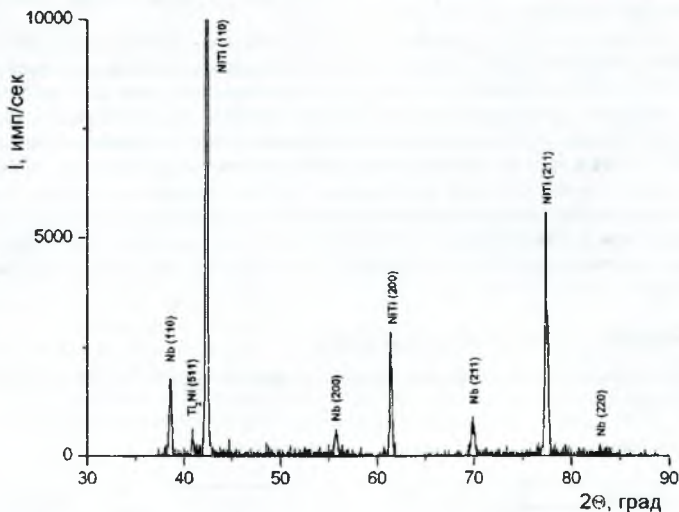


Рис. Типичная дифрактограмма сплавов №1-4 системы Ti-Ni-Nb при температуре 20°С.

При охлаждении образцов в результате происходящего мартенситного превращения картина меняется. При этом аустенит (B2) почти полностью переходит в мартенсит (B19'). Также замечено, что в интервале превращения отсутствует и промежуточная R-фаза (с ромбоэдрической решеткой). Таким образом, в сплавах №1-4 при охлаждении происходит одностадийное мартенситное превращение по типу B2→B19', что согласуется с результатами работы [4]. При нагреве от температур ниже конца прямого мартенситного превращения в сплаве развивается обратное мартенситное превращение. Зарегистрированные методом рентгеноструктурного анализа температуры фазовых переходов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Температуры фазовых переходов образцов сплавов №1-4 системы Ti-Ni-Nb в зависимости от состава и вида обработки

№ сплава	Обработка	Температуры фазовых переходов, °C			
		$M_s$	$M_f$	$A_s$	$A_f$
1	Исходное состояние	-50	-125	-50	+10
	Закалка 800 °C, 30 мин, вода	-30	-80	-25	+20
	ВТМО	-30	-85	-30	+20
2	Исходное состояние	< -196	-	-	-
	Закалка 800 °C, 30 мин, вода	< -170	-	-	-
	ВТМО	< -196	-	-	-
3	Исходное состояние	< -196	-	-	-
	Закалка 800 °C, 30 мин, вода	-115	-160	-100	-42
	ВТМО	-130	< -170	-110	-40
4	Исходное состояние	< -196	-	-	-
	Закалка 800 °C, 30 мин, вода	< -170	-	-	-
	ВТМО	< -196	-	-	-

В результате проведения экспериментов по определению характеристических температур мартенситных превращений замечено, что обработка сплавов №1 и №3 по режимам закалки и ВТМО сдвигает температурный интервал прямого мартенситного превращения  $M_s - M_f$  в сторону положительных температур (особенно при закалке). При этом в сплаве №3 температуры  $M_s$  и  $M_f$  гораздо ниже, чем в сплаве №1. Интервалы обратного превращения  $A_s - A_f$  после закалки и ВТМО близки. Сплавы №2 и №4, имеющие повышенное содержание никеля относительно титана, практически не проявляют мартенситного превращения при охлаждении вплоть до температуры жидкого азота, как в исходном состоянии, так и после закалки и тем более после ВТМО. Это делает данные сплавы неперспективными с точки зрения наведения в них деформации для последующего проявления эффекта памяти формы.

Методом полуколичественного фазового анализа было определено количественное содержание фаз в исследуемых сплавах № 1-4 (табл. 3). Установлено, что повышенные содержания никеля в сплавах приводит к увеличению образования паразитной фазы  $Ti_2Ni$ . Так, в сплавах №2 и №4 количество фазы  $Ti_2Ni$  в 2-2,2 раза выше, чем в сплавах №1 и №3.

