

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский технологический
университет «МИСИС»

На правах рукописи

Дубинский Сергей Михайлович

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

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант:
доктор физико-математических наук
Прокошкин Сергей Дмитриевич

Москва - 2024

Содержание

| | |
|---|----|
| Введение..... | 8 |
| Глава 1. Структурные состояния высокотемпературных фаз в термомеханически обработанных СПФ Ti-Ni и Ti-Zr-Nb | 30 |
| 1.1. Варианты структурных состояний высокотемпературных фаз и условия их формирования с помощью ТМО | 31 |
| 1.1.1. Основания для градации нанокристаллических структур в термомеханически обработанных СПФ Ti-Ni..... | 33 |
| 1.1.1.1. Влияние степени холодной деформации | 33 |
| 1.1.1.2. Влияние последеформационного отжига деформированного сплава | 37 |
| 1.1.2. Градация нанокристаллических структур, образовавшихся в результате ПДО, в зависимости от величины холодной деформации..... | 40 |
| 1.1.3. Параметры идентификации типа структурного элемента | 48 |
| 1.1.4. Влияние типа НКС на рост кристаллов мартенсита и функциональные свойства СПФ Ti-Ni | 51 |
| 1.1.5. Схематизация процессов структурообразования при холодной деформации и последеформационном отжиге СПФ Ti-Ni | 56 |
| 1.1.5.1. Динамический возврат и динамическая полигонизация во время холодной прокатки..... | 56 |
| 1.1.5.2. Статическая полигонизация при ПДО | 58 |
| 1.2. Формирование предельно малого размера нанозерна B2-фазы в СПФ Ti-Ni | 59 |
| 1.2.1. Структурообразование в СПФ Ti-50,61Ni после интенсивной ХП и ПДО..... | 62 |
| 1.2.2. Получение предельно малого размера зерна в СПФ Ti-Ni | 72 |
| 1.3. Формирование предельно малого размера нанозерна β -фазы в СПФ Ti-Zr-Nb | 79 |

| | |
|--|-----|
| 1.3.1. Особенности расчета среднего размера зерна в двухфазном $\beta+\alpha$ состоянии | 80 |
| 1.3.2. Структурообразование при умеренной ХП и ПДО в СПФ Ti-Zr-Nb | 82 |
| 1.3.3. Структурообразование при интенсивной ХП и ПДО в СПФ Ti-Zr-Nb . | 85 |
| 1.4. Выводы по Главе 1 | 90 |
| Глава 2. Доказательство сохранения дискретного механизма сдвигового (мартенситного) превращения под напряжением в наноструктурных СПФ Ti-Ni и Ti-Zr-Nb | 94 |
| 2.1. Мотивация и постановка задачи | 94 |
| 2.2. Методический прием для определения параметров решетки мартенсита при температурах выше A_c | 101 |
| 2.3. Экспериментальное доказательство дискретного механизма превращений под напряжением в наноразмерных СПФ Ti-Ni и Ti-Zr-Nb | 106 |
| 2.3.1 Наблюдение дискретного механизма превращения под напряжением в системе Ti-Ni..... | 106 |
| 2.3.2 Наблюдение дискретного механизма превращения под напряжением в системе Ti-Zr-Nb | 119 |
| 2.4. Выводы по Главе 2 | 121 |
| Глава 3. Влияние размера зерна в нанозеренной высокотемпературной фазе на особенности протекания мартенситного превращения..... | 123 |
| 3.1. Критический размер зерна для протекания термически активируемого мартенситного превращения | 124 |
| 3.1.1. Критический размер зерна для термически активируемого мартенситного превращения в СПФ Ti-Ni | 125 |
| 3.1.2. Критический размер зерна для термически активируемого мартенситного превращения в СПФ Ti-Zr-Nb | 125 |
| 3.2. Критический размер зерна для протекания мартенситного превращения под напряжением | 128 |

| | |
|--|------------|
| 3.2.1. Критический размер зерна для протекания мартенситного превращения под напряжением в СПФ Ti-Ni | 128 |
| 3.2.2. Критический размер зерна для мартенситного превращения под напряжением в СПФ Ti-Zr-Nb | 134 |
| 3.3. Выводы по Главе 3 | 144 |
| Глава 4. Аномалии теплового расширения/сжатия кристаллических решеток низкотемпературных фаз..... | 146 |
| 4.1. Мотивация..... | 146 |
| 4.2. Выбор модельных сплавов с памятью формы и условий экспериментов . | 149 |
| 4.3. Исследование стабильности параметров решетки мартенсита при изотермической выдержке | 155 |
| 4.4. Исследование параметров решетки мартенсита при изменении скоростей нагрева и охлаждения | 160 |
| 4.5. Выводы по Главе 4 | 173 |
| Глава 5. Аномалии упругого поведения высокотемпературной фазы в сплавах Ti-Zr-Nb | 176 |
| 5.1. Обнаружение и обоснование механизма нетипичного элинварного поведения | 178 |
| 5.2. Получение двухстороннего элинварного поведения в сплаве Ti-22Nb-6Zr | 187 |
| 5.2.1. Циклическая стабильность элинварного поведения в сплаве Ti-22Nb-6Zr при низкой скорости нагрева-охлаждения | 187 |
| 5.2.2. Зависимость элинварного поведения сплава Ti-22Nb-6Zr от скорости нагрева-охлаждения | 191 |
| 5.2.3. Циклическая стабильность элинварного поведения в сплаве Ti-22Nb-6Zr при высокой скорости нагрева-охлаждения..... | 194 |
| 5.2.4. Проверка полученного двухстороннего элинварного поведения в сплаве Ti-22Nb-6Zr методами численного моделирования и механических испытаний | 198 |

| | |
|--|-----|
| 5.2.4.1.Классическое атомистическое моделирование..... | 199 |
| 5.2.4.2. Механические испытания в широком интервале температур | 201 |
| 5.3. Общая оценка результатов исследования нетипичного элинварного поведения СПФ Ti-22Nb-6Zr в контексте элинварных эффектов других типов | 203 |
| 5.3.1. Сравнение температурных зависимостей модуля Юнга, определенных в физическом эксперименте, численным моделированием и при механических испытаниях..... | 203 |
| 5.3.2. Особенности проявления обнаруженного элинварного эффекта в сравнении с элинварными эффектами других типов | 206 |
| 5.4. Поиск нетипичного элинварного поведения в других β -сплавах | 208 |
| 5.5. Выводы по Главе 5 | 215 |
| Глава 6. Исследование механизма и особенностей $\beta \rightarrow \omega$ превращения в сплавах Ti-Zr-Nb..... | 217 |
| 6.1. Сравнение изотермической и атермической ω -фаз..... | 218 |
| 6.1.1. Экспериментальная схема «а»: образование ω_{ath} -фазы..... | 221 |
| 6.1.2. Экспериментальная последовательность «б»: образование ω_{iso} -фазы | 221 |
| 6.1.3. Влияние состава сплава на параметр c/a ω -фазы | 225 |
| 6.2. Механизм образования изотермической ω -фазы..... | 228 |
| 6.3. Кинетика образования изотермической ω -фазы..... | 241 |
| 6.4. Выводы по Главе 6 | 246 |
| Заключение | 248 |
| Список использованных источников | 253 |

Список сокращений и условных наименований

ат.% – атомные проценты

$T_{комн.}$ – комнатная температура

СПФ – сплав(ы) с памятью формы

ПР – параметры решетки

ПРА – параметры решетки аустенита

ПРМ – параметры решетки мартенсита

ОЦК – объемно центрированная кубическая решетка

ГЦТ – гранецентрированная тетрагональная решетка

A_h – температура начала обратного мартенситного превращения

A_c – температура конца обратного мартенситного превращения

M_h – температура начала прямого мартенситного превращения

M_c – температура конца прямого мартенситного превращения

M_h^{σ} – температура начала прямого мартенситного превращения под напряжением.

МПО – мартенситное превращение при охлаждении

НКС – нанокристаллическая структура

НЗС – нанозеренная структура

АМС – аморфная структура

ω_{iso} – изотермическая ω -фаза

ω_{ath} – атермическая ω -фаза

ТМО – термомеханическая обработка

ХП – холодная прокатка

ПДО – последеформационный отжиг

ИПДК – интенсивная пластическая деформация кручением
РКУП – равноканальное угловое прессование
ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
МКД – микродифракция
ТП – темнопольное изображение
СП – светлопольное изображение
БФП – быстрое Фурье преобразование
МНК – метод наименьших квадратов
 $\varepsilon_{r,1}^{\max}$ – полностью обратимая деформация
 ε_r^{\max} – максимальная обратимая деформация
 ε_{\max} – кристаллографический ресурс обратимой деформации
 σ_r^{\max} – максимальное реактивное напряжение
 D_{cr} – критический размер зерна, меньше которого не идет мартенситное превращение
 B_{hkl} – ширина рентгеновской линии hkl на половине высоты
 f_r^2 – квадрат резонансной частоты
 α_{fr}^2 – температурный коэффициент квадрата резонансной частоты
 ν – коэффициент Пуассона
 E – модуль Юнга

Введение

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 [1–5]. Сплавы с памятью формы системы Ti-Ni впервые были описаны в 1963 году [6] и с тех пор хорошо зарекомендовали себя как в общетехнических, так и в медицинских применениях [7–9]. 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 [2,4,7–13]. Одним из немногих недостатков сплавов системы Ti-Ni является большое содержание (≈ 50 ат.%) токсичного никеля [14,15], 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 [14,16–21]. 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 [4,8–10].

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) [22]. Термоупругое превращение может быть активировано (наведено) как охлаждением, так и деформацией (механическим напряжением) [23].

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 [24–27].

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 непосредственно функциональными свойствами. Так,

- (1) характеристические температуры обратного мартенситного превращения A_h и A_k прямо определяют температурный интервал восстановления формы;
- (2) характеристическая температура прямого мартенситного превращения M_h 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_h^δ 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, развивающегося 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, ЭПФ) 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 [28–33]. И поскольку параметры решеток аустенита (ПРА) и мартенсита (ПРМ) зависят от состава сплава и температуры, а ПРМ – и от субструктур и зеренной структуры аустенита [34], 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 (см. рис. В.1) [35–39].

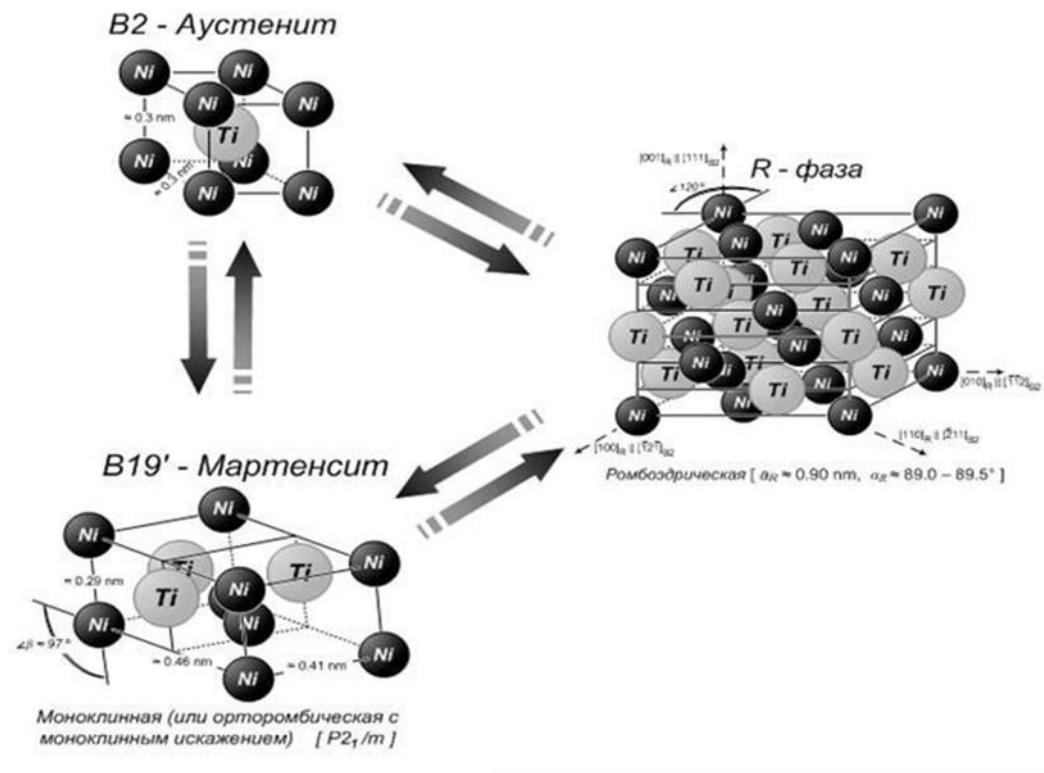


Рисунок В.1 – Обратимая перестройка решетки при термоупругих мартенситных превращениях $\text{B}2 \leftrightarrow \text{B}19'$ и $\text{B}2 \leftrightarrow \text{R} \leftrightarrow \text{B}19'$ [40]

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), как показано на рис. В.2 [41,42].

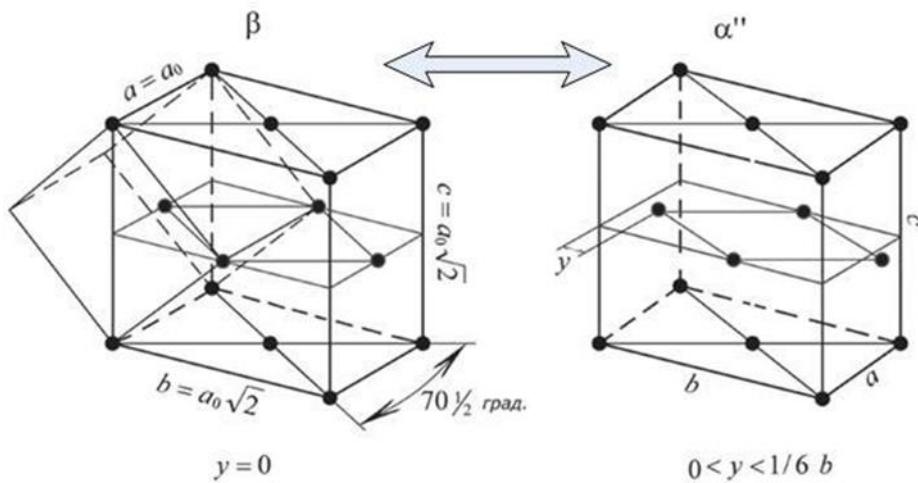


Рисунок В.2 – Обратимая перестройка решетки при обратимом термоупругом превращении $\beta \leftrightarrow \alpha''$: выбранная в решетке β -фазы тетрагональная элементарная ячейка превращается в орторомбическую ячейку α'' -фазы (схема Багаряцкого) [42]

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: $M_k < M_h < A_h < A_k$), 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. $M_k < A_h < M_h < A_k$) [43]. 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 [41].

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 [44–48]. 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 формированием нанодоменной структуры (образованием зародышей мартенсита). Эти явления сопровождаются изменением свойств материала – в этом предмартенситном интервале температур наблюдаются провалы твердости и упругих свойств сплава [43,49,50], а также различными дифракционными эффектами, например, появлением «твидового» контраста на изображениях просвечивающей электронной микроскопии, дополнительными рефлексами «несоизмеримой структуры» и диффузными эффектами на микродифракционных картинах [51–54]. 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 протекание термоупругого мартенситного превращения и получаемые в результате функциональные свойства: Ti_2Ni , Ti_3Ni_4 в сплавах Ti-Ni [1,4,55] и α -, ω -фазы в сплавах Ti-Zr-Nb [56–58].

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 субструктурой высокотемпературной фазы, а также

выделения в требуемой форме или растворения дополнительных фаз [41,55]. 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 [28,55,59–65]. 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 [66].

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 [67,68].

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 [69,70]), которое могло бы объяснить отклонение от «нормального» увеличения максимальной полнотой 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 [64,70].

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 [34,51,52,71–86].

5. Аномальное постоянство упругих свойств высокотемпературной β -фазы – нетипичный элинварный эффект, обнаруженный в сплаве системы Ti-Zr-Nb [87] и не имеющий объяснения действием известных механизмов элинварного 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) [56,58,88,89], 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 «тайны» наблюдаемых явлений, данная работа призвана сбросить «флёр» тайны (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 вnanoструктурных СПФ Ti-Ni и Ti-Zr-Nb с предельно малым размером нанозерна: дискретный или непрерывный.

5. Выявить влияние размера зерна в нанозеренной 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 элинварного 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.

В работе опущены некоторые детали получения сплавов, методов подготовки образцов и проведения исследований. Эти детали убраны для облегчения восприятия материала, поскольку не оказывают существенного влияния на обсуждаемые результаты и закономерности. Они могут быть найдены по ссылкам на соответствующие статьи. 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_h).

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 -фаза 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_h ниже комнатной температуры, позволяющая определять параметры решетки мартенсита и кристаллографический ресурс обратимой деформации выше M_h 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 (martensitnyj) 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 2023г., 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» (ФПК-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 2022г., 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 2016г., г. Черноголовка, Россия.

18. Международная научная конференция «Сплавы с памятью формы», 20-23 сентября 2016г., 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 2016г., 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" (CIMTEC 2016), 5-9 июня 2016 г., г. Перуджа, Италия.
24. 6-ая Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», 26-28 мая 2015г., 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 2014г., 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.

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.

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. Sheremetev 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. Sheremetev, 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. Sheremetev, 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. Kreitberg. 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. Kreitberg. 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. Прокошкін, А.В. Коротицкий, В. Браїловський, К.Э. Инаекян, С.М. Дубинський. 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. Прокошкін, М.І. Петржик, В. Браїловський, М.Р. Філонов, 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. Прокошкін, В.І. Браїловський. 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. Sheremeteyev 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. Смарыгина. 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. Смарыгина. 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-хай № 17-676-2017 ОИС, зарег. в Депозитарии ноу-хау ОЗИС НИТУ «МИСиС» 15.11.2017.

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.

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.

Данный раздел содержит результаты, опубликованные в работах автора [41,55,60,90–96].

1.1. Варианты структурных состояний высокотемпературных фаз и условия их формирования с помощью ТМО

Различные условия и аспекты формирования нанокристаллических структур (НКС) в сильно деформированных сплавах с памятью формы (СПФ) Ti-Ni широко изучали с 1983 года [97–106]. Первые сообщения В.Г. Курдюмова и др. об аморфизации и образовании наноразмерных кристаллов в сплавах Ti-Ni с памятью формы при их интенсивной пластической деформации (ИПД) холодной прокаткой (ХП) [107] и интенсивной пластической деформацией кручением (ИПДК) [98] положили начало интенсивному развитию фундаментальных и прикладных исследований в новой области "Создание наноматериалов методом интенсивной пластической деформации". Нанокристаллические структуры, сформированные в СПФ Ti-Ni с помощью термомеханической обработки (ТМО), включающей холодную прокатку и низкотемпературный последеформационный отжиг (ПДО), обеспечивают гораздо более высокие функциональные свойства, чем обычные крупнозернистые структуры [28,55,61–65,108].

При последеформационном отжиге сформировавшиеся в материале структуры в зависимости от степени исходной деформации (высокодислокационная субструктура, нанокристаллическая структура и аморфная структура (АМС)) претерпевают специфические структурные изменения: происходят процессы возврата, полигонизации и рекристаллизации в субструктурах с высокой плотностью дислокаций, рост зерен деформированной нанокристаллической структуры, нанокристаллизация аморфной фазы и рост этих новых наноразмерных зерен наряду с их аналогами, образовавшимися в результате деформации [28,62,66,108–110]. Отметим, что отдельные группы наноразмерных

субзерен, образовавшихся в результате отжига после ИПДК даже с истинной деформацией $e=7$, все еще можно обнаружить [103].

Следует отметить, что измельчение зерна аустенита в ходе деформации, несмотря на формирование мартенсита под напряжением, возможно благодаря эффекту стабилизации аустенита при интенсивной пластической деформации, заключающемуся в формировании сильно деформированной или уже наносубзеренной или нанозеренной структуры аустенита практически без кристаллов мартенсита в ходе интенсивной пластической деформации. Этот эффект наблюдается как в сплавах системы Ti-Ni, так и в сплавах Ti-Zr-Nb, и может быть объяснен сразу несколькими механизмами: (1) локальным разогревом сплава выше A_c в ходе интенсивной деформации, где невозможно протекание мартенситного превращения; (2) понижением температуры M_h в ходе деформации; (3) затруднением, а затем и подавлением образования мартенсита, при измельчении зерна аустенита в нанометровой области [105,111].