Таблица 3. Процентное соотношение фаз в сплавах №1-4 системы Ti-Ni-Nb

№ сплава	NiTi, вес %	Nb, вес %	Ti <sub>2</sub> Ni, вес %
1	86,4	11,3	2,3
2	85,2	10,3	4,9
3	85,1	12,5	3,4
4	84,1	10,6	5,3

**Термомеханические характеристики.** Функциональные характеристики восстановления формы исследуемых сплавов № 1–4, такие как температуры начала  $A_s$  ЭПФ и окончания  $A_f$  ЭПФ восстановления формы определяли, варьируя величину наведенной деформации изгиба  $\epsilon$ , при температурах, лежащих в области температур  $M_s$ .

По мере увеличения деформации  $\epsilon$ , наведенной в сплаве № 1 при температуре  $-50^\circ\text{C}$ , интервал температур восстановления формы  $A_s - A_f$ , который в отсутствии наводящей ЭПФ деформации лежал ниже комнатной температуры, смещается в сторону положительных температур (см. табл. 4). Это явление наблюдается после всех исходных обработок (закалка, ВТМО), но обеспечивает формовосстановление в различных интервалах температур  $A_s - A_f$ . В сплавах №2 и №4, как это и предполагалось, не удалось навести деформацию ЭПФ. В ходе наводящей ЭПФ деформации при максимально низкой температуре  $-95^\circ\text{C}$  образцы преждевременно разрушались. В закаленном сплаве №3 обратимую деформацию удалось навести при температуре  $-90^\circ\text{C}$ . Однако в этом сплаве не удалось получить высокотемпературный ЭПФ, и восстановление формы происходит ниже комнатной температуры. Попытки повысить температурный интервал восстановления формы за счет увеличения наведенной деформации приводят к разрушению образцов.

Таблица 4. Зависимость характеристических температур формовосстановления  $A_s$  и  $A_f$  от величины наведенной деформации изгиба для сплавов №1 и №3

№ сплава	Вид обработки	Величина наведенной деформации $\epsilon_i$ , %	Характеристические температуры формовосстановления, $^\circ\text{C}$	
			$A_s$	$A_f$
1	Закалка	4,5	-20	+30
		6	+10	+35
		9,5	+20	+45
		15	+25	+70
	ВТМО	5,1	-5	+25
		9,2	+10	+40
3	Закалка	14,1	+20	+70
		1	-90	-35
		5,5	-80	-25

Результаты, полученные при восстановлении формы после деформации, наведенной растяжением закаленных образцов сплава №1 (табл. 5), выявляют такую же тенденцию изменения критических точек температур с ростом величины наведенной деформации  $\epsilon$ .

Таблица 5. Зависимость характеристических температур формовосстановления  $A_s$  и  $A_f$  от величины наведенной деформации растяжения для сплава №1

№ сплава	Вид обработки	Величина наведенной деформации $\epsilon_i$ , %	Характеристические температуры формовосстановления, $^\circ\text{C}$	
			$A_s$	$A_f$
1	Закалка	3	12	30
		4	13	35
		8	43	73



**Механические характеристики.** Исследование по влиянию химического состава материала на механические характеристики проводили на микрообразцах (рабочий диаметр равен 2 мм) сплавов №1–4, подвергнутых закалке. Образцы сплава №1 деформировали при температуре  $-45^{\circ}\text{C}$ , а сплавов № 2 – 4 – при температуре  $-196^{\circ}\text{C}$ . Скорость деформации равнялась  $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ . Результаты исследований показали (см. табл. 6), что механические свойства материалов сильно зависят от их химического состава. Величина относительного удлинения в сплаве №2 на 25%, а в сплаве №4 на 45% ниже, чем в сплавах №1 и №3. Это вызвано тем, что в сплавах №2 и №4, близких по химическому составу, количество частиц фазы  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ , в 2–2,2 раза выше, чем в сплавах №1 и №3. Частицы фазы  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  не испытывают мартенситного превращения, что вызывает снижение пластических свойств. В свою очередь, снижение пластичности приводит к уменьшению величины максимально наводимой деформации, от которой зависят значения реактивных напряжений [3], обратимая деформация, степень восстановления формы и температурный интервал формовосстановления [13]. Причем, чем больше величина наведенной деформации, тем выше уровень перечисленных характеристик. Таким образом, увеличение количества фазы  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  в сплавах №2 и №4 приводит к ухудшению комплекса функциональных свойств.