Несмотря на очевидность и логичность описанных структурных изменений в деформированном и отожженном Ti-Ni СПФ, в их интерпретации существуют некоторые расхождения. Один из явных источников этих расхождений, по-видимому, связан с влиянием различных режимов деформации (прокатка, волочение, ИПДК, РКУП) на механизмы структурообразования, активируемые деформацией и последеформационным отжигом. Другим источником расхождений является множественное значение широко используемого термина «нанокристаллическая структура», или «НКС», когда термин НКС может охватывать без различия структуры, состоящие из наноразмерных зерен, и структуры из зерен любого размера, содержащие наноразмерные субзерна. Например, термин "нанозерно", а не более точный «наносубзерно», часто используется при описании наноразмерных элементов, образующихся при последеформационном отжиге сплавов Ti-Ni после деформации малой и средней интенсивности ($e\approx 0.5$)

[112–114], или даже структур, непосредственно возникающих в результате холодной деформации умеренной интенсивности [114]. Это же принципиально ошибочное название часто используется и при описании особенностей мартенситного превращения в наноструктурированных Ti-Ni СПФ [67,115].

Для упорядочения терминологии при описании наноструктур и наполнения ее реальным смыслом, однозначно и правильно отражающим особенности их строения, ниже будут проанализированы различия между типами НКС, термомеханические условия их формирования, влияние на функциональные свойства СПФ, предложена их градация и уточнена проблема разграничения структур НС и НЗ. Затем будет проанализировано развитие дислокационной субструктурь с ростом деформации в ходе холодной прокатки в контексте механизмов динамического возврата и динамической полигонизации. Наконец, будет проведено сравнение наноструктур, образованных либо в ходе ХП, либо комбинацией ХП и ПДО, в контексте реализации динамического и статического механизмов полигонизации.

1.1.1. Основания для градации нанокристаллических структур в термомеханически обработанных СПФ Ti-Ni

Обзор результатов существующих исследований процессов деформирования структуры СПФ Ti-Ni в условиях холодной прокатки с разными степенями деформации и последеформационного отжига позволяет представить следующую картину.

1.1.1.1. Влияние степени холодной деформации

Начнем с изменений структуры, происходящих при холодной деформации сплава Ti-Ni в диапазоне от умеренной до интенсивной (см. рис.

1.1). По данным просвечивающей электронной микроскопии [28,61–63], после умеренной ХП с истинной (логарифмической) деформацией около $e=0,3$ полученная структура представляет собой хорошо развитую дислокационную субструктуру [28,62,63] (дислокационные сплетения, клубки и ячейки на фоне деформационных полос, рис. 1.1а) в B2-аустените и B19'-мартенсите с редкими включениями нанокристаллической структуры и, судя по отсутствию соответствующего экзотермического эффекта на кривой нагрева ДСК (рис. 1.1б), без признаков аморфизации. Дальнейшее увеличение степени деформации при холодной прокатке в промежуточном интервале от $e=0,5$ до 1 приводит к постепенному замещению описанной субструктуры с высокой плотностью дислокаций нанокристаллической и аморфной структурами, что подтверждается появлением и ростом соответствующего кристаллизационного пика (3) на кривой ДСК (рис. 1.1б). В результате на этой стадии деформации существуют три структурные составляющие (субструктура с высокой плотностью дислокаций, НКС и аморфная структура). Интенсивная пластическая деформация в ходе ХП, с $e>1$, приводит к формированию смешанной структуры (НКС+аморфная), причем чем выше степень деформации, тем больше доля аморфной фазы (до 30-40% при $e=2$ [55,66].

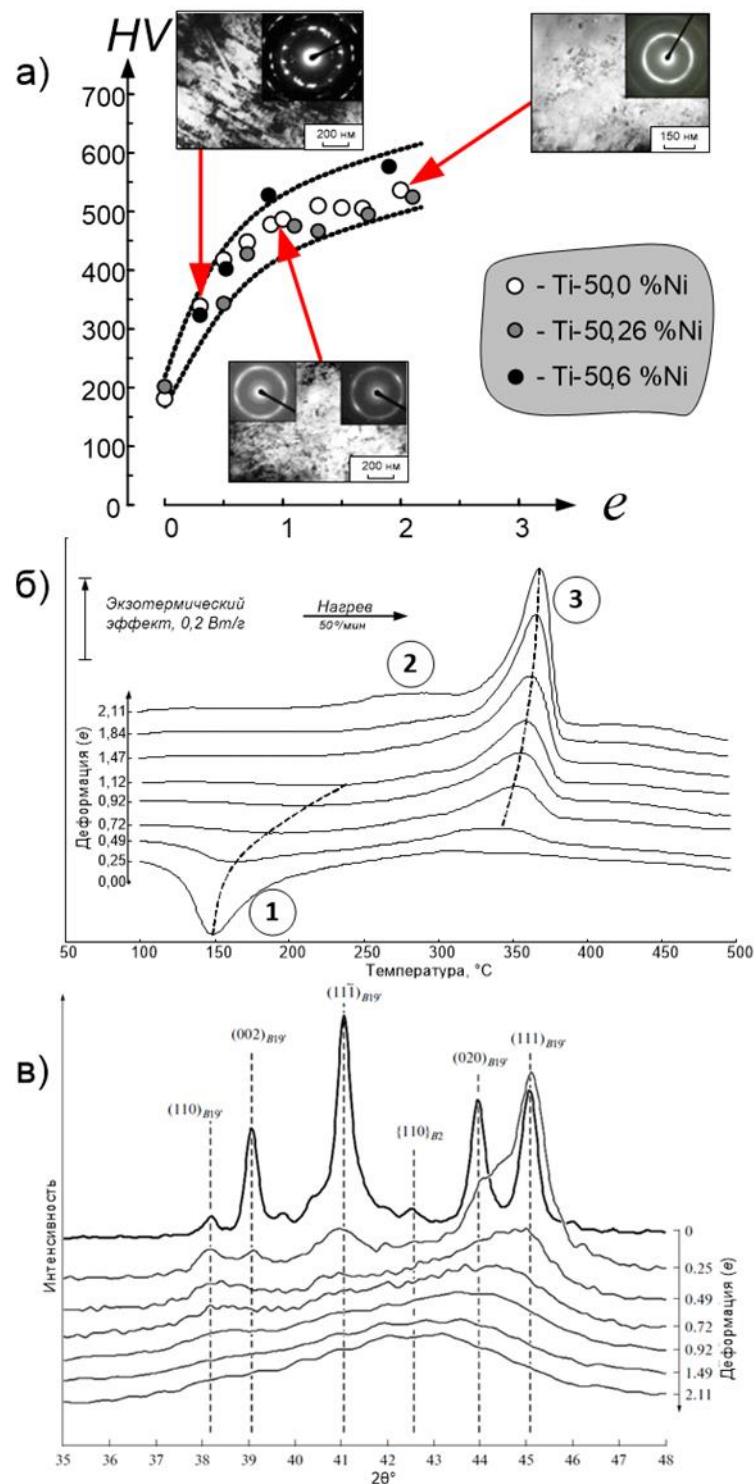


Рисунок 1.1 – Изменение структуры и микротвердости при деформации ХП в СПФ Ti-Ni [60]: (а) светлопольные изображения ПЭМ и микротвердость; (б) кривые нагрева ДСК; (в) рентгеновские дифрактограммы. (1) – пик обратного мартенситного превращения, (2) – пик структурной релаксации, (3) – пик кристаллизации

Рентгенографическое исследование позволяет соотнести фазовый состав исходно почти мартенситного сплава Ti-50,26%Ni с уровнем деформации ХП (см. рис. 1.1в). Для этого профили рентгеновских дифракционных линий в окрестности линии В2-аустенита $\{110\}$ расположены в соответствии с увеличением деформации ХП и сравниваются с профилями закаленного сплава. На дифрактограмме закаленного сплава можно видеть пять характерных линий моноклинного $B19'$ -мартенсита и очень слабую линию $\{110\}$ остаточного В2-аустенита. Умеренная деформация ($e=0,25$) приводит к появлению кристаллографической текстуры мартенсита и значительному уширению мартенситных линий за счет увеличения плотности дислокаций. Дальнейшее увеличение деформации ХП приводит к постоянному уширению мартенситных линий, их перекрытию и ослаблению, но не исчезновению. Одновременно с ростом деформации увеличивается интенсивность пика, соответствующего угловому положению линии $\{110\}_{B2}$ и первого аморфного гало, что отражает появление и рост количества аморфной фазы и увеличение количества В2-аустенита [105,116,117].

Глобальное уширение линий рентгеновского профиля происходит одновременно в результате аморфизации структуры и измельчения зерна аустенита до нанометрового диапазона. Отметим, что разделить рентгеновские линии нанокристаллического В2-аустенита и гало аморфной фазы невозможно, поскольку их положения в этом (и любом другом) угловом диапазоне совпадают. Однако их можно визуально различить на картинах микродифракции (МКД) электронов, где отчетливо более тонкие кольца или дуги от НКС наложены на широкое кольцевое гало [66,70]. Например, это видно на МКД картине для $e=0,92$ на рис. 1.1а, где на фоне гало аморфной фазы хорошо визуализируются азимутально уширенные рефлексы аустенита с приблизительной осью зоны $\langle 111 \rangle_{B2}$.

Отмечается, что, несмотря на то, что фазовые состояния при комнатной температуре в закаленных эквиатомном и заэквиатомном (по никелю) сплавах Ti-Ni различаются (первый до ХП является мартенситным, второй – аустенитным), их фазовые составы после умеренной ХП, $e=0,3$ схожи. Действительно, на ранней стадии деформации (0,1-0,15) мартенсит, уже имеющийся в эквиатомном сплаве, переориентируется, а аустенит в его заэквиатомном аналоге превращается в мартенсит с той же ориентацией, что и переориентированный мартенсит в околоэквиатомном сплаве. Таким образом, при дальнейшем увеличении деформации ХП в обоих сплавах происходят одинаковые процессы структурообразования [94].

1.1.1.2. Влияние последеформационного отжига деформированного сплава

Низкотемпературный последеформационный отжиг эквиатомных и заэвиятомных СПФ Ti-Ni после ХП с деформациями от умеренных до интенсивных приводит к образованию НКС, как это показано на рис. 1.2, в котором адаптированы данные работ [28,62].

В эквиатомном сплаве Ti-Ni, подвергнутом умеренной ХП ($e=0,3$), ПДО в интервале температур 200-400 °C сопровождается статической полигонизацией дислокационной субструктуры B2-аустенита, т.е. формированием и ростом близко ориентированных структурных элементов – субзерен (рис. 1.2а). После ПДО при температуре ниже 350 °C размеры субзерен составляют менее 100 нм, поэтому такую разновидность НКС, по нашему мнению, следует рассматривать как наносубзеренную структуру. В этом же сплаве ПДО в интервале 200-400 °C после интенсивной ХП ($e=1,9$) сопровождается кристаллизацией аморфной структуры в наноразмерные случайно-ориентированные структурные элементы – зерна, которые в

совокупности с индуцированными деформацией наноразмерными зернами представляют собой нанозеренную структуру. При ПДО после ХП с промежуточными деформациями происходит как полигонизация областей с высокой плотностью дислокации, так и нанокристаллизация аморфных областей [28,62,63]. Такие же изменения структуры наблюдаются и в заэввиатомном сплаве Ti-50,7%Ni, но при более высоких температурах (рис. 1.2б), что связано с тормозящим действием мелких частиц фазы Ti_3Ni_4 , выделяющихся в процессе ПДО [28,108].

Описанные структурные изменения показывают, что ТМО по схеме ХП+ПДО приводит к формированию НКС разных типов, существенно отличающихся как механизмами их образования, так и коренными структурными параметрами. Эти результаты послужили отправной точкой для выработки нашего мнения о возможности четкой градацииnanoструктур в термомеханически обработанных СПФ и мотивировали наши усилия, нацеленные на упорядочение представлений о структурной природе НКС и надежное обоснование ее градации, результаты которых представлены в следующем разделе.

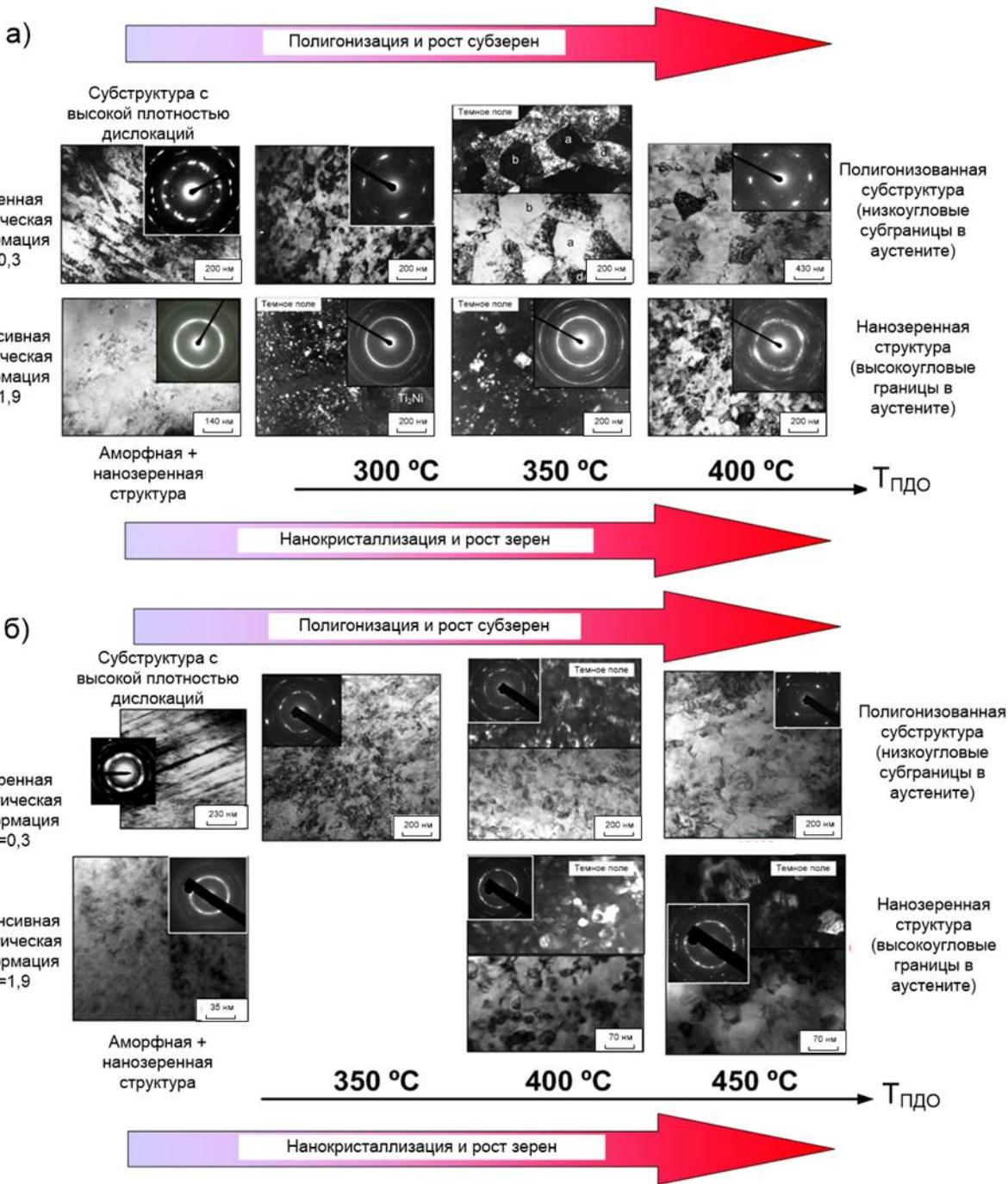


Рисунок 1.2 – Изменение структуры умеренно и интенсивно деформированных сплавов Ti-50,0 (а) и Ti-50,7%Ni (б) в процессе низкотемпературного ПДО [94]

1.1.2. Градация нанокристаллических структур, образовавшихся в результате ПДО, в зависимости от величины холодной деформации

Для достоверного разделения НКС на нанозеренную (НЗС) и наносубзеренную (НСС) структуры нами был проведен детальный статистический сравнительный анализ электронномикроскопических изображений в светлом и темном поле и МКД [60,91,92]. Для этого образцы сплава Ti-50,26Ni после гомогенизации при 700 °C, 1 ч подвергали холодной прокатке со степенями деформации в диапазоне от $e=0,3$ до 1,9 и последеформационному отжигу при 400 °C, 1 ч. К зернам относили структурные элементы, окруженные высокоугловыми (с разориентировкой $>15^\circ$) границами, к субзернам – структурные элементы, разделенные малоугловыми ($<15^\circ$) границами.

Для получения следующих количественных данных были обработаны с использованием методов статистической металлографии параметры структуры, определенные по изображениям в светлом (СП) и темном (ТП) поле, и микродифракционных (МКД) картин электронов с выделенных участков:

- По СП-изображениям: средний размер зерна/субзерна (D), полученный путем измерения среднего расстояния между границами/субграницами (т.е. учитывается любая граница).
- По ТП-изображениям: (1) видимая доля площади поверхности, занятая НСС ($F_{\text{НСС}}$) (не путать с объемной долей НСС), и (2) средний размер отдельных областей НСС ($L_{\text{НСС}}$). Снимки в каждом случае делали с ТП – изображения, полученного из наиболее интенсивной части дифракционного кольца или дуги.
- МКД: доля различных типов МКД картин: N_{I} (в основном НСС), N_{II} (смесь НСС и НЗС) и N_{III} (в основном НЗС). Для обеспечения достаточной

репрезентативности статистики полученные в данном исследовании МКД были дополнены МКД, полученными в более ранних работах на бинарных сплавах Ti-Ni различного состава, но подвергнутых идентичной термомеханической обработке. Такая методика представляется адекватной, поскольку МКД сохраняют свои особенности вплоть до температуры рекристаллизации, которая в данном сплаве происходит в интервале температур 450-550 °C в зависимости от состава сплава и истории термомеханической обработки [28,62].

Гистограммы распределений D и L_{HCC} были построены методом секущих: 508-542 секущих для D и 60-127 линейных секущих для L_{HCC} , расположенных в диапазоне от 5 до 10 случайных независимых полей для каждой обработки. Что касается F_{HCC} , то она была рассчитана точечным методом: от 2251 до 2844 точек в диапазоне от 8 до 13 случайных независимых полей для каждой обработки. По гистограммам рассчитывали среднее значение параметра и его доверительный интервал с вероятностью 95%. Фракции N_1 , N_{II} и N_{III} определяли путем прямого наблюдения МКД (от 11 до 22 МКД на обработку) с определением дуговых размытий рефлексов менее и более 15°.

Результаты статистического исследования параметров НКС рассмотрены в следующей последовательности: СП-изображение, затем ТП-изображение, и, наконец, параметры МКД. Типичные СП-изображения наноструктур представлены на рис. 1.3а-г. Видно, что наноструктуры, наблюдаемые после ХП с различными степенями деформации, но при одних температурах и времени отжига, на этих изображениях визуально практически не различимы, поскольку зерна и субзерна выглядят одинаково. Только в случае наименьшей начальной деформации ХП, $e=0,3$, местами наблюдаются области с высокой плотностью дислокаций, характерной для не полностью прошедшей возврат дислокационной субструктуры. Иными словами, невозможно сделать вывод о том, являются ли наблюдаемые

структурные элементы зернами или субзернами. Единственный вывод, который можно сделать из результатов статистического анализа, представленных на рис. 1.3а-г, состоит в том, что при увеличении степени деформации ХП от 0,3 до 1,0 размер зерна/субзерна постепенно уменьшается от ~45 до ~35 нм и становится стабильным при более высоких деформациях.

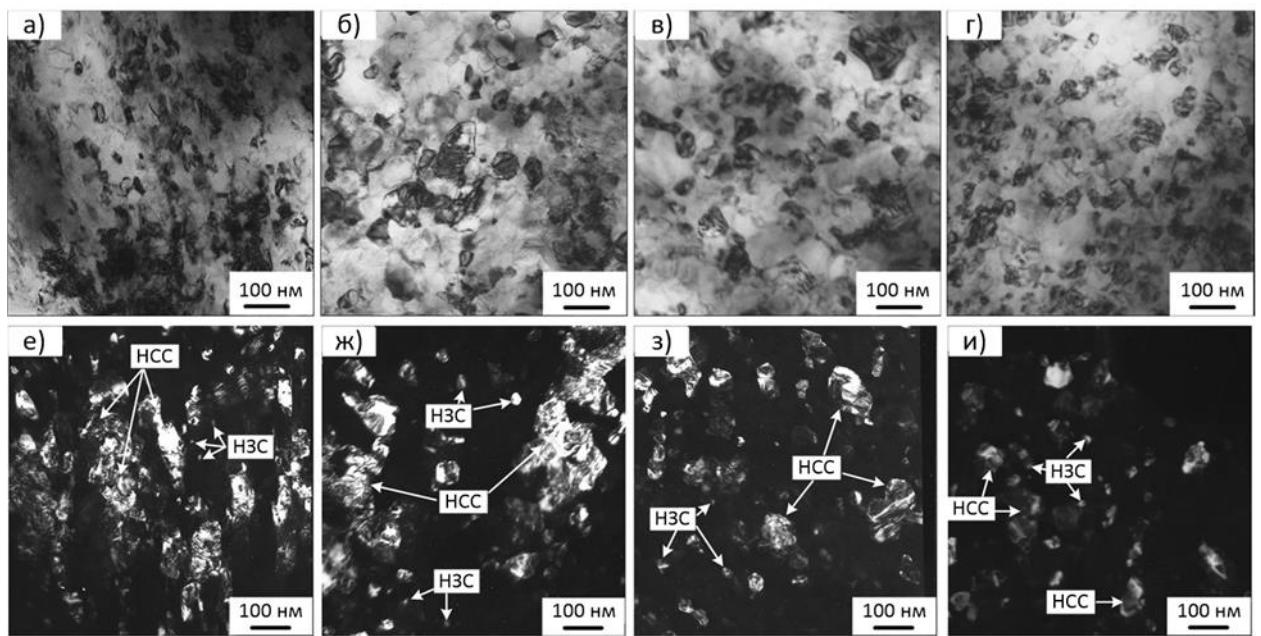


Рисунок 1.3 – Типичныеnanoструктуры в холоднокатаном и отожженном при 400 °С (1 ч) сплаве Ti-50,26Ni. Исходная деформация ХП: а, $\delta = 0,3$; б, е – 0,75; в, ж – 1,5; г, з – 1,9. а-г светлопольные изображения, д-з темнопольные изображения [60]

Темнопольные изображения nanoструктур, полученные с выделенных площадок, показанных на рис. 1.3а-г, представлены на рис. 1.3д-з. На них можно наблюдать два типа светлопольных изображений структуры: (1) отдельные зерноподобные элементы, не граничащие с другими светлыми элементами, и (2) более крупные светлые области, которые сами представляют собой группу из многих (не менее двух) соседних зерноподобных структурных элементов. В соответствии с приведенной выше

градацией по углу разориентировки структурные элементы первого типа, наблюдаемые на ТП-изображениях, следует рассматривать как зерна, а структуру, состоящую из таких зерен, – как НЗС. Напротив, структуру второго типа на ТП-изображениях следует рассматривать как области, содержащие близко ориентированные наноразмерные элементы-субзерна, или НСС; это полигонизованная дислокационная субструктура.

Примеры ТП-изображений сплава Ti-50,26%Ni, отожженного при 400 °C, 1 ч после ХП ($e=0,3-1,9$), представленные на рис. 1.3д-з, иллюстрируют постепенное уменьшение площади, занимаемой НСС, и увеличение площади, занимаемой НЗС, с увеличением деформации ХП. Это визуальное впечатление подтверждается результатами статистического анализа ТП-изображений, приведенных на рис. 1.5б, которые подтверждают значительное уменьшение доли площади НСС при увеличении деформации ХП от 0,3 до 1,9*. Такое замещение НСС на НЗС сопровождается постоянным уменьшением среднего размера областей НСС, который переходит из субмикро- в наноразмерный (<100 нм) диапазон (рис. 1.5с). Размеры субзерен и зерен не были измерены по ТП-изображениям, поскольку не все субграницы и границы зерен были хорошо видны. Отметим, что НСС не исчезает полностью даже при наибольшей исходной деформации ХП $e=1,9$, в то время как НЗС наблюдается даже при наименьшей деформации ХП $e=0,3$.

Наблюдаемые МКД также могут быть градированы по характерным признакам и сопоставлены с градацией по ТП-изображениям. Основные типы МКД представлены на рис. 1.4. Эти три типа МКД характеризуются следующим образом:

*Во избежание недопонимания заметим, что измеренная величина $F_{\text{НСС}}$ представляет собой долю всей площади кадра, т.е. учитывает не все реально присутствующие НСС.

Тип I (рис. 1.4а, б): дугообразные фрагментированные или нефрагментированные рефлексы B2-фазы с малоугловым ($<15^\circ$) азимутальным размытием – это преимущественно НСС. Эти рефлексы могут сопровождаться редкими отдельными точечными рефлексами от НЗС B2-фазы, распределенными по дифракционному кольцу. Отражения других фаз (R, B19') имеют такую же форму.

Тип II (рис. 1.4в, г): дугообразные интенсивные рефлексы B2-фазы с преимущественно высокоугловым ($>15^\circ$) азимутальным размытием, наложенные на точечные рефлексы, рассеянные по кольцу – это смешанная НСС+НЗС. Отметим, что наблюдаемые в данной работе, как и во многих других, дугообразные отражения свидетельствуют о наличии текстуры прокатки, при которой в большинстве случаев параллельно плоскости прокатки ориентирована плоскость $\{111\}_{B2}$. Однако повторим, что решение о природе соответствующих отражающих элементов структуры, являются ли они зернами или субзернами, может быть принято только после изучения соответствующих ТП-изображений.

Тип III (рис. 1.4е, е): более или менее равномерное точечное дифракционное кольцо – это преимущественная НЗС.

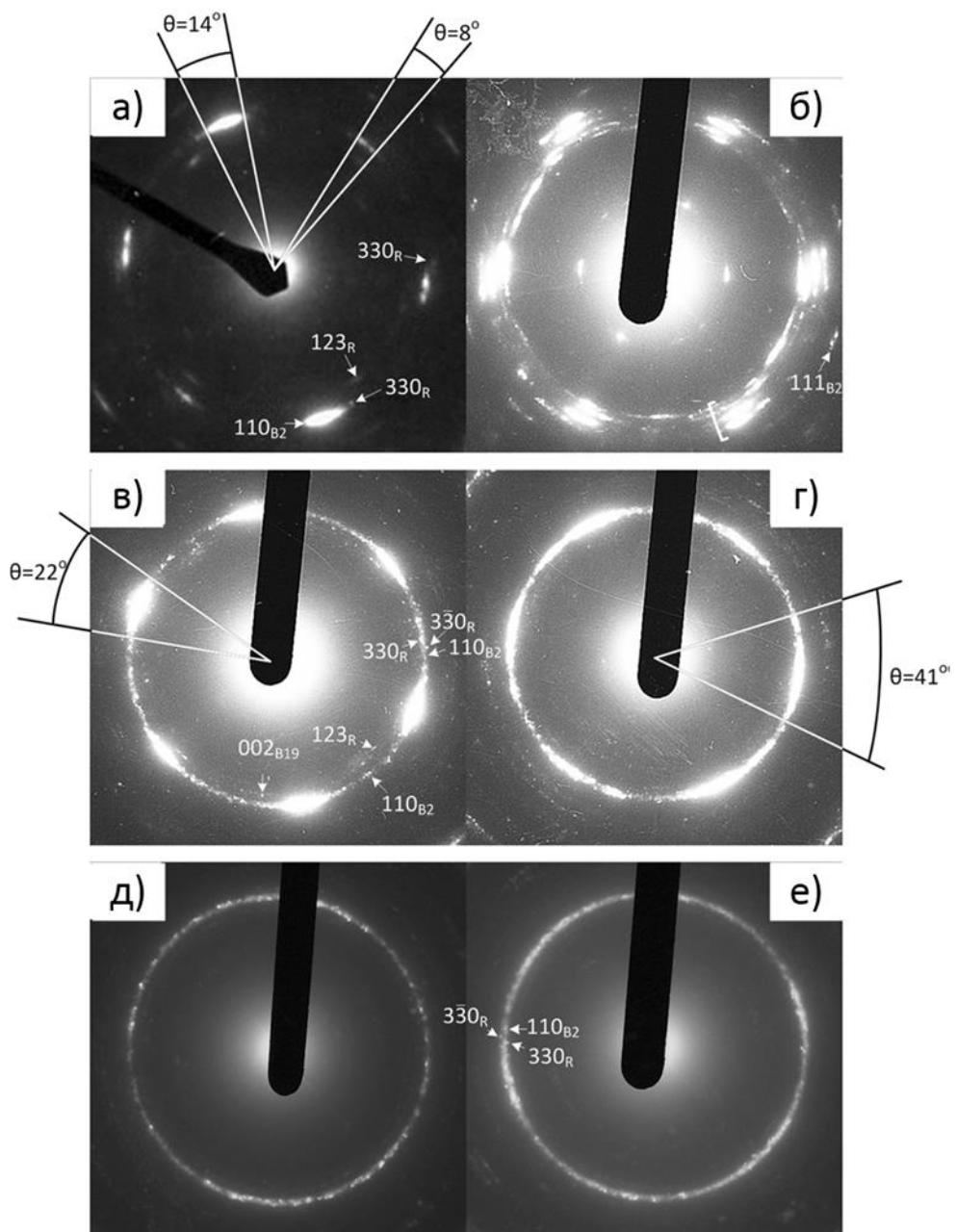


Рисунок 1.4 – Типы МКД в наноструктурных термомеханически обработанных по схеме ХП+ПДО сплавах Ti-Ni. а, б – тип I; а – Ti-50,0%Ni, $e=0,3 + 300^{\circ}\text{C}$, 1 ч. [62], б – Ti-50,26%Ni, $e=0,3 + 400^{\circ}\text{C}$, 1 ч. в, г – тип II; в – Ti-50,26%Ni, $e=0,75 + 400^{\circ}\text{C}$, 1 ч., г – Ti-50,26%Ni, $e=1,5 + 400^{\circ}\text{C}$, 1 ч. д, е – тип III; д, е – Ti-50,26%Ni, $e=1,9 + 400^{\circ}\text{C}$, 1 ч. Примеры типичных отражений B2, R и B19' указаны стрелками. Набор перекрывающихся дуговых отражений, охваченных квадратной скобкой на рис. (б), состоит из последовательных отражений $110_{\text{B}19'}$, $002_{\text{B}19'}$, $11\bar{1}_{\text{B}19'}$, 330_{R} , $110_{\text{B}2}$, $3\bar{3}0_{\text{R}}$, $020_{\text{B}19'}$, $111_{\text{B}19'}$ [60]

Примеры МКД сплавов Ti-Ni, отожженных после деформации ХП в диапазоне от $e=0,3$ до 1,9, иллюстрируют переход от НСС к НЗС путем постепенной замены НСС на НЗС при увеличении степени исходной деформации (рис 1.4). Эта закономерность следует из результатов статистического анализа МКД, представленных на рис 1.5г, где четко прослеживается переход от МКД типа I через МКД типа II к МКД типа III при увеличении степени деформации при ХП от 0,3 до 1,9.

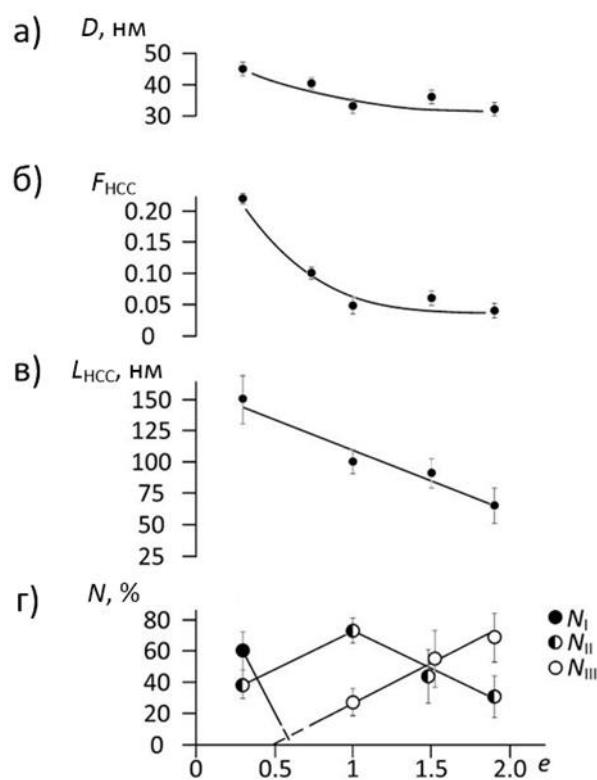


Рисунок 1.5 – Зависимости параметров наноструктуры после ПДО от степени исходной деформации при ХП. а – средний размер субзерна/зерна; б – доля видимой области на темнопольном изображении, занятой НСС; в – средний размер области НСС, оцененный по темнопольным изображениям, каждый для сплава Ti-50,26%Ni после ПДО при 400 °C, 1 ч.; г – доли различных типов МКД (сплавы Ti-50,26, Ti-50,0 и Ti-50,7%Ni после ПДО при 200-450 °C, 1 ч). Усредненные данные для $e=0,75$ и 1,0 показаны в (г) при $e=1,0$, а для $e=1,2$ и 1,5 – в (г) при $e=1,5$ [60]

Таким образом, параллельный анализ светлопольных, темнопольных изображений и картин МКД позволяет предположить обоснованную градацию нанокристаллических структур, формирующихся в СПФ системы Ti-Ni в результате ТМО по схеме ХП+ПДО. Предложенная градация проиллюстрирована схемой соответствия СП-, ТП-изображений и МКД на рис. 1.6.

Следует еще раз подчеркнуть, что в реальности получить «чистые» НС и НЗ структуры в результате ПДО после ХП Ti-Ni СПФ не удается [60,91,92]. Так, в случае ПДО после ХП с $e=0,3$ наряду с преобладающей НСС наблюдаются редкие отдельные зерна НЗ-структур и остатки субструктур наклепа с высокой плотностью дислокаций, а в случае ПДО после ХП с $e\approx 2$ наряду с преобладающей НЗС наблюдаются участки НСС с долей $\approx 10\%$ [60,91]. Поэтому имеет смысл говорить только о преимущественном формировании определенных типов НКС: преимущественная НСС формируется в результате ПДО после умеренной ХП, преимущественная НЗС – в результате ПДО после интенсивной ХП, а смешанная ($\approx 50/50\%$) НС+НЗ структура – в результате ПДО после промежуточной ХП (рис. С10.3).

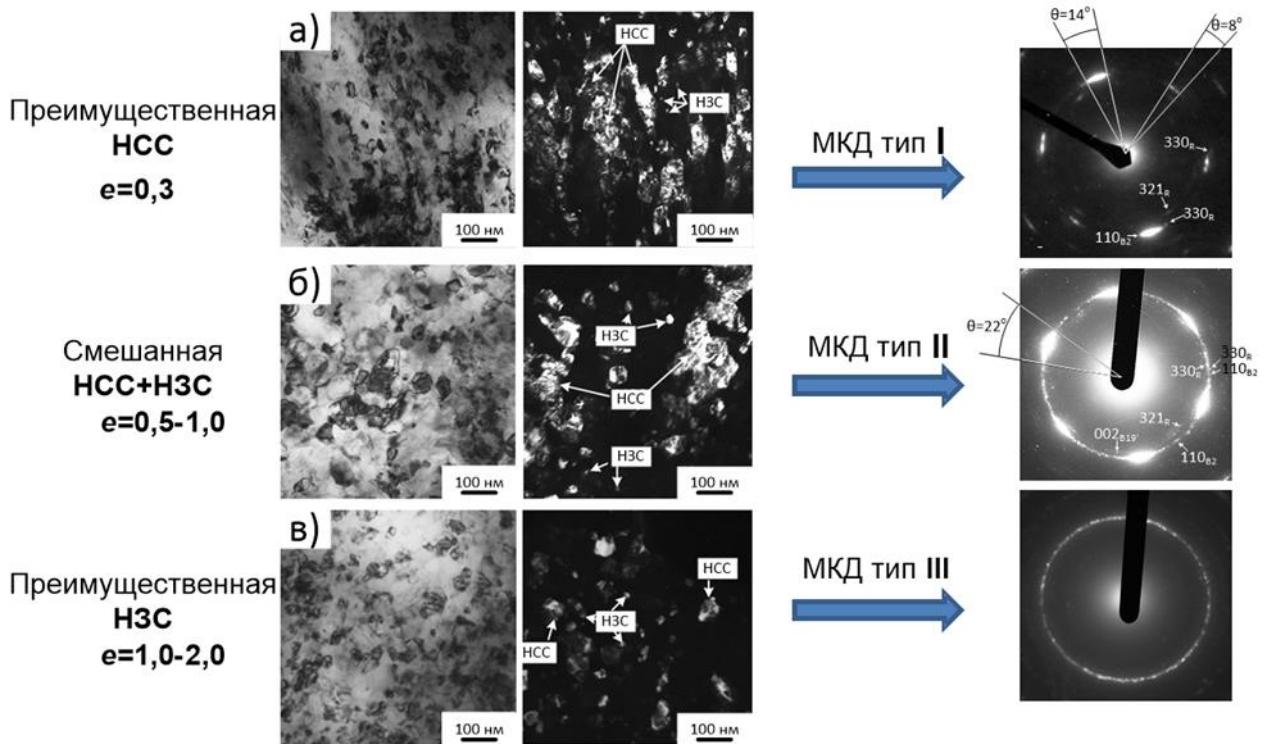


Рисунок 1.6 – Типичные нанокристаллические структуры и соответствующие типы МКД картин в сплаве Ti-50,26%Ni: ПДО при 400 °С (1 ч) после умеренной (а), промежуточной (б) и интенсивной (в) ХП [94]

1.1.3. Параметры идентификации типа структурного элемента

В контексте изучения НС и НЗ структур методами просвечивающей электронной микроскопии необходимо сделать несколько важных замечаний. На темнопольных изображениях элементы НС структуры не образуют абсолютно непрерывного поля субзерен. Т.е. в области НСС некоторые ее наносубзерна отделены друг от друга темными промежутками (например, см. ТП-изображения на рис. С19:3). Ориентировка решетки в этих промежутках неопределенная и их в принципе можно интерпретировать как сильно разориентированные элементы структуры. В этом случае темные структурные элементы будут отделены от своего окружения высокоугловой границей, а потому являться зернами, а не субзернами. Для прояснения этой

ситуации были проведены специальные эксперименты методом просвечивающей электронной микроскопии, результаты которых представлены на рис. 1.7а,б.

В первом эксперименте два темнопольных изображения одной и той же выделенной области были получены с двух позиций внутри сильного дугового дифракционного рефлекса 110_{B_2} на МКД картине, азимутально сдвинутых на $2\text{--}3^\circ$ относительно друг друга. Сравнение соответствующих темнопольных изображений показывает, что после перехода от одного изображения к другому некоторые темные пробелы внутри обведенных областей с номерами от 5 до 11 стали светлыми, а некоторые светлые элементы исчезли. Эти изменения подтверждают малоугловые азимутальные разориентировки соответствующих элементов наноструктуры в пределах этих областей (рис. 1.7а). Таким образом, эти элементы структуры являются субзернами, формирующими единую область НСС. Напротив, некоторые отдельные наноразмерные светлые элементы (например, 1-4), не граничащие с другими, появляются (1-3) или исчезают (4) при переходе от одного изображения к другому. Такие элементы структуры, скорее всего, являются зернами.

Во втором эксперименте анализировали изменения темнопольного изображения, вызванные наклоном фольги на 4° (рис. 1.7б). Наблюдаемое исчезновение-появление структурных элементов на темнопольном изображении (см. области НСС1 и НСС2), аналогичное показанному на рис. С15:3а подтверждает малоугловой характер разориентировки соседних структурных элементов, которые, таким образом, являются субзернами, принадлежащими одной и той же области НСС. Отдельные наноразмерные яркие элементы, не граничащие с другими, которые при этом появляются (НЗС2) или исчезают (НЗС1) одновременно, можно рассматривать как нанозерна.