Таблица 6. Влияние химического состава на значения основных механических характеристик образцов сплавов №1–4 системы Ti–Ni–Nb

№ сплава	Кол-во образцов	$\sigma_{\phi}^*$ , МПа	$\sigma_T^{МФ}$ , МПа	$\sigma_{\text{вз}}$ , МПа	$\delta_{\text{ост}}$ , %
1	3	150	570	650	8,0
2	3	*	410	570	6,0
3	3	170	720	820	8,0
4	3	*	370	570	4,5

\* – для данных сплавов фазовый предел текучести не проявляется;  $\sigma_{\phi}$  – фазовый предел текучести;  $\sigma_T^{МФ}$  – предел текучести материала с памятью формы (на 2 участке пластического течения);  $\sigma_a$  – предел прочности;  $\delta_{\text{ост}}$  – относительное остаточное удлинение.

**Реактивные напряжения.** Влияние химического состава на развитие реактивных напряжений проводили на сплавах №1–4, отличающихся содержанием Ni и Ti, и Nb (см. табл. 1). Закаленные образцы сплава №1 деформировали при температуре  $-45^{\circ}\text{C}$ , а сплавов №2–4 – при температуре  $-196^{\circ}\text{C}$ . Скорость деформации равнялась  $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ . Начальную деформацию для образцов исследуемых сплавов выбирали по результатам механических испытаний, и она была на 2% меньше деформации, соответствующей разрушению образцов. Анализ полученных данных показал зависимость значений реактивных напряжений и температур их роста от химического состава материалов (см. табл. 7).

Таблица 7. Влияние химического состава на средние значения максимальных реактивных напряжений и температуры их роста в сплавах №1–4 системы Ti–Ni–Nb

№ сплава	Кол-во образцов	$\varepsilon$ , %	$A'_s$ , $^{\circ}\text{C}$	$A'_f$ , $^{\circ}\text{C}$	$\sigma_p^{\text{max}}$ , МПа
1	3	8	30	130	550
2	3	4,5	-155	-70	400
3	3	7,5	-80	0	540
4	3	4	-160	-80	370

При сравнении показателей табл. 1 и 7 следует, что увеличение количества никеля в сплавах №2 и №4 приводит к резкому снижению показателя максимального реактивного напряжения. Кроме того, характеристические температуры развития термомеханических напряжений у образцов сплавов №2, №3 и №4 находятся в области отрицательных температур. Это связано с тем, что в сплавах данного состава (согласно [13]) даже при температуре  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  содержится большая доля остаточного аустенита ( $>50\%$ ), поэтому при нагреве реактивные напряжения начинают генерироваться уже в области отрицательных температур. При сравнении данных табл. 6 и 7 видно, что снижение предела текучести в сплавах №2 и №4 вызывает понижение уровня максимального реактивного напряжения.

### Выводы

1. Показано, что сплавы №1–4 системы Ti–Ni–Nb разного химического состава имеют одинаковый фазовый состав, который состоит из трех фаз: никелид титана NiTi, ниобий Nb и “паразитная” фаза  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ , при этом количественное содержание перечисленных фаз не одинаково.

2. Выявлено, что с увеличением величины наводимой деформации, интервал температур обратного мартенситного превращения сплава №1 смещается в сторону более высоких температур и лежит, в основном, выше комнатной температуры. В сплавах №2 и №4 не удалось навести деформацию для последующего проявления ЭПФ. В сплаве №3 высокотемпературный ЭПФ не достигается, и восстановление формы происходит ниже комнатной температуры.

3. Установлено, что увеличение количества никеля в сплавах №2 и №4 приводит к резкому снижению показателей пластичности, а также величины максимального реактивного напряжения.

4. Проведенное исследование показало, что состав сплава №1 является самым перспективным, с точки зрения использования его в качестве материала термомеханических муфт, так как его срабатывание происходит при нагреве выше комнатной температуры, а показатели механических свойств и реактивных напряжений достигают достаточно высоких значений.