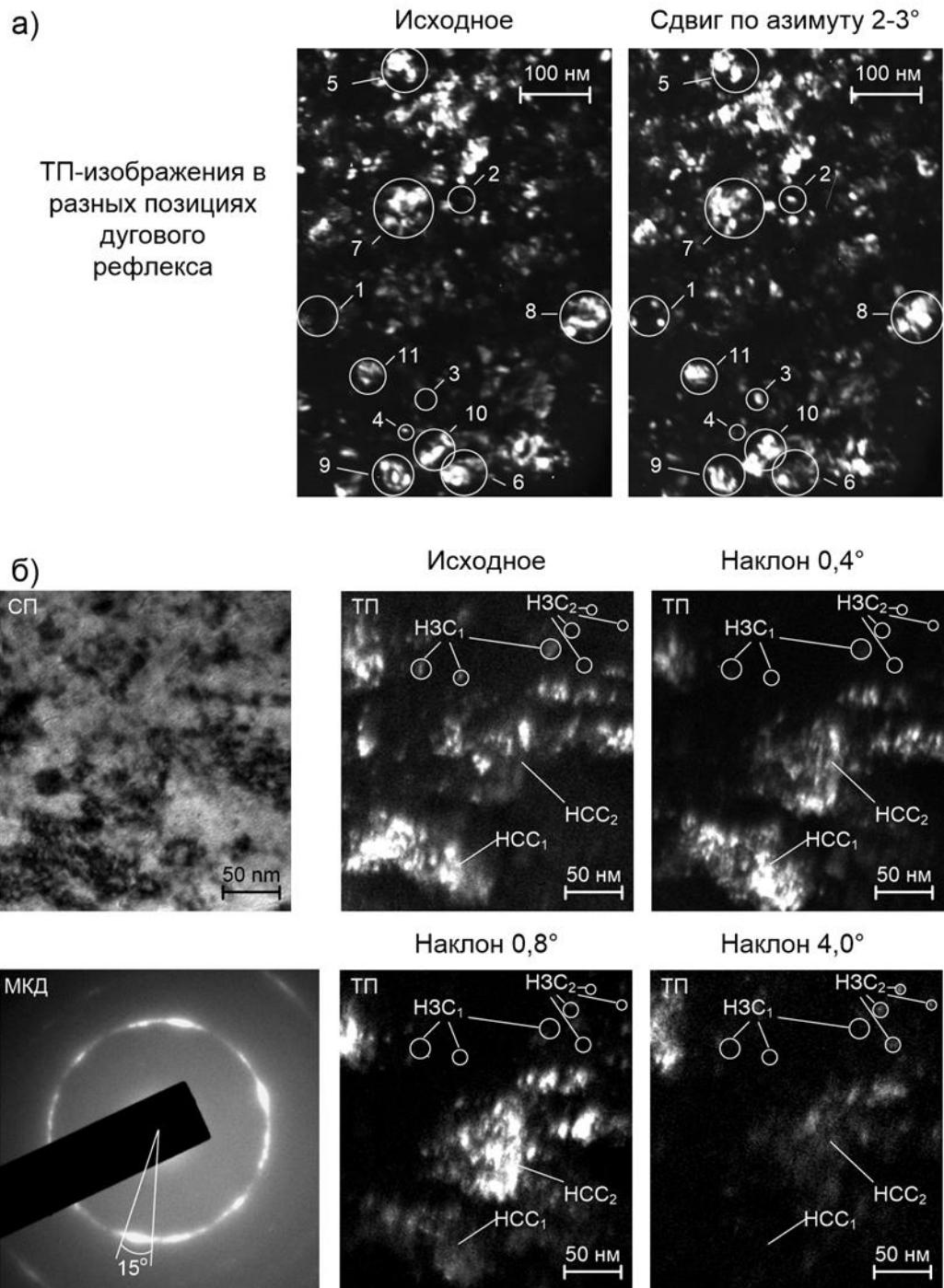


Рисунок 1.7 – Исследование особенностей разориентировки в смешанной H3C + HCC структуре сплава Ti-50,61Ni: (а) ХП ($e=1,7$) + ПДО ($400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 мин), ТП-изображения до (слева) и после (справа) азимутального сдвига на 2-3° в пределах одной дифракционной дуги; (б) ХП ($e=0,55$) + ПДО ($350\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 мин) до и по ходу наклона фольги на 4° . Сравниваемые зоны ТП-изображений до и после азимутального сдвига (а) и до и после наклона (б) пронумерованы одинаково [92]

Таким образом, эксперименты с помощью просвечивающей электронной микроскопии, включающие малоугловую наклон фольги и азимутальное смещение вдоль дифракционного рефлекса на МКД картине, объясняют кажущуюся прерывистость наносубзереной области на ее изображении в темном поле, подтверждая малоугловые разориентации соседних субзерен в данной области НСС, и наглядно демонстрируют различия между наносубзереной субструктурой и нанозереной структурой, последняя из которых состоит из отдельных нанозерен, не граничащих друг с другом.

1.1.4. Влияние типа НС на рост кристаллов мартенсита и функциональные свойства СПФ Ti-Ni

Принципиальное различие между НЗС и НСС заключается в непроницаемости высокоугловых границ зерен и проницаемости малоугловых границ субзерен для движения межфазных границ и дислокаций [118], что схематически показано на рис. 1.9 [94], где продемонстрировано распространение кристаллов мартенсита в НЗС, НСС и смешанной НЗС+НСС структуре. В результате НЗС обеспечивает более высокие, чем НСС, статические функциональные свойства памяти формы (как максимальное реактивное напряжение, так и максимальную полностью обратимую деформацию). Этот эффект обусловлен более высоким дислокационным пределом текучести и большей разностью между дислокационным и фазовым пределами текучести в случае НЗС [28,64,92]. Механизм этого влияния НЗС заключается в том, что уровень дислокационного (обычного) предела текучести коррелирует с уровнем максимального реактивного напряжения, являясь его приблизительной мерой, и чем выше дислокационный предел текучести, тем позже начинается процесс релаксации напряжений при испытании и, соответственно, тем выше

максимальное реактивное напряжение. С другой стороны, разность между дислокационным и фазовым пределами текучести коррелирует с уровнем максимальной полностью обратимой деформации, и причем чем больше эта разность, тем выше максимальная полностью обратимая деформация*. Действительно, хотя от наносубзеренной структуры к нанозеренной приводит к увеличению фазового предела текучести, однако в этом случае дислокационный предел текучести также возрастает, но в гораздо большей степени, чем фазовый, что увеличивает разницу между обеими величинами (см. Рис. 1.8) [28]. Именно поэтому мы наблюдаем одновременное увеличение как максимального реактивного напряжения, так и полностью обратимой деформации при переходе от НСС к НЗС.

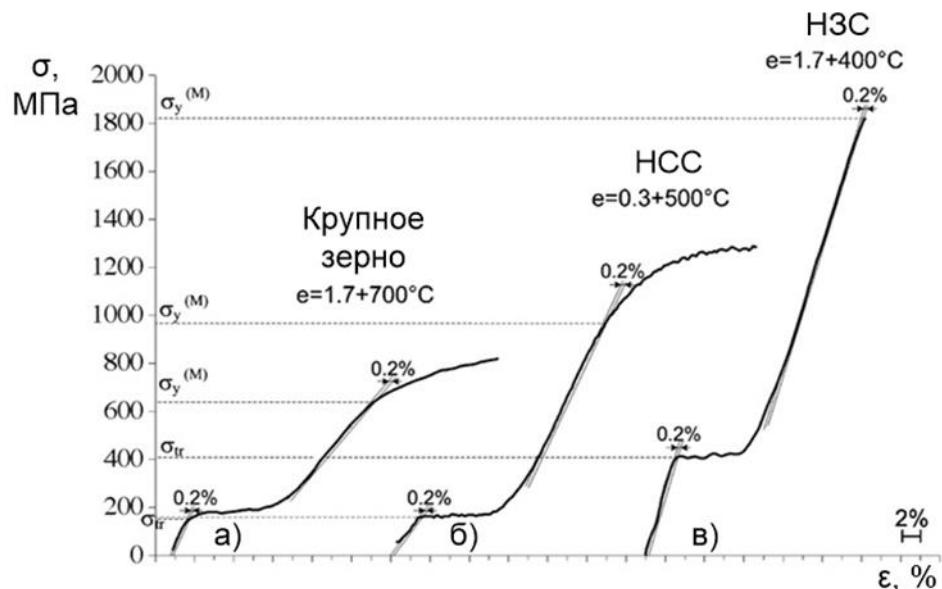


Рисунок 1.8 – Диаграммы деформации сплава Ti-50,7Ni, подвергнутого холодной деформации с $e=1,7$ и последеформационным отжигам в течение 1 ч: (а) 700°C ; (б) 500°C ; (в) 400°C . Температура испытания: 0°C [28]

*Следует иметь в виду, что это несколько упрощенный подход, который полностью применим к случаю горизонтального плато мартенситной деформации на диаграмме деформации. В случае наклонного плато следует учитывать повышение сопротивления мартенситной деформации [250].

На рис. 1.9 показано измельчение зерен аустенита и мартенсита, соответствующее переходу от НСС к НЗС и приводящее к одновременному увеличению как фазового, так и дислокационного пределов текучести [94]. Отметим, что статические функциональные свойства, обеспечиваемые НЗС и НСС, значительно выше, чем после контрольной обработки – обычной закалки рекристаллизованного крупнозернистого аустенита (рис. 1.10) [94].

Однако ситуация несколько изменяется, если рассматривать функциональные усталостные свойства СПФ. В этом случае наибольшую усталостную долговечность в сочетании с высокой стабильностью обратимой деформации и реактивного напряжения демонстрирует смешанная НСС+НЗС (приблизительно в равных долях) структура [108]. Этот вывод продемонстрирован на рис. 1.11 для усталостных испытаний с свободным восстановлением формы. Он справедлив и для других вариантов функциональных усталостных испытаний, включающих циклическую реализацию обратимого эффекта памяти формы, термоциклирование под нагрузкой и сверхупругое механоциклирование [108,119]. Более высокие функциональные усталостные свойства образцов со смешанной НСС+НЗС структурой по сравнению с преимущественной НЗС являются следствием скорее не особенностей самой микроструктуры, а более высокого уровня механических повреждений (микротрешин), возникающих в сильнодеформированных образцах на первом этапе их ТМО [64,120,121].

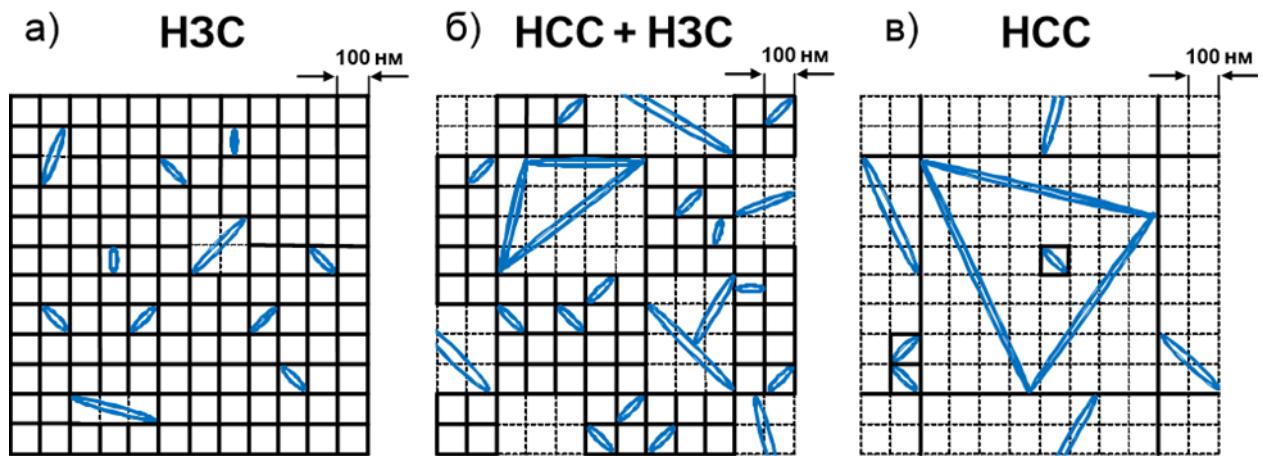


Рисунок 1.9 – Схематическое изображение роста кристаллов мартенсита в нанокристаллических структурах аустенита: (а) преимущественно нанозеренной, (б) преимущественно наносубзеренной и (в) смешанной нанозеренной и наносубзеренной. Жирные линии – высокоугловые границы, точечные линии – малоугловые границы (субграницы) [94]

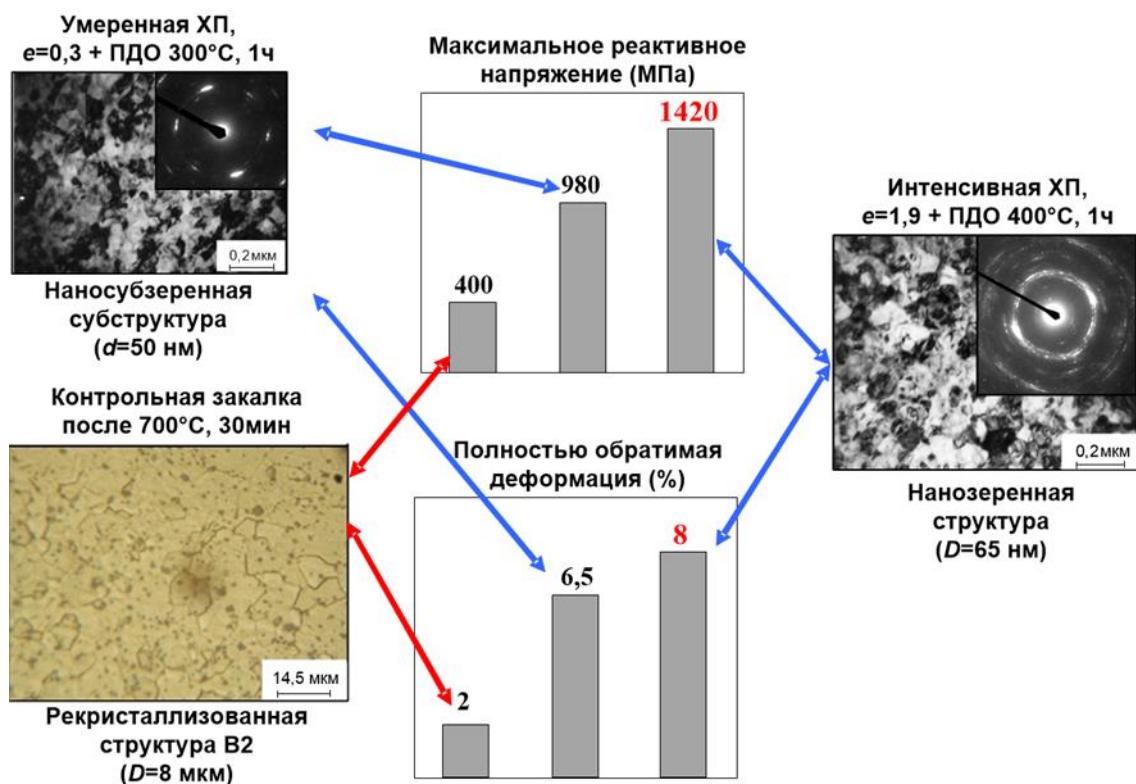


Рисунок 1.10 – Влияние НСС и НЗС на "статические" функциональные свойства при растяжении сплава Ti-50,0%Ni по сравнению с исходным рекристаллизованным состоянием [62]

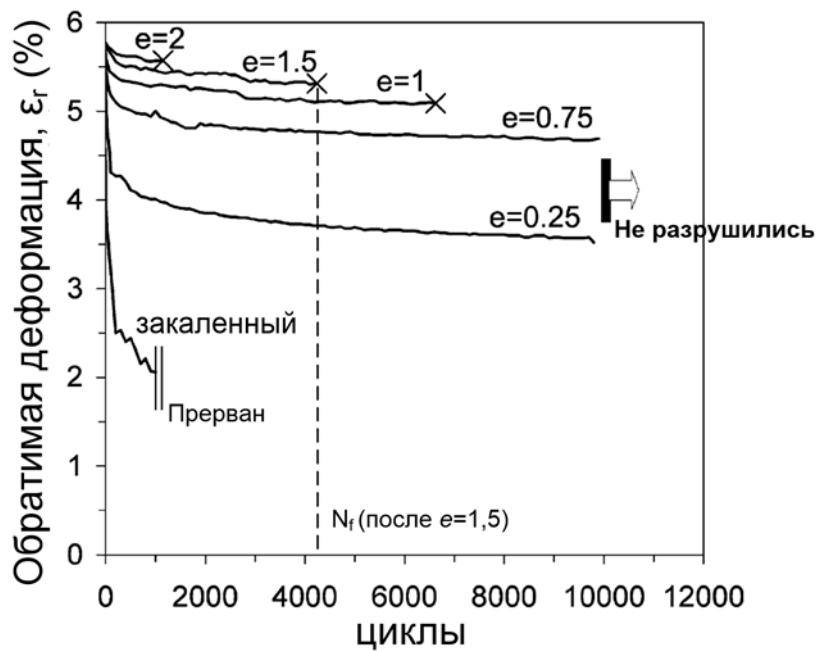


Рисунок 1.11 – Зависимость обратимой деформации от количества термоциклов для сплава Ti-50,26%Ni, подвергнутого ХП с различными деформациями и отожженного при 400 °C (1 ч) (режим свободного восстановления формы). НСС образуется в результате ПДО после ХП, $e=0,25$, смешанная НСС+НЗС после ХП, $e=0,75$ и 1,0, НЗС после ХП, $e=1,5$ и 2.0 [108]

Все вышесказанное дополнительно подчеркивает необходимость учета различий между НСС и НЗС структурами при использовании нанокристаллических сплавов Ti-Ni в исследовательских или практических целях. Далее представлены особенности формирования НСС в термомеханически обработанных СПФ Ti-Ni.

1.1.5. Схематизация процессов структурообразования при холодной деформации и последеформационном отжиге СПФ Ti-Ni

1.1.5.1. Динамический возврат и динамическая полигонизация во время холодной прокатки

Образующаяся структура после умеренной ХП с $e=0,3$ представляет собой хорошо развитую дислокационную субструктуру, состоящую из дислокационных клубков и ячеек, образовавшихся в результате процесса динамического возврата. В отличие от умеренной ХП дислокационная субструктура сплава, подвергнутого интенсивной ($e=1,7$), а также промежуточной ($e=0,55$) деформации, существует в виде наноразмерных субзерен, окруженных малоугловыми границами [92] (рис. 1.12). Эти различия обусловлены влиянием динамических процессов формирования дислокационной субструктуры, происходящих при холодной деформации. В этом контексте динамический возврат, приводящий к формированию ячеистой дислокационной субструктуры при умеренных деформациях ХП ($e=0,3$), переходит в динамическую полигонизацию, приводящую к образованию субзерен при более высоких деформациях ХП ($e=0,5-1$). На более поздних стадиях ($e \geq 1$) вовлекаются процессы динамической рекристаллизации [121] и аморфизации.

В итоге может быть представлена общая последовательность динамических процессов структурообразования (динамический возврат → динамическая полигонизация → динамическая рекристаллизация), протекающих в Ti-Ni СПФ в зависимости от степени деформации при ХП, схематически показанная на рис. 1.13. Из этой схемы очевидна аналогия со стадийностью процессов структурообразования при горячей деформации в металлах, включающей согласно [27] стадии горячего наклепа, динамической полигонизации и динамической рекристаллизации.

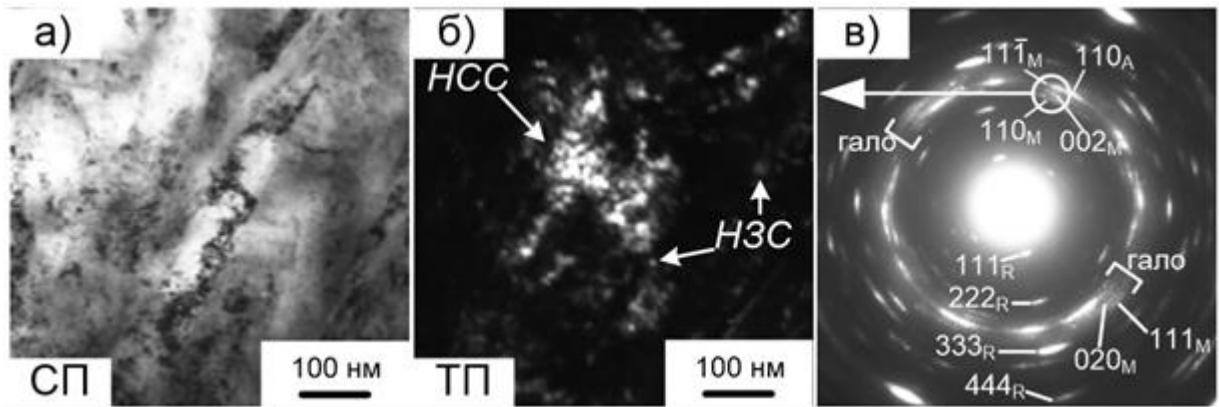
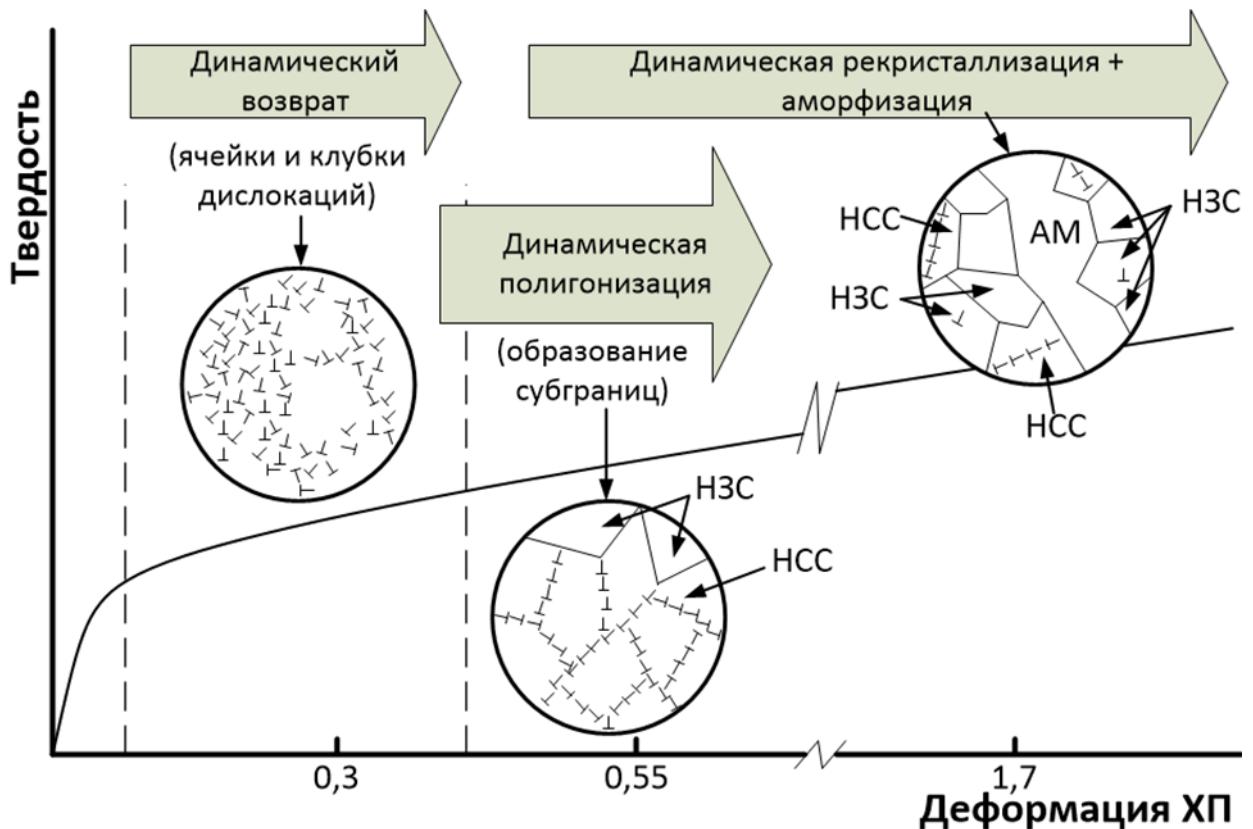


Рисунок 1.12 – ПЭМ холоднокатаного сплава Ti-50,61%Ni с $e=0,55$: светлопольное изображение (а), темнопольное изображение (б) и МКД картина (в). Наблюдаемые фазы: B2 (А), R (R), B19' (M) и следы аморфной фазы [94]



Рисисунок. 1.13 – Схематическое изображение динамических процессов формирования структуры в СПФ Ti-Ni при увеличении деформации ХП от умеренной до интенсивной [94]

1.1.5.2. Статическая полигонизация при ПДО

Последеформационный отжиг СПФ Ti-Ni в интервале 300-400 °С после умеренной ХП при $e=0,3$ приводит к формированию достаточно совершенной НСС в результате статической полигонизации (рис. 1.2а,б). ПДО после промежуточной ХП с $e=0,55$ приводит к формированию смешанной нанокристаллической структуры, содержащей дисперсные НС и НЗ области (рис. 1.14). Важным наблюдением является то, что изображения в темном и светлом полях НСС, сформированных как непосредственно после ХП, так и в результате ПДО после той же ХП, существенно не отличаются друг от друга. Это означает, что динамический процесс полигонизации, развившийся во время ХП, продолжается как статический процесс полигонизации во время ПДО. В ходе последнего процесса малоугловые субзеренные границы в НСС становятся более совершенными, а рост субзерен тормозится [93].

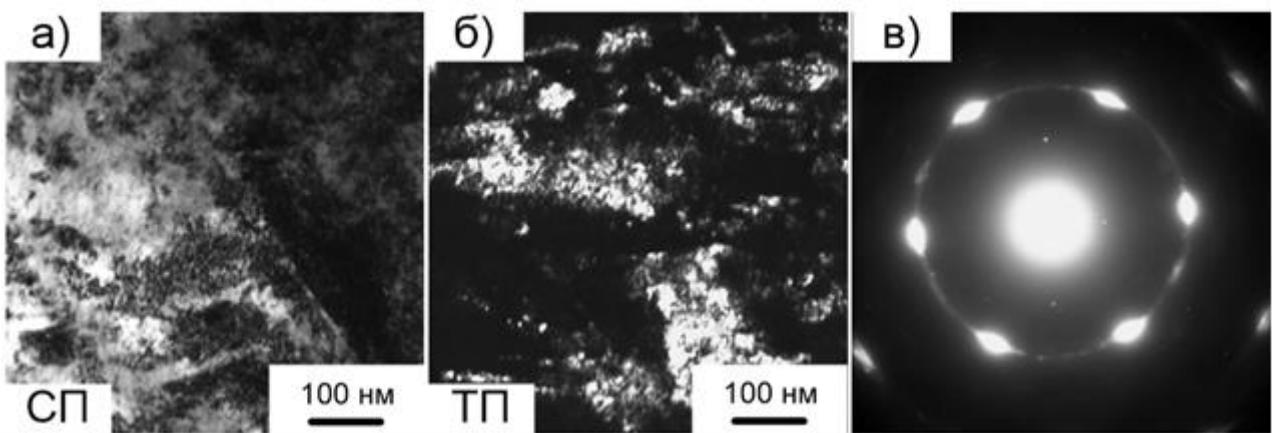


Рисунок 1.14 – ПЭМ сплава Ti-50,61%Ni, отожженного при 300 °С (30 мин) после ХП с $e=0,55$: светлопольное изображение (а), темнопольное изображение (б) и МКД картина (в). Наблюдаемые фазы: B2, R [93]

1.2. Формирование предельно малого размера нанозерна В2-фазы в СПФ Ti-Ni

Формирование нанокристаллических структур в металлах и сплавах приводит к получению функциональных свойств, недостижимых при использовании микро- или субмикроразмерных элементов структуры [122], а одним из наиболее эффективных методов формирования таких структур является термомеханическая обработка, сочетающая интенсивную пластическую деформацию и последеформационный отжиг (ПДО) [55]. В связи с этим СПФ Ti-Ni являются весьма подходящими кандидатами для формирования таких нанокристаллических структур [55,64]. Это объясняется двумя факторами: (а) они демонстрируют высокую способность к деформационному измельчению и аморфизации структуры и (б) их способность восстанавливать исходную форму после больших деформаций и генерировать реактивные напряжения очень структурно чувствительна. Этим объясняется большое количество исследований, посвященных созданию наноструктурированных СПФ Ti-Ni, начиная с работ Федорова и Татьянина [97,98]. В этих работах нанокристаллические структуры наряду с аморфными были получены в СПФ Ti-Ni непосредственно в результате холодной или теплой деформации прокаткой, волочением, растяжением, сжатием и кручением под высоким давлением [54,66,69,70,97–103,105,106,110,113,123–127]. Нанокристаллические структуры формировали также в ходе ПДО после холодной обработки [54,66,69,102,103,105,106,113,120,128–138]. Эти исследования также показали, что по функциональным характеристикам наноструктурированные сплавы Ti-Ni значительно превосходят свои крупнозернистые аналоги [28,62–64,108,119].

Положительное влияние нанокристаллической структуры на функциональные свойства СПФ Ti-Ni наиболее выражено при размере зерна

около 50 нм [28,62,63]. Однако ниже этого размера проявляется ряд аномальных эффектов (рис. 1.15):

- Измельчение зерна до размера менее 50 нм препятствует протеканию мартенситного превращения при охлаждении [69,70].
- Измельчение зерна до размера менее 50 нм приводит к резкому снижению полностью обратимой деформации [62].
- Измельчение зерна до размера менее 15 нм приводит к проявлению так называемого эффекта анти-Холла-Петча [64].
- Измельчение зерна до 4 нм приводит к резкому изменению формы профилей линий виртуальной рентгеновской дифракции, что может свидетельствовать о вкладе некоего непрерывного превращения в деформацию решетки при мартенситном превращении [68].

Все это вместе с показанной выше важностью необходимости градации нанокристаллической структуры на нанозеренную и наносубзеренную структуры представляется крайне интересным и важным для формирования истинной нанозеренной структуры высокотемпературной B2-фазы (аустенита) с предельно малым размером зерна. Решение поставленной задачи является ключевым моментом, позволяющим приступить к решению следующих принципиальных проблем, связанных с механизмом мартенситного превращения и критическими условиями его реализации в нанозеренной структуре.

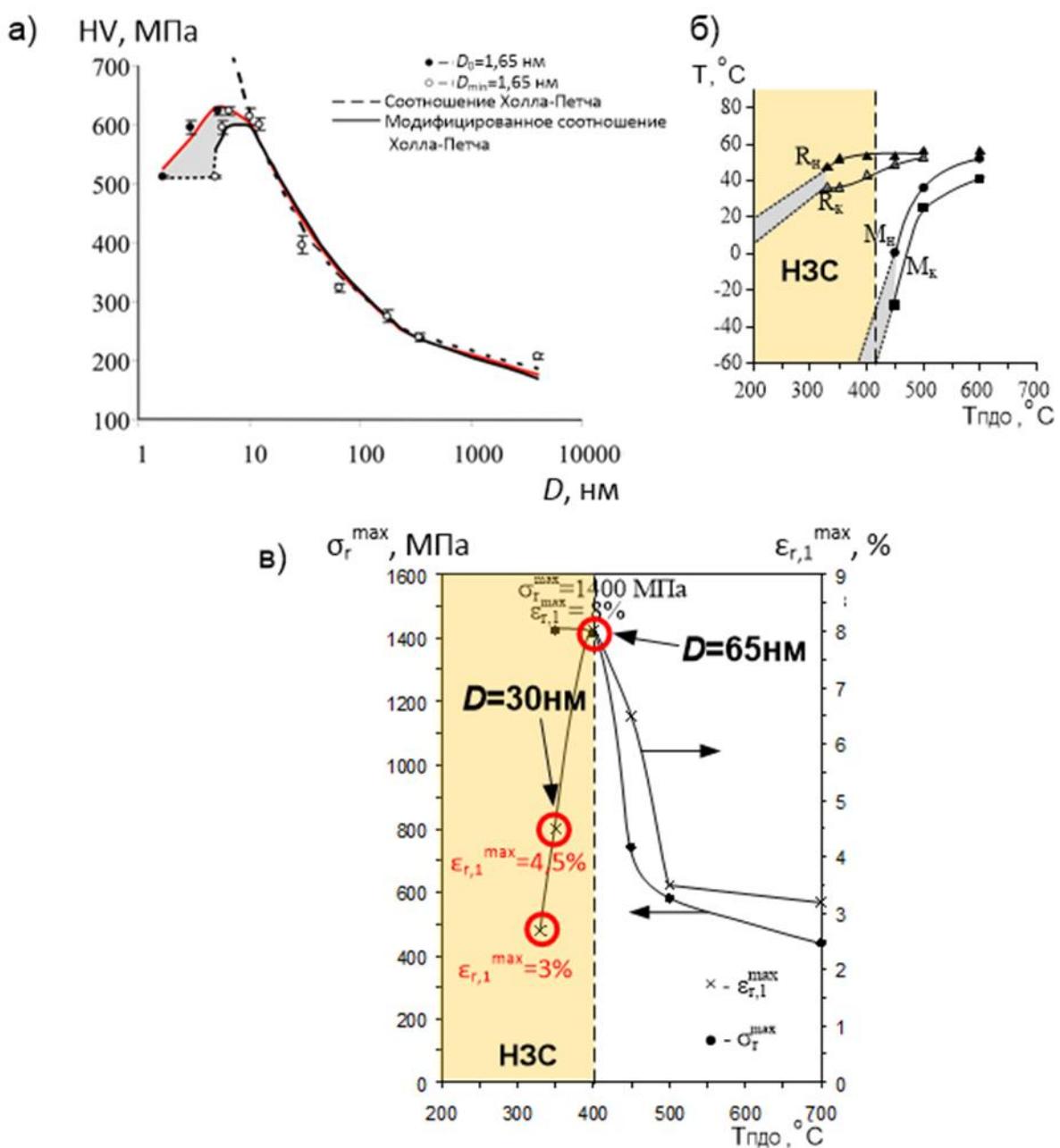


Рисунок 1.15 – Деградация функциональных свойств в нанозеренной области сплава Ti-50.0%Ni (ПДО после ХП с $e=1.9$): (а) изменение твердости с эффектом анти-Холла-Петча; (б) подавление мартенситного превращения при охлаждении; (в) уменьшение полностью обратимой деформации ($\epsilon_{r,1}^{max}$) и максимального реактивного напряжения (σ_r^{max}) [62,64]

1.2.1. Структурообразование в СПФ Ti-50,61Ni после интенсивной ХП и ПДО

Для экспериментов с получением предельно малого размера зерна B2-аустенита был выбран сплав Ti-50,61Ni, который после закалки от 700 °C (30 мин) был подвергнут холодной прокатке с истинной деформацией $e=0,55$ и $e=1,7$. Эти степени ХП были выбраны для создания после ПДО преимущественной НЗ ($e=1,7$) и, для сравнения, смешанной НЗ+НС ($e=0,55$) структур в соответствии с [28,62,63].

На первом этапе этого исследования прокатанные образцы отжигали при 350 °C (5, 10 и 30 мин) и 400 °C (30 мин). Отметим, что весь процесс выбора деформаций ХП и температур ПДО был основан на результатах предыдущих экспериментов [28,108].

После контрольной закалки от 700 °C сплава Ti-50,61Ni наблюдается рекристаллизованная структура B2-аустенита с зернами размером 5-10 мкм (см. Рис.1:10). В рекристаллизованных зернах отсутствует развитая дислокационная субструктура, и такую структуру можно считать обычной крупнозернистой. Доля мартенсита может быть оценена на уровне $\approx 10-15\%$. В предыдущих публикациях дано подробное описание структуры, полученной в результате умеренной холодной прокатки сплава Ti-50,61 (ХП, $e=0,3$). Согласно [28,60,63,64,91,108,119,129], эта структура представляет собой хорошо развитую дислокационную субструктуру (дислокационные клубки, сплетения и ячейки на фоне деформационных полос, см. рис 1.2) в B2-аустените и B19'-мартенсите без признаков аморфизации и с редкими включениями НЗС.

Проведенное ПЭМ исследование сплава Ti-50,61Ni непосредственно после ХП с истинными деформациями $e=0,55$ (промежуточная холодная деформация) и $e=1,7$ (интенсивная холодная деформация) показывает

наличие сложных структур, представленных на рис. 1.16. После ХП ($e=0,55$) наблюдается смесь НСС, НЗС и аморфной (АМ) структур (рис. 1.16а). НСС и НЗС образуют чередующиеся области субмикронного размера, а АМ-структура формирует включения в областях НСС и НЗС. Доля аморфной структуры может быть оценена в $\approx 10\%$, что подтверждается очень слабым гало на МКД (рис. 1.16а), и эта оценка коррелирует с калориметрическими данными, приведенными в [66].

После ХП с $e=1,7$ наблюдается очень большое количество НЗ-структурь ($\approx 65\%$), значительное количество АМС структуры ($\approx 30\%$) и небольшое количество НСС ($\lesssim 5\%$) (см. сильные гало на МКД, рис. 1.16б,в), а также присутствуют редкие включения НС-структурь нанометрового размера (рис. 1.16б,в). Таким образом, после интенсивной пластической деформации основной объем смешанной структуры занимают НЗС и АМС структуры, а остальные элементы структуры относятся к НСС.

Фазовыми составляющими НЗС и НСС, образующимися в результате промежуточной и интенсивной ХП, являются В19'-мартенсит, В2-аустенит, R-фаза (только после промежуточной ХП) и аморфная фаза (рис. 1.16). Известно, что увеличение степени деформации при ХП до 10% сопровождается образованием мартенсита, наведенного напряжением. Дальнейшее увеличение степени деформации при ХП приводит к снижению температуры M_h за счет увеличения плотности дислокаций и измельчения зерна/субзерна, а значит, приводит к частичному обратному превращению в аустенит и увеличению его количества [116,139]. В то же время мартенсит частично стабилизируется пластической деформацией, и этот "сохраненный, остаточный мартенсит" может существовать даже при крайне высокой степени интенсивности холодной деформации $e=3-4$ [55,66,97,106,140]. Этот пластически деформированный сохраненный мартенсит термически стабилизирован [141–143], что замедляет его обратное превращение при нагреве до 300 °C [66].