### Список литературы

1. Попов Н.Н., Ларькин В.Ф., Кудрявцев А.В., Суворова Е.Б. Разработка опытных технологий неразборного и разборного термомеханического соединения трубопро-водов муфтами из никелида титана // Сб. ст. VI межд. науч.-техн. конференции “Кибернетика и высокие технологии XXI века”. Воронеж, Россия, 2005. С.651-661.
2. Shape Memory Materials. Ed. K. Otsuka, C.M. Wayman. Cambridge, 1999, 284 p.
3. Shape Memory Alloys: Fundamentals, Modeling and Applications. Ed. V. Brailovski, S. Prokoshkin, P. Terriault, F. Trochu. Montreal, 2003, 851 p.
4. Лихачев В.А., Шиманский С.Р. Влияние композиции TiNiNb на ее свойства и работоспособность // Деп. Статья №7865-84. ВИНТИ, 1984. 17 с.
5. V.A. Udovenko, P.L. Potapov, S.L. Prokoshrin et. al. Proc. Int. Symp. ISSMA '99, Quebec City, 1999, p. 503-510.
6. Engineering Aspects of Shape Memory Alloys. Ed. T.W. Duering, K.N. Melton, D. Stockel, C.M. Wayman. London, 1990, 498 p.
7. C.S. Zhang, L.C. Zhao, T.W. Duering, C.M. Wayman. Scripta Met. et Mater., 1990, v.24, p. 1807-1812.
8. L.S. Zhao, C.S. Zhang. Proc. Int. Conf. ICOMAT-92, Monterey, 1992, p. 947-952.
9. H. Horikawa, Y. Suzuki, A. Horie et al. Proc. Int. Conf. ICOMAT-92, Monterey, 1993, p. 1271-1276.

10. T. Onda, M. Piao, J. Bando, K. Otsuka. *Advanced Materials*' 93, V/B, *Trans. Mat. Res. Soc. Jap.*, 1994, v. 18B, p. 1089-1092.
11. P.A. Besselink, R.C.L. Sachdeva. *Journ. De Physique* 4, 1995, v.5, p. 11-116.
12. W.Cai, J.F. Zheng, C.S. Zhang, L.C. Zhao. *Proc. Int. Conf. SMST-97*, Pasific Grove, 1994, p. 95-100.
13. Абрамов В.Я., Александрова Н.М., Боровков Д.В., Макушев С.Ю., и др. Структура и функциональные свойства термически обработанных сплавов на основе Ti-Ni-Nb с широким мартенситным гистерезисом // ФММ. 2006. т.101. №4 С. 436-446.

УДК (539.25+539.533):669.5

## ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И МИКРОТВЕРДОСТИ БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ ФОЛЬГ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЦИНКА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Лозенко В. В., Шепелевич В. Г.

*Белорусский государственный университет, Минск*  
[vera\\_loz@mail.ru](mailto:vera_loz@mail.ru)

Цинковые сплавы имеют широкое применение в различных областях техники, благодаря хорошим литейным свойствам, коррозионной устойчивости и высокой прочности [1]. Известно, что упрочнение металла вызывается теми факторами, которые обуславливают повышение сопротивления движению дислокаций. К основным факторам относятся: образование твердого раствора, наличие зеренной структуры, выделение частиц второй фазы, увеличение плотности дислокаций [2].

Применение технологии сверхбыстрой закалки из расплава приводит к улучшению стандартных механических и эксплуатационных свойств цинковых сплавов, что вызвано более однородным распределением легирующих элементов, повышением их растворимости в твердом растворе, уменьшением размера частиц выделений второй фазы и зерна [3]. Однако создаваемые таким образом структуры в металлах являются термодинамически неравновесными и должны изменяться в процессе термической обработки. Следовательно, исследование закономерностей изменения структуры и свойств быстрозатвердевших фольг сплавов на основе цинка в результате отжига имеет научный и практический интерес. В работе представлены результаты исследования влияния термической обработки на структуру и микротвердость фольг бинарных сплавов на основе цинка, содержащих кадмий, медь, германий и индий.

Фольги исследуемых материалов получены кристаллизацией капли расплава (~0,2 г) на внутренней поверхности быстровращающегося медного цилиндра с частотой 25 об/с. Скорость охлаждения расплава при этом была не менее  $10^6$  К/с [4]. Толщина исследуемых фольг изменялась от 30 до 80 мкм. Изучение поверхностной структуры образцов проводилось с помощью растрового электронного микроскопа LEO 1445 VP. Металлографический анализ был проведён с помощью инверсионного микроскопа OLYMPUS IX70. Составы используемых травителей: №1 – 10 г хромового ангидрида, 1 мл соляной кислоты, 100 мл воды; №2 – 15 мл серной кислоты, 1 мл плавиковой кислоты, 100 мл воды. Микротвердость  $H_v$  по Виккерсу измерялась с помощью прибора ПМТ-3 с относительной погрешностью измерения не более 5 %. Исследования проводились при нагрузке 20 г для всех образцов, время выдержки нагрузки 15 с. Изохронный отжиг исследуемых фольг проводился последовательно от комнатной температуры с интервалом в 20 °С и выдержкой 20 мин для каждой температуры.