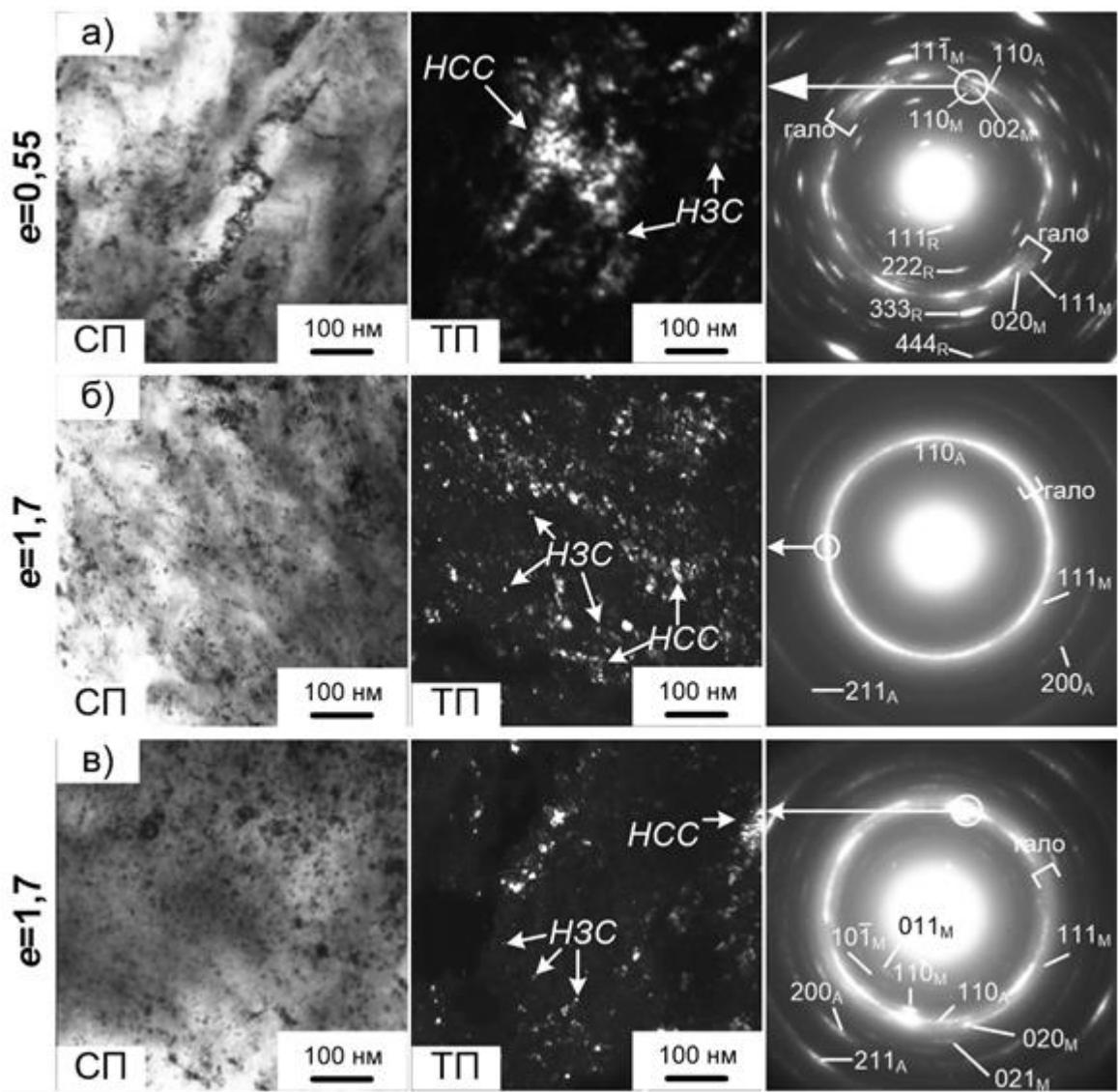


Рисунок 1.16 – Типичные структуры холоднокатаного сплава Ti-50,61Ni. ПЭМ: светлопольные изображения (слева), темнопольные изображения (в середине) и МКД (справа) после ХП с $e=0,55$ (а) и $1,7$ (б,в); (а) смешанные структуры B2+R+B19' (HCC+H3C) + АМС, (б) смешанные структуры B2 (преимущественно H3C) + АМС с небольшим количеством B19', (в) смешанные структуры B2+B19' (обе преимущественно H3C) + АМС. Стрелки на темнопольных изображениях указывают на примеры H3C и HCC.

Каждое темнопольное изображение соответствует части рефлексов, обведенной белыми кружками в рефлексе МКД. Некоторые конкретные рефлексы B2-, R- и B19'-фаз проиндцированы на МКД картинах, они обозначены как А, Р и М соответственно. Квадратные скобки охватывают кольцевое аморфное гало в радиальном направлении [92]

Рентгеновские дифрактограммы, полученные после контрольной закалки и ХП, хорошо коррелируют с результатами ПЭМ исследования (рис. 1.17). После контрольной закалки наблюдаются очень узкие рентгеновские дифракционные линии (рис. 1.17а). Сильные линии относятся к В2-аустениту, а слабые – к В19'-мартенситу, образовавшемуся, предположительно, при длительном хранении при комнатной температуре, аналогично тому, что наблюдалось в работе [105]. В случае ХП ($e=0,55$) пики рентгеновских линий мартенсита $(110)_{B19'}$, $(032)_{B19'}$ и $(212)_{B19'}$ широкие, но отчетливо различимые (рис. 1.17б). Неразделяемый асимметричный широкий пик предположительно образован перекрывающимися линиями $(11\bar{1})_{B19'}$, $\{110\}_{B2}$, $(020)_{B19'}$, $(111)_{B19'}$ и аморфным ореолом. Широкое "плечо" слева от пика $(032)_{B19'}$ состоит из линий $(130)_{B19'}$, $\{211\}_{B2}$ и $(13\bar{1})_{B19'}$. Сильные линии R-фазы вообще не удается обнаружить из-за их перекрытия с линиями В2 и В19', а слабые не важны из-за их малой интенсивности.

Рентгеновские линии после ХП ($e=1,7$) значительно шире, чем после ХП ($e=0,55$), что связано с гораздо большим вкладом аморфного гало и большими искажениями решетки, вызванными деформацией (рис. 1.17в). Тем не менее, линия $(110)_{B19'}$, перекрывающаяся с линией $(002)_{B19'}$, и линия $(032)_{B19'}$ видны, как и менее отчетливая линия $(212)_{B19'}$.

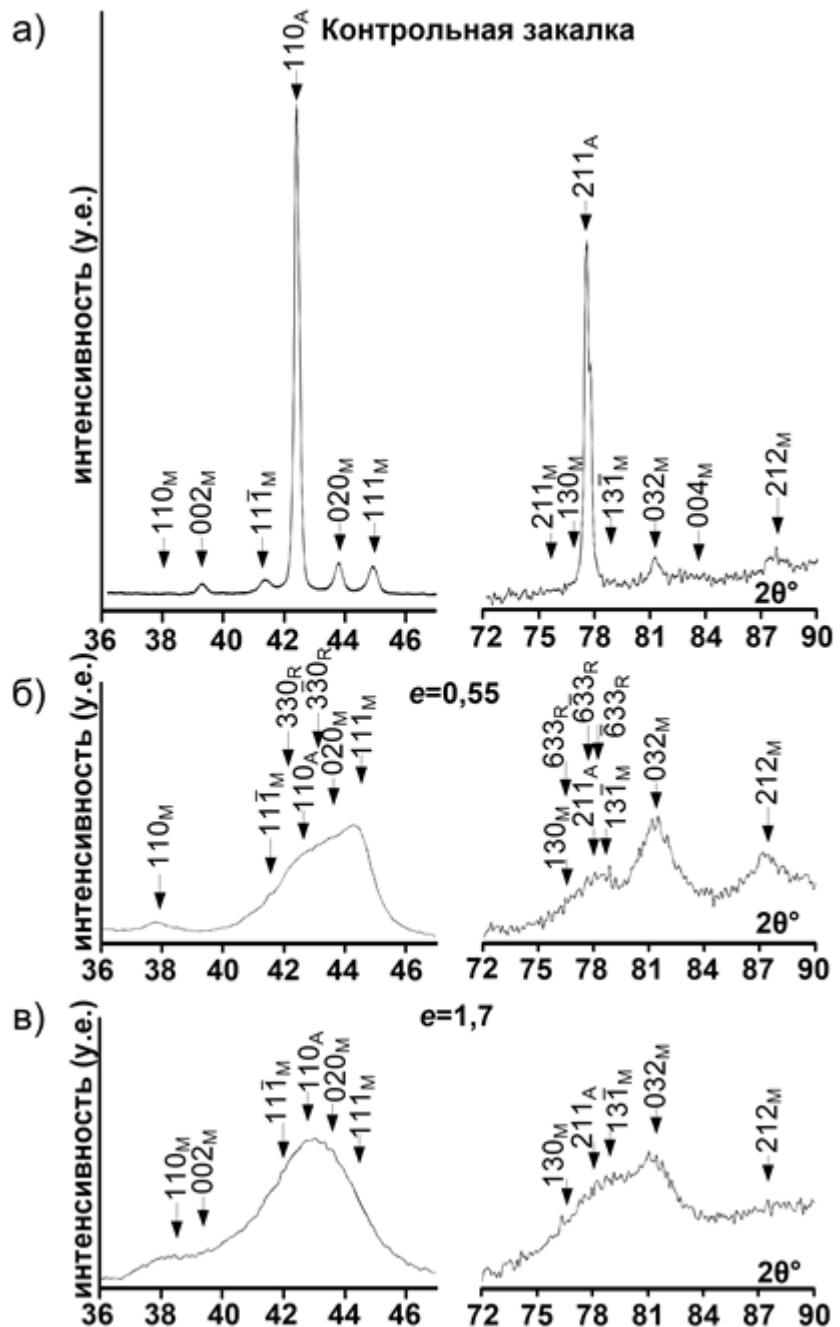


Рисунок 1.17 – Рентгеновские дифрактограммы сплава Ti-50,61Ni после (а) контрольной закалки, (б) ХП, $e=0,55$, (в) ХП, $e=1,7$ [92]

Последеформационный отжиг в течение 30 мин в интервале температур 300-400 °С приводит к формированию нанокристаллической структуры. Выбор таких температурно-временных условий ПДО обоснован необходимостью устранения наложения сохранившегося мартенсита и

аморфной фазы на нанокристаллическую аустенитную структуру. Согласно предыдущим данным [62,143], этот эффект может быть достигнут после ПДО при 300 °C для деформации ХП, $e=0,5$ и после ПДО при 350 °C для деформации ХП, $e=1,7$. После ПДО сильно деформированного сплава в течение более короткого времени – 5 и 10 минут при 350 °C – еще наблюдаются остатки АМ-структуры (см. слабые гало на МКД, рис. 1.18в,г).

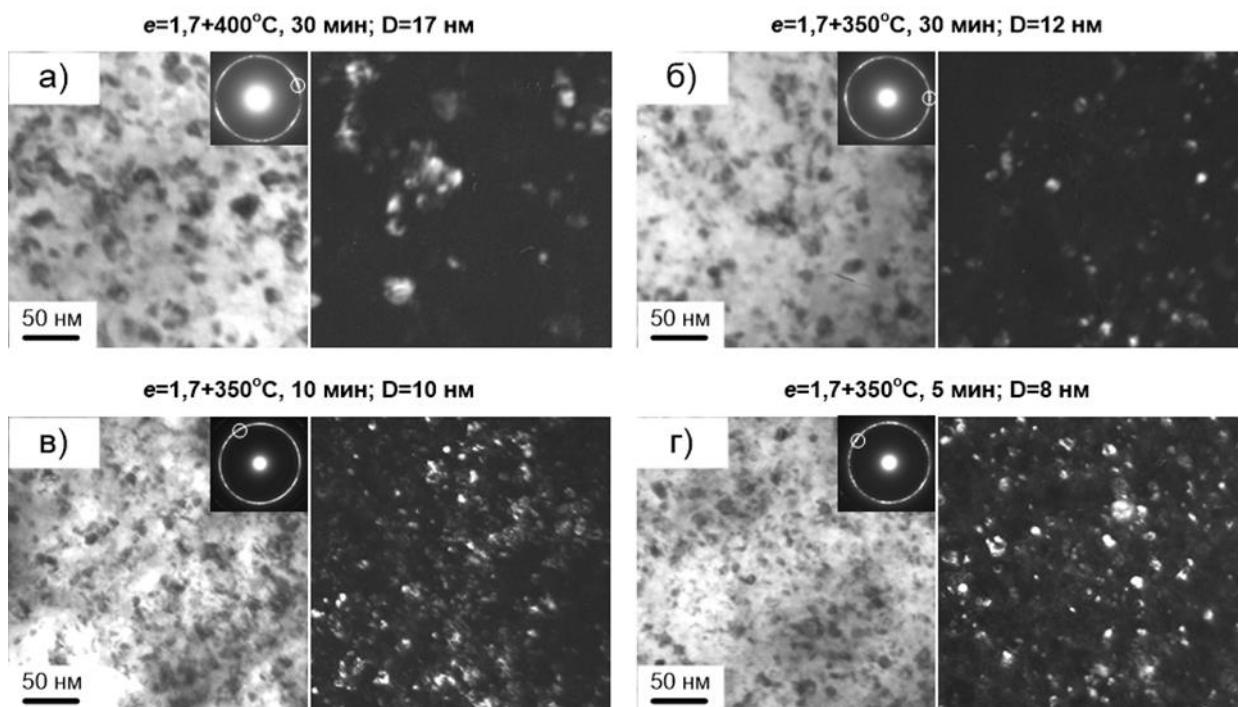


Рисунок 1.18 – Типичные нанозеренныe структуры в термомеханически обработанном сплаве Ti-50,61Ni. ПЭМ: светлопольные изображения (слева), темнопольные изображения (справа) и МКД (вставки). Преобладающая структура – НЗС, сформированная в ходе ПДО при (а) 400 °C (30 мин), (б) 350 °C (30 мин), (в) 350 °C (10 мин) и (г) 350 °C (5 мин) после интенсивной ХП ($e=1,7$). Каждое темнопольное изображение соответствует части дифракционного кольца, обведенной белым кружком [92]

Представление ПЭМ изображений и микродифракционных картин для общей оценки наноструктур на рис. 1.18 ограничено только структурами, сформированными ПДО после интенсивной ХП ($e=1,7$). На рис. 1.18 видно, что ПДО после ХП с $e=1,7$ приводит к формированию преимущественно НЗ-структуры с наноразмерными островками НСС. Общая оценка ПЭМ изображений в светлом и темном полях и микродифракционных картин сплава Ti-50,61 %Ni после ПДО, представленных на рис. 1.18, показывает, что большинство наноразмерных элементов структуры, наблюдаемых на изображениях в светлом поле, являются, по сути, отдельными зернами, окруженными высокоугловыми границами. Редкие группы из нескольких близко ориентированных соседних структурных элементов – субзерен, видимые на темнопольных изображениях, представляют собой включения наносубзеренной структуры. Дифракционное кольцо на МКД состоит в основном из точечных рефлексов 110_{B2} , 330_R и $3\bar{3}0_R$ от наноразмерных зерен аустенита.

Детальные ПЭМ исследования после ХП с умеренной истинной деформацией $e=0,3$ уже были проведены в работах [28,60,62–64,91]. В этом случае полученная структура соответствует хорошо развитой НСС с размером субзерен ≈ 20 нм в сочетании с остатками неполигонизованных областей с высокой плотностью дислокаций и редкими включениями НЗ-структуры. В свою очередь, ПДО после промежуточной ХП с $e=0,55$ приводит к формированию смешанной нанокристаллической структуры, состоящей из чередующихся областей НСС и НСС+НЗС, а также редких областей НЗС, как показано в [93]. Размер элементов структуры (зерен/субзерен) в этом случае соответствует $\approx 10\text{--}20$ нм.

Статистический анализ темнопольных изображений и МКД картин, результаты которого приведены на рис. 1.19, подтверждает визуальную оценку, указывающую на то, что преимущественная НЗС может быть получена только в случае ПДО после ХП с интенсивной деформацией

($e=1,7$), тогда как после ХП с промежуточной деформацией ($e=0,55$) формируется только смешанная структура: НСС+НЗС.

В результате ХП с увеличением истинной деформации происходят следующие изменения элементов нанокристаллической структуры (рис. 1.19):

- Средний размер зерна/субзерна, измеренный по темнопольным изображениям, в случае интенсивной ХП ($e=1,7$) несколько меньше, чем в случае промежуточной ХП ($e=0,55$) (рис. 1.19а): 13 против 14 нм.
- Размеры областей НСС, оцененные по темнопольным изображениям, значительно меньше в случае интенсивной ХП ($e=1,7$) по сравнению с промежуточной ХП ($e=0,55$): десятки нанометров против более чем сотни нанометров (графически эти результаты не представлены из-за большого разброса).
- Чем выше интенсивность ХП, тем большую часть НКС занимают нанозерна: после $e=0,55$ отношение НЗС: (НЗС+НЗС) : NSS соответствует 0 : 0,5 : 0,5, тогда как после $e=1,7$ это соотношение составляет 0,55 : 0,4 : 0,05 (рис. 1.19б,в).

После ПДО при низких температурах (300 °C после $e=0,55$ и 350 °C после $e=1,7$) в течение 30 мин средние размеры элементов нанокристаллической структуры (зерен/субзерен) существенно не отличаются от соответствующих значений для сплава в состоянии прокатки (рис. 1.19а). Однако при уменьшении времени отжига после интенсивной ХП ($e=1,7$) с 30 до 10 и затем до 5 мин (350 °C) размер зерен уменьшается с 12 до 10 и затем до 8 нм соответственно (рис. 1.19а). Эти наблюдения отражают тот факт, что зерна, образующиеся в результате кристаллизации аморфной фазы, значительно меньше, чем зерна, образующиеся при интенсивной пластической деформации [105]. ПДО как при более высоких температурах, так и при большей длительности (350 °C после $e=0,55$ и 400 °C после $e=1,7$,

30 мин в обоих случаях) сопровождается ростом элементов структуры до 15 и 17 нм, причем этот рост более выражен в случае меньшей интенсивности ХП ($e=0,55$). Эта закономерность хорошо коррелирует с более быстрым ростом наносубзерен по сравнению с нанозернами в процессе ПДО [28,64].

На рис. 1.19б,в приведены результаты количественной оценки соотношения различных наноструктур по темнопольным изображениям и МКД картинам. Из рис. 1.19б,в следует, что после ПДО сильно деформированного сплава сохраняется примерно постоянное относительное количество НЗС (60-80%), смешанных НЗС+НСС (20-40%) и НСС (менее 5%). Такая структура, состоящая из НЗС и НСС в соотношении примерно 80:20, может рассматриваться как преимущественная НЗС. В случае ПДО после ХП с промежуточной степенью деформации $e=0,55$ чем выше температура ПДО, тем больше доля НЗС, и тем меньше – НСС, а количество смешанной структуры НСС+НЗС не изменяется или увеличивается незначительно (рис. 1.19в). Такая структура, содержащая всего около 25-40% НЗС, может рассматриваться как смешанная структура НЗС+НСС. Следует также отметить, что увеличение в процессе ПДО количества НЗС отражает частичную рекристаллизацию наносубзераенного B2-аустенита.

Теперь можно уверенно сделать первый важный вывод: истинная (фактически преимущественная) нанозеренная структура может быть получена в сплаве Ti-Ni только после низкотемпературного отжига интенсивно деформированного сплава (ХП, $e=1,7$). НЗС может быть получена и непосредственно после интенсивной ХП, но в этом случае она сопровождается большим количеством аморфной фазы. Также можно утверждать, опровергая положения работ [67,101,114,144], что нанокристаллическая структура, образующаяся после умеренной или промежуточной ХП, а также после ПДО умеренно или среднедеформированного сплава Ti-Ni, не может быть названа "нанозереной", ее следует считать соответственно "наносубзераенной" и

"смешанной наносубзеренной и нанозеренной" структурами, которые существенно различны.

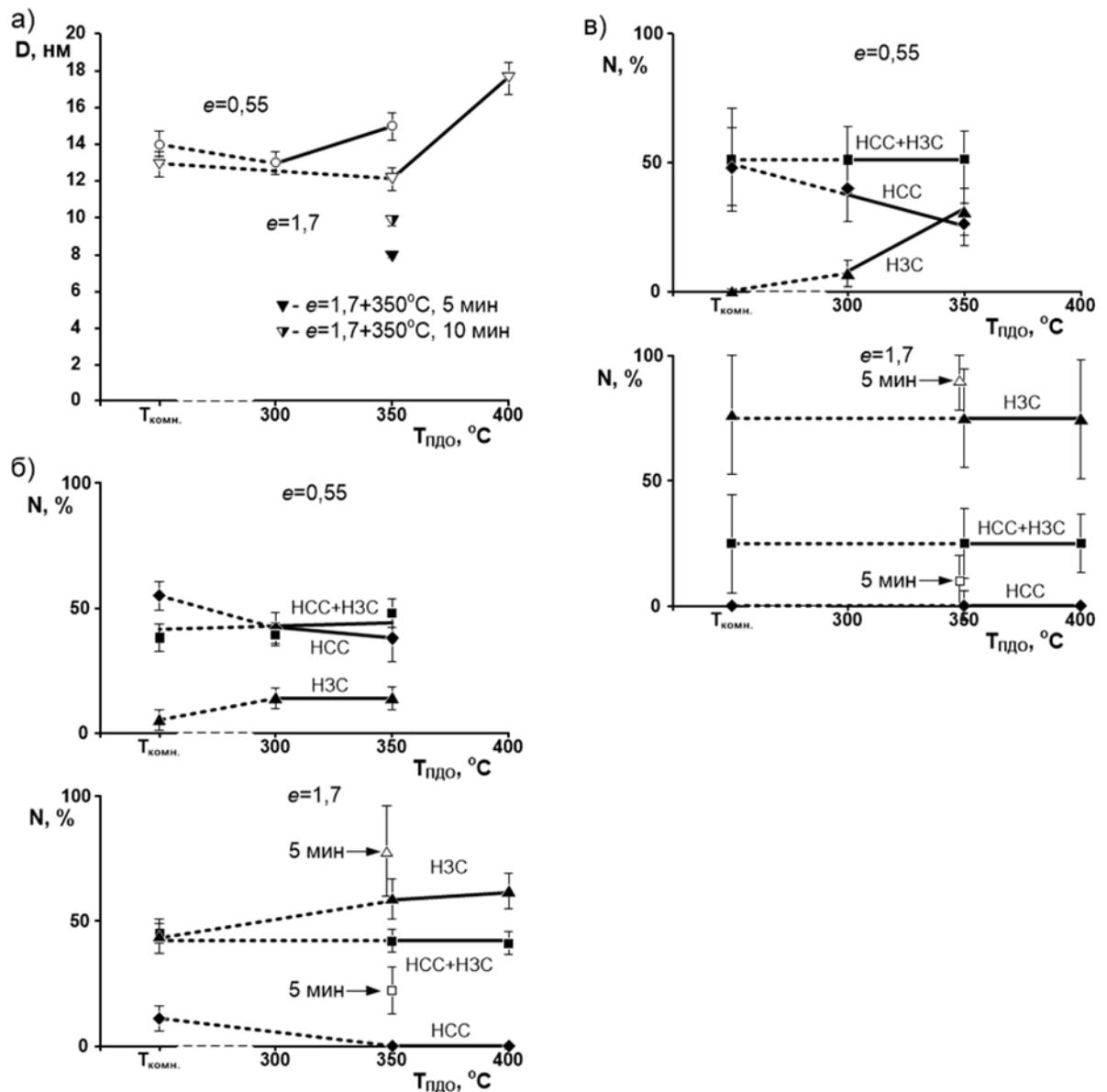


Рисунок 1.19 – Качественные характеристикиnanoструктур, образовавшихся после ХП и ХП+ПДО, в зависимости от интенсивности степени деформации при ХП и температуры ПДО. Средний размер зерна/субзерна, определенный по светлопольным изображениям (а); доли различных nanoструктур, определенные по темнопольным изображениям (б) и МКД изображениям (в). Данные для времени отжига 5 и 10 мин обозначены в (а) специальными символами, а в (б), (в) – стрелками; в остальных случаях время отжига составляет 30 мин [92]

Теперь, после установления термомеханических условий формирования истинной нанозеренной структуры и закономерности изменения ее размерных характеристик при изменении режима ПДО, можно приступить ко второму, финальному этапу получения НЗС с предельно малым размером зерна.

1.2.2. Получение предельно малого размера зерна в СПФ Ti-Ni

На первом этапе была получена преимущественная НЗ структура со средним размером зерна 8 нм после интенсивной ХП, $e=1,7$ и ПДО при 350 °C в течение 5 мин. Следующим шагом в поиске условий формирования как можно более мелкой НЗС было уменьшение температуры последеформационного отжига до 325 и 300 °C при сохранении времени выдержки 5 мин [90].

Важно учесть, что при дальнейшем уменьшении среднего размера зерна становится критичным правильное его измерение. Таким образом, необходимо определять не размер зерна или просто расстояние между точками пересечения границ с секущими в плоскости изображения, а трехмерный объемный «истинный» размер зерна. Средний «истинный» (т.е. объемный) размер зерна \bar{D}_{3D} B2 аустенита определяли по светлопольным изображениям ПЭМ обычного и ПЭМ высокого разрешения методом случайных секущих следующим образом. Сначала строили гистограмму межграничных расстояний (длин хорд) $n_i(d_i)$, где i – номер столбца гистограммы, d_i – среднее межграничное расстояние i -го столбца, n_i – количество зерен в i -ом столбце. Затем из плоскостной гистограммы рассчитывали объемную гистограмму $N_i(D_i)$ как $N_i=i^2 [n_i/(2i -1) - n_{i+1}/(2i +1)]$, и, наконец, \bar{D}_{3D} рассчитывали как $\bar{D}_{3D}=\sum_{i=1}^k N_i D_i / N$ в соответствии с [142], где $D_i=d_i$, а $N=\sum_{i=1}^k N_i$.

Результаты ПЭМ обычного и ПЭМ высокого разрешения и их статистическая обработка подтверждают, что выбранная термомеханическая обработка приводит к формированию истинной нанозеренной структуры с предельно мелкими зернами (рис. 1.20, 1.21; табл. 1.1).

На светлопольных и темнопольных изображениях сильно деформированных и отожженных при 325 °C образцов видна преимущественная НЗС, содержащая редкие участки деформационной аморфизированной структуры (рис. 1.20а). Наличие АМС подтверждается слабым гало вдоль кольца {110}_{B2} на микродифракционной картине (рис. 1.20а). Микродифракция показывает, что НЗС состоит из двух фаз: B2-аустенита и промежуточной (между B2 и B19'-мартенситом) R-фазы. Несколько примеров их характерных рефлексов приведены на МКД (рис. 1.20а). R-фаза сформировалась при охлаждении в процессе ПДО, аналогично тому, как это наблюдали после ПДО при более высоких температурах [92]. Статистический анализ НЗС, представленный в табл. 1.1, показывает, что средний истинный трехмерный (3D) размер зерна, рассчитанный по гистограмме на рис. 1.20а, значительно меньше минимального значения [92], полученного ранее на первом этапе этого исследования для того же сплава в : 7,0 против 8,6 нм; первое значение было получено после ПДО при 325 °C, а второе – после ПДО при 350 °C.

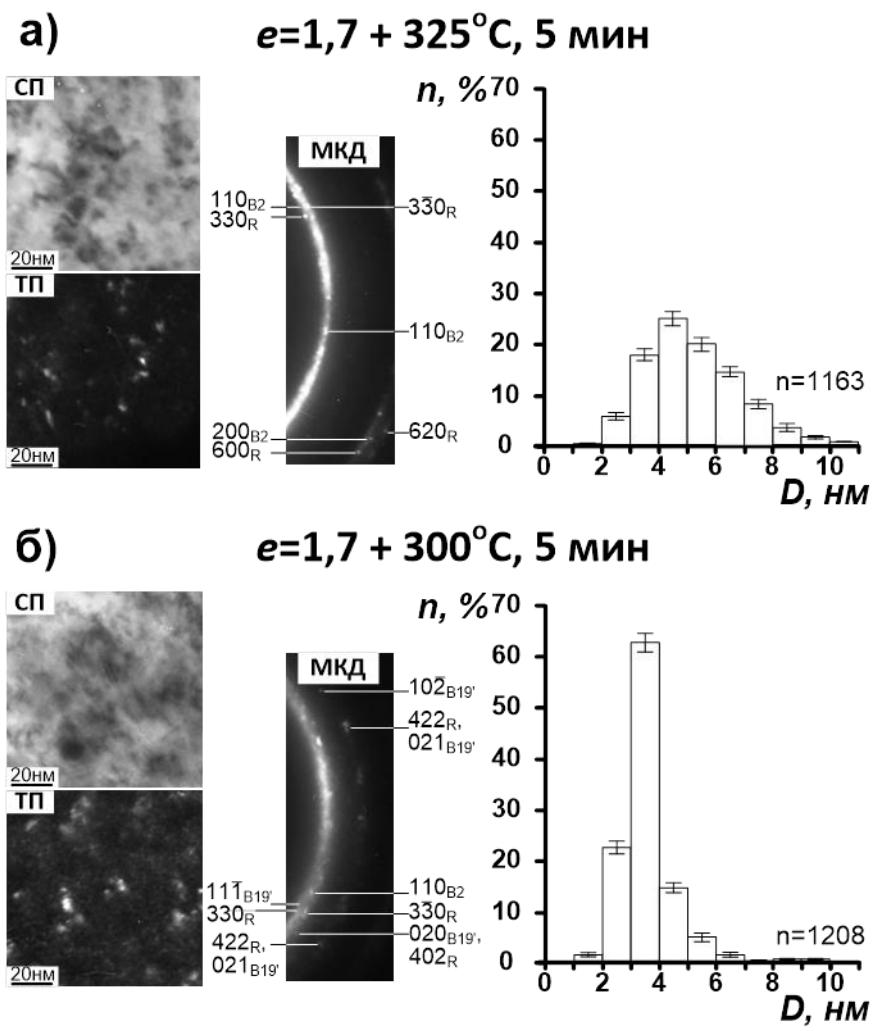


Рис. 1.20 – ПЭМ изображения (светлопольные и темнотопольные изображения и МКД картины) и гистограммы распределения зерен по размерам после (а) ПДО при 325°C и (б) 300°C ; все ПДО проводили в течение 5 мин [90]

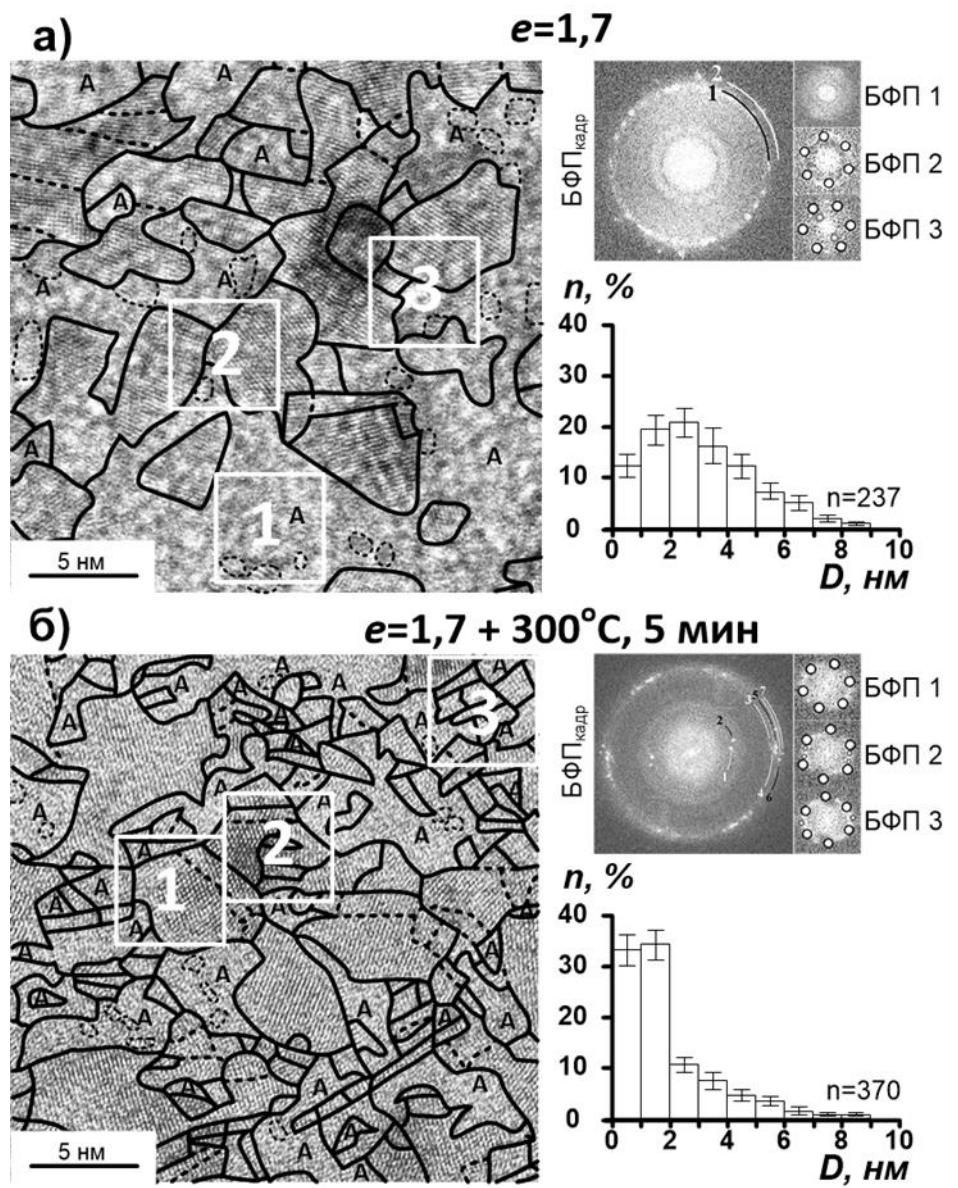


Рисунок 1.21 – ПЭМ изображения высокого разрешения, БФП и гистограммы распределения зерен по размерам после (а) ХП, $e=1,7$ и (б) ХП, ПДО, $e=1,7$ и $(300^{\circ}\text{C}, 5 \text{ мин})$. В (а) и (б): БФП_{кадр} получено со всего кадра, а другие БФП – с областей, обозначенных как 1, 2 и 3 [90]

Таблица 1.1 – Параметры структуры сплава Ti-50,61%Ni после различных видов термомеханической обработки [90]

| Термомеханическая обработка | Средний размер зерна, нм | | Доля аморфизированной структуры, % |
|---|--------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| | ПЭМ | ПЭМ высокого разрешения | |
| ХП ($e=1,7$) + ПДО (350°C , 5 мин) | $8,6 \pm 0,2^*$ | - | - |
| ХП ($e=1,7$) + ПДО (325°C , 5 мин) | $7,0 \pm 0,1$ ($n^{**} = 1163$) | - | следы |
| ХП ($e=1,7$) + ПДО (300°C , 5 мин) | $4,4 \pm 0,1$ ($n^{**} = 1208$) | $2,3 \pm 0,2$ ($n^{**} = 370$) | 31 ± 4 |
| ХП ($e=1,7$) | $12,9 \pm 0,6^*$ | $4,3 \pm 0,3$ ($n^{**} = 233$) | 58 ± 6 |

* Взято из работы [92].

** n – число подсчитанных зерен

Обычная ПЭМ после ПДО при 300°C , 5 мин выявляет более сложную и тонкую структуру (рис. 1.20б, табл. 1.1). Во-первых, появляется значительная доля непревращенной АМ структуры, что подтверждается усилением гало-кольца на микродифракционной картине по сравнению с ПДО при 350°C , 5 мин. НЗС представляет собой сочетание В2-аустенита с образованной при охлаждении R-фазой и стабилизированным В19'-мартенситом. Слабые рефлексы последнего практически не различимы на кольцах микродифракции (рис. 1.20б). Стабилизация определенной доли В19'-мартенсита до 300°C обусловлена его пластической деформацией

[105,113,130]. После ПДО при 300 °C средний размер зерна, рассчитанный по гистограмме рис. 1.20б, значительно меньше, чем после ПДО при 325 °C: 4,4 против 7,0 нм (рис. 1.20а).

Наличие большой доли аморфной структуры, чрезвычайно мелкой зереной структуры и многофазного состава после ПДО при 300 °C, 5 мин привело к выводу о необходимости дополнения традиционной ПЭМ электронной микроскопией высокого разрешения. Изображения ПЭМ высокого разрешения представлены на рис. 1.21*, а количественные результаты – в табл. 1.1.

Для того чтобы проследить историю формирования структуры, с помощью ПЭМ высокого разрешения сначала была изучена исходная структура, образовавшаяся после интенсивной ХП ($e=1,7$) (рис. 1.21а). Изображения деформированного сплава с высоким разрешением и их количественный анализ позволяют выявить важные детали, которые уточняют наши представления о данной структуре. Во-первых, зоны АМ структуры составляют более 50% от общего объема и включают многочисленные локальные (размером 1-2 нм) упорядоченные включения

*На (а): черные и белые дуги на БФП_{кадр} соответствуют межплоскостным расстояниям {110}_{B2} и (021)_{B19'} соответственно; остальные БФП получены с областей 1 (АМ структура, обозначена как А), 2 (B2 в ориентировке <111> (+) с остатками АМ структуры), и 3 (B2 в ориентировке <111> (+), с рефлексами 001_{B19'} (×) и остатками АМ структуры). На (б): черные и белые дуги в БФП_{кадр} соответствуют межплоскостным расстояниям плоскостей (001)_{B19'} (1), (200)_R (2), (002)_{B19'} (3), (11̄1)_{B19'} (4), {110}_{B2} (5), (020)_{B19'} или (402)_R (6), и (111)_{B19'} (7); остальные БФП взяты из областей 1 (B2 в ориентировке <111> (+), с остатками АМ структуры), 2 (B2 в ориентировке <111> (+) с рефлексами 321_R (×) и остатками АМ структуры), и 3 (B2 в ориентировке <111> (+), с рефлексами 422_R или 021_{B19'} (●) и остатками АМ структуры). Толстыми сплошными линиями отмечены высокоугловые (азимутальная разориентировка >15°) и межфазные границы, прерывистыми линиями отмечены малоугловые (азимутальная разориентировка <15°) границы, тонкие сплошные линии окружают локальные упорядоченные включения в АМ структуре (выделены некоторые из них в качестве примеров).

(рис. 1.21), аналогично наблюдаемым в [60,91]. Именно поэтому такую структуру следует рассматривать как аморфизированную, а не чисто аморфную. Это также объясняет двукратное различие между долей АМ структуры, измеренной по изображениям ПЭМ высокого разрешения в данной работе (58%) (табл. 1.1), и ее долей, оцененной по тепловому эффекту кристаллизации в [105] (29%). Действительно, ПЭМ высокого разрешения учитывает аморфизованную структуру целиком, а калориметрия – только ее аморфную составляющую. Во-вторых, средний размер зерна, измеренный по ПЭМ изображениям высокого разрешения, оказался значительно меньше измеренного при использовании традиционной ПЭМ в [92] (табл. 1.1). Это также свидетельствует о том, что обычная ПЭМ недостаточна для адекватного анализа столь мелкозернистой структуры – в силу ее недостаточного разрешения.

Картина быстрого Фурье преобразования (БФП), полученная со всей площади кадра на рис. 1.21а, состоит из точечного кольца рефлексов $110_{\text{B}2}$, наложенного на гало АМ структуры, и редких точечных рефлексов с радиусами-векторами, соответствующими межплоскостному расстоянию $021_{\text{B}19'} \text{B}19'$ -мартенсита. На рис. 1.21а также представлены картины БФП от выделенных участков: № 1 (АМ структура), № 2 (B2-аустенит) и № 3 (смесь B2-аустенита и B19'-мартенсита).

На рис. 1.21б приведены результаты ПЭМ высокого разрешения структуры, сформировавшейся после ПДО при 300°C , 5 мин, и соответствующие Фурье изображения. Доля АМ структуры уменьшилась вдвое по сравнению с исходно интенсивно деформированным состоянием (табл. 1.1), и многочисленные очень мелкие (1-2 нм) зерна появились внутри АМ областей и вокруг более крупных (~ 5 -10 нм) зерен, образовавшихся в результате ХП (см. также гистограммы на рис. 1.21б). Эти новые зерна являются очевидным результатом процесса кристаллизации АМ структуры. Результирующий средний размер зерна \bar{D}_{3D} такой НЗС составляет всего 2,3

нм (табл. 1.1). Можно предположить, что зерна этой структуры обладают наименьшим средним размером, который возможно реализовать в сплаве Ti-Ni методом ХП+ПДО, поскольку удалось, по-видимому, поймать момент интенсивной кристаллизации значительной части АМ структуры, не допустив при этом роста вновь образующихся нанозерен. БФП-картина, полученная со всей площади кадра, в этом случае состоит из точечной дуги рефлексов 110_{B_2} , наложенных на слабое гало АМ структуры, и нескольких точечных рефлексов с радиусами-векторами, соответствующими межплоскостным расстояниям, характерным для R- или B19'-фаз (рис. 1.21б). На рис. 1.21б также представлены примеры БФП-изображений, полученных с выделенных областей: № 1 (структуре B2-аустенита), № 2 (смешанная структура B2-аустенита и R-фазы) и № 3 (смешанная структура B2-аустенита и/или R/B19'-фаз), все с ореолами АМ структуры.

1.3. Формирование предельно малого размера нанозерна β -фазы в СПФ Ti-Zr-Nb

В безникелевых СПФ на основе титана системы Ti-Zr-Nb ситуация с формированиемnanoструктур несколько отличается от описанной выше для сплавов Ti-Ni. Так, на примере СПФ Ti-22Nb-6Zr было показано, что умеренная холодная прокатка ($e=0,3$) и ПДО при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к образованию НСС в результате полигонизации дислокационной субструктуры [50], а отжиг при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к увеличению среднего размера субзерна до 200-500 нм. В отличие от СПФ Ti-Ni, интенсивная ХП с $e=2$ безникелевого СПФ на основе титана не приводит к аморфизации структуры, а в β -фазе остается высокая плотность дислокаций и следы как высоко-, так и малоугловых разориентировок. После отжига при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ таких интенсивно деформированных СПФ наблюдаются как НЗС, так и НСС [50,145]. Таким образом, в сплавах системы Ti-Zr-Nb получить полностью

НЗС до сих пор не удавалось, и поэтому представляло интерес создать преимущественную НЗС структуру β -фазы в этих СПФ, и, кроме того, попытаться достичь наименее возможного размера зерна в получаемой НЗС.

В качестве объекта исследования был выбран сплав Ti-18Zr-14Nb, поскольку, во-первых, он является перспективным с точки зрения реального применения и обладает достаточно большим для этой системы сплавов кристаллографическим ресурсом обратимой деформации (~6 %) [146]. Во-вторых, его температура M_h в закаленном состоянии лежит не слишком низко (около комнатной), что не препятствует развитию мартенситного превращения под напряжением [80] и важно на последующем этапе нашей работы. Далее к сплаву были применены подходы к уменьшению размера зерна матричной β -фазы, уже отработанные на СПФ Ti-Ni: увеличение степени холодной деформации, уменьшение температуры и времени последеформационного отжига. Сплав Ti-18Zr-14Nb после горячего изостатического прессования в атмосфере аргона (900 °C, 100 МПа, 2 ч) и последующей горячей деформации методом радиально-сдвиговой прокатки с уменьшением площади поперечного сечения на 50 % при 900 °C [147] был подвергнут холодной прокатке с умеренной ($e=0,3$) и интенсивной ($e=3$) деформацией и последующим ПДО в диапазоне температур 500-600 °C в течение 5-30 мин.

1.3.1. Особенности расчета среднего размера зерна в двухфазном $\beta+\alpha$ состоянии

Средний трехмерный (т.е. объемный) размер зерна \bar{D}^{3D} измеряли по светлопольным ПЭМ изображениям с использованием метода случайных секущих. Для этого сначала строили гистограмму расстояний между границами зерен в плоскости (длин хорд) $n_i(D_i^{2D})$, где i – номер группы

гистограммы, D_i^{2D} – среднее межграничное расстояние в i -й группе, а n_i – количество зерен в i -й группе. Затем «плоскостную» гистограмму пересчитывали в объемную гистограмму $N_i(D_i^{3D})$ в соответствии с [148], где $N_i = i^2 [n_i/(2i - 1) - n_{i+1}/(2i + 1)]$, и, наконец, рассчитывали \bar{D}^{3D} как $\bar{D}^{3D} = \sum_{i=1}^k N_i D_i^{2D} / N$, где $N = \sum_{i=1}^k N_i$, а k – число групп гистограммы. Аналогичные расчеты были проведены для субзерен полигонизированной дислокационной субструктуры, где \bar{d}^{3D} – средний размер субзерна в 3D – рассчитывался по длине хорды или размеру субзерна в 2D (d^{2D})*.

Следует отметить, что измеренные межграничные расстояния D^{2D} (длины хорд) относятся ко всем видимым глобулярным фазам и, следовательно, к расстоянию между двумя соседними границами (см. рис. 1.22), независимо от типа фазы (β или α). Кроме того, если внутри зерна матрицы β -фазы присутствует глобулярная частица (α -фаза), измеренное межграничное расстояние может быть меньше самого зерна.

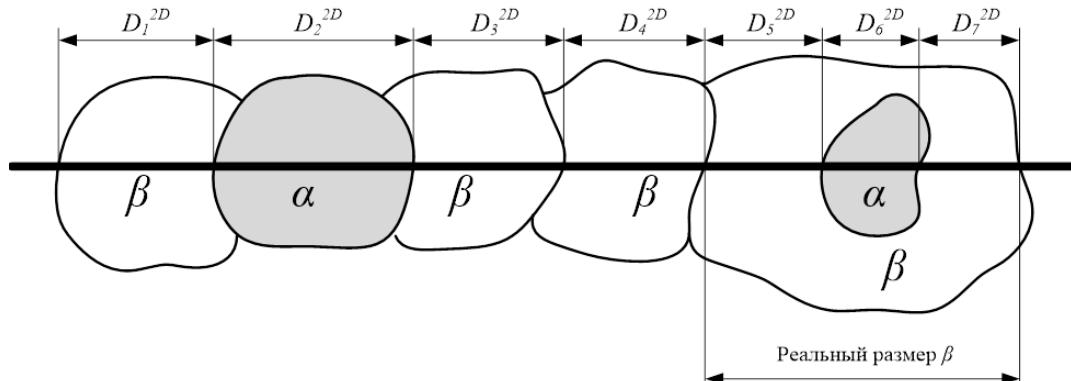


Рисунок 1.22 – Вариации межграничных расстояний (длин хорд) в глобулярной $\beta+\alpha$ фазовой структуре [95]

* Таким образом, в данной работе использованы следующие обозначения:

D^{2D} – размер зерна (длина хорды в зеренной структуре) в 2D измерении;

\bar{D}^{3D} – средний размер зерна в 3D измерении;

d^{2D} – размер субзерна (длина хорды в субзереной субструктуре) в 2D измерении;

\bar{d}^{3D} – средний размер субзерна в 3D измерении.

1.3.2. Структурообразование при умеренной ХП и ПДО в СПФ Ti-Zr-Nb

Результаты просвечивающей электронной микроскопии образцов термомеханически обработанного сплава Ti-18Zr-14Nb представлены на рис. 1.23, 1.24 и 1.25 и позволяют оценить их локальную структуру и фазовые состояния. По светлопольным ПЭМ изображениям построены гистограммы межграницых расстояний (длин хорд) субзерен и зерен (рис. 1.26).

После умеренной холодной деформации $e=0,3$ исходное однофазное β -состояние переходит в двухфазное, в котором основной фазой по-прежнему является β -фаза. Однако присутствует и значительное количество α'' -фазы (рис. 1.23а). Последняя представляет собой мартенсит, образовавшийся на начальных стадиях деформации и стабилизированный последующей пластической деформацией, как в [80,141,142]. При этом α'' -мартенсит присутствует в виде сгруппированных параллельных кристаллов мартенсита, разделенных полями β -фазы матрицы. Рефлексы β -фазы и α'' -фазы на соответствующих МКД картинах (рис. 1.23а) демонстрируют малоугловое азимутальное уширение, вызванное повышенным несовершенством ориентации кристаллических решеток из-за очень высокой плотности дислокаций, вносимой пластической деформацией как матричной, так и мартенситной фаз (см. СП и ТП-изображения на рис. 1.23а).

Высокая плотность дислокаций, вводимая в процессе ХП, создает предпосылки для статической полигонизации дислокационной субструктурой и формирования наносубзеренной структуры при последующем последеформационном отжиге [60,66,80,91,94]. НСС состоит из элементов структуры – субзерен, разделенных малоугловыми границами (угол разориентировки $<15^\circ$). Действительно, ПДО при $500\text{ }^\circ\text{C}$ (30 мин) приводит к формированию НСС, состоящей из близко ориентированных наноразмерных субзерен ($\bar{d}^{3D}=36,8\text{ нм}$), сгруппированных в светлые агломерации, видимые

на темнопольных изображениях (рис. 1.23б, 1.26а, табл. 1.2). Кроме того, на рис. 1.23б видны отдельные точечные рефлексы от нанозерен на МКД картинах. Основной фазовой составляющей остается β -фаза, в то время как α -фаза, образовавшаяся в процессе ПДО, становится второй фазовой составляющей вместо наведенного напряжением при ХП α'' -мартенсита, обратимо превратившегося в β -фазу при нагреве. На МКД картинах (рис. 1.23б) заметно малоугловое азимутальное уширение рефлексов β - и α -фаз, т. е. обе фазы содержат высокую плотность дислокаций; при этом на СП-изображениях β - и α -фазы визуально неразличимы.

Сравнительный анализ МКД картин и СП, ТП1, ТП3 и ТП3 изображений на рис. 1.23в показывает, что кристаллы α -фазы, сформированные внутри полос деформации β -фазы, имеют иную кристаллографическую ориентацию, чем кристаллы, сформированные в матрице β -фазы, тогда как кристаллографическая ориентация кристаллов α -фазы, сформированных вдоль границ полос деформации β -фазы и в матрице β -фазы, схожа, но их морфология различна. Кристаллы α -фазы пластинчатой формы ориентированы вдоль границ β -фазы, в то время как в матрице β -фазы отдельные линзовидные кристаллы α -фазы могут быть видны.

Повышение температуры ПДО до 550 °С (30 мин) приводит к новым изменениям фазового состава. Основной фазой остается β -фаза, в то время как α -фаза растворяется, при этом наблюдается и небольшое количество α'' -фазы (рис. 1.23г). Последняя, в отличие от α'' -фазы, образующейся под действием напряжений, формируется при охлаждении или в процессе получения тонких фольг при отрицательных температурах. Субзерна НСС вырастают до среднего размера 179 нм (рис. 1.26б, табл. 1.2). Некоторое азимутальное малоугловое уширение β - и α'' -рефлексов на МКД картинах вызвано высокой плотностью дислокаций.

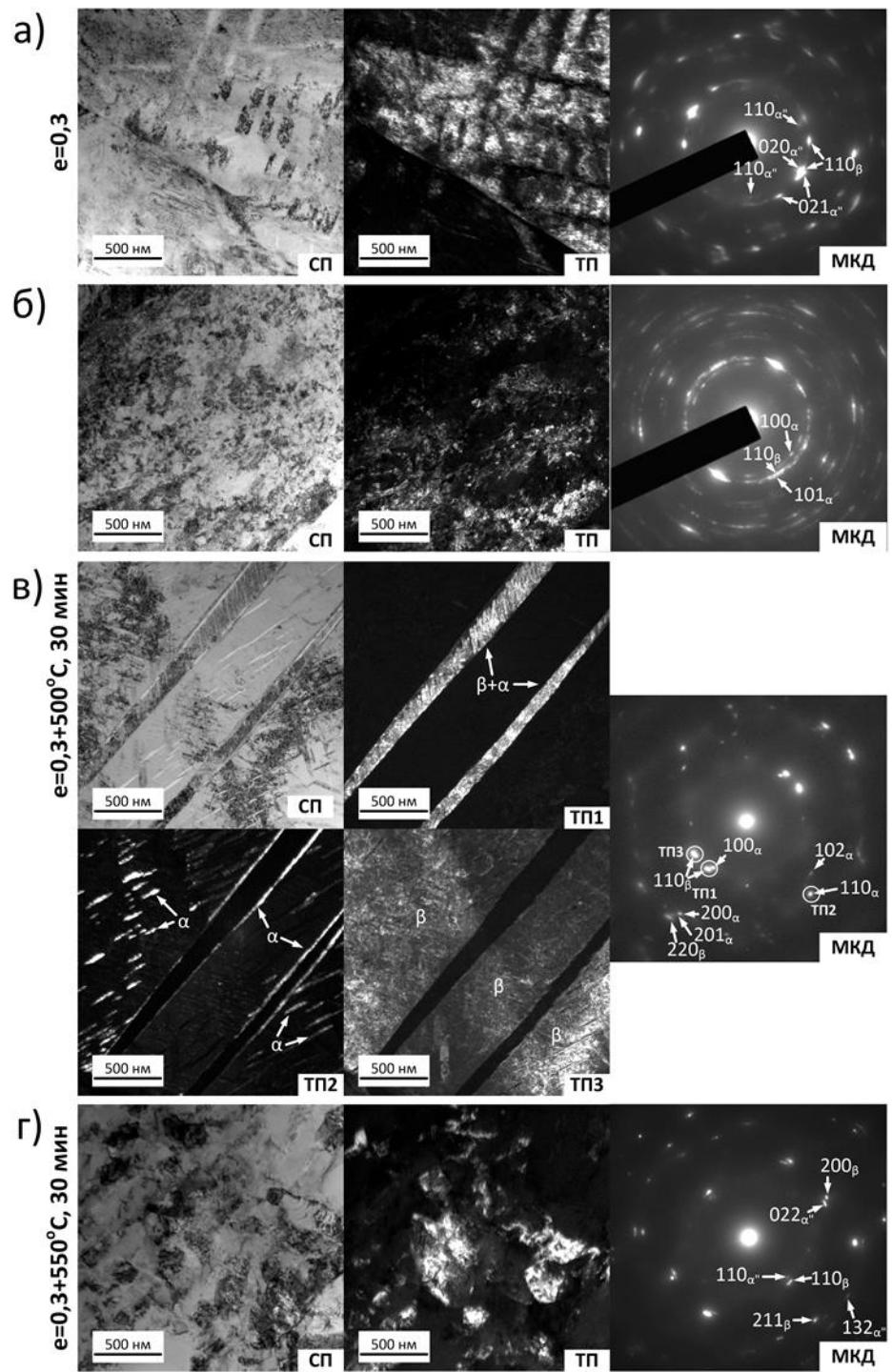


Рисунок 1.23 – ПЭМ изображения сплава Ti-18Zr-14Nb после различных режимов ТМО: (а) ХП ($e=0,3$); (б, в) ХП ($e=0,3$)+ПДО (500°C , 30 мин); (г) ХП ($e=0,3$)+ПДО (550°C , 30 мин); изображения в светлом поле (СП) и темном поле (ТП), а также МКД картины. МКД картины взяты из области диаметром 1 мкм в центре СП изображений. Кружками отмечены рефлексы на МКД, использованные для получения ТП изображений [95]

1.3.3. Структурообразование при интенсивной ХП и ПДО в СПФ Ti-Zr-Nb

Переход от умеренной к интенсивной пластической деформации радикально меняет фазовые и структурные превращения, происходящие в ходе ХП и ПДО. После интенсивной прокатки ($e=3$) основной фазовой составляющей является β -фаза, также можно наблюдать некоторые участки, содержащие α'' -фазу и аморфизированные области (рис. 1.24). Основной составляющей структуры является хорошо развитая нанокристаллическая структура, а точнее нанозеренная структура β -фазы с размером зерен от 5 до 25 нм (рис. 1.24а). Элементы-зерна этой структуры окружены высокоугловыми границами (угол разориентировки $>15^\circ$). МКД картина представляет собой (дифракционные) кольца и дуги, состоящие из сильно перекрывающихся индивидуальных рефлексов от отдельных зерен β -фазы, наложенных на слабое гало аморфной структуры.

На рис. 1.24б показан еще один пример, в котором нанокристаллическая структура также состоит в основном из НЗС, однако присутствуют и области НСС, о чем свидетельствуют темнопольные изображения и МКД картины. В последнем случае дугообразные рефлексы НСС накладываются на точечные кольца НЗС и слабые аморфные гало. Очень слабые азимутально-уширенные рефлексы α'' -фазы также отмечены на МКД картине. На ПЭМ изображении высокого разрешения наноразмерного фрагмента структуры, приведенном на рис. 1.24в, видно чередование нанокристаллических и аморфных областей. Последняя содержит многочисленные домены размером 1-2 нм с упорядоченной атомной структурой в аморфной матрице, подобно тому, как это было показано для сильно деформированных Ti-Ni СПФ в работах [101,148,149]. БФП изображение, полученное с области площадью 1250 нм², включающей фрагмент, показанный слева на рис. 1.24в, демонстрирует точечное кольцо

рефлексов 110_{β} и рефлексы α'' на фоне аморфного гало (рис. 1.24в, справа). Следует отметить, что процесс аморфизации в СПФ на основе твердого раствора Ti-Zr-Nb развивается значительно медленнее, чем в СПФ на основе интерметаллида Ti-Ni в тех же условиях интенсивной ХП. Подобное явление аморфизации не упоминалось в предыдущих работах по интенсивной пластической деформации метастабильных β -СПФ на основе титана [111,150,151].

Смешанная частично нанозеренная и аморфная структура, сформировавшаяся в процессе интенсивной холодной прокатки, создает предпосылки для образования преимущественной НЗС в результате нанокристаллизации аморфной структуры при последующем низкотемпературном ПДО [60,66,80,91,94]. Такая ситуация соответствует ПДО при 500°C (5 мин), когда формируется преимущественная НЗС со средним размером зерна $\bar{D}^{3D}=16,5$ нм, что видно на рис. 1.25а, а также представлено на рис. 1.26в и в табл. 1.2. Фазовый состав в данном случае включает в основном β -фазу с некоторым количеством α -фазы, т.е. такой же, как и в случае ПДО при 500°C после умеренной ХП. На МКД картинах присутствуют точечные дифракционные кольца β -фазы и менее интенсивные рефлексы α -фазы (рис. 1.25а). Из ТП β и ТП α на рис. 1.25а видно, что α -фаза представлена глобулярными зернами, размер которых меньше или сопоставим с размером зерен β -фазы.

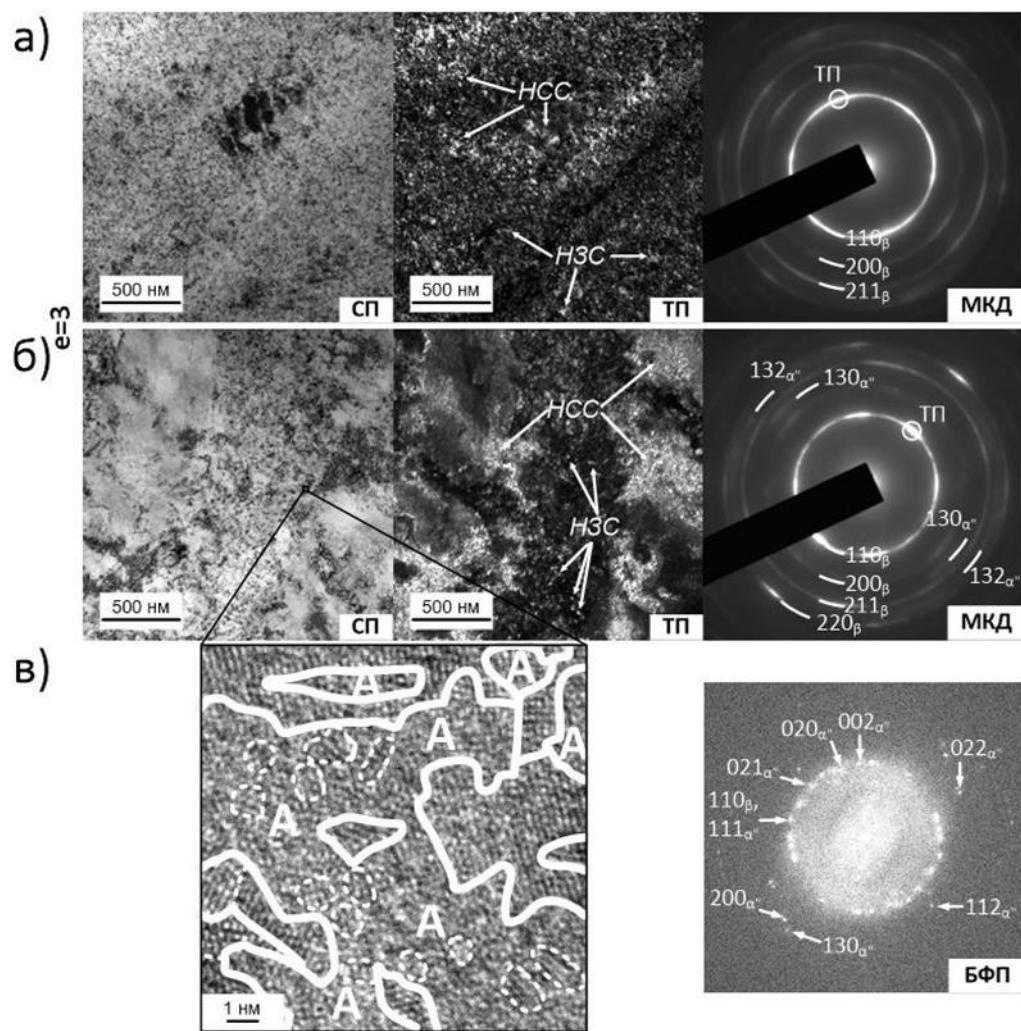


Рисунок 1.24 – Изображения ПЭМ (а, б) и ПЭМ высокого разрешения (в) структуры сплава Ti-18Zr-14Nb после ХП ($e=3$). Изображения в светлом (СП) и темном (ТП) поле, МКД картины и БФП изображения. А – аморфизованная структура. Изображение ПЭМ высокого разрешения в (в) получено с отмеченной области на СП изображении (б). МКД картины взяты с области диаметром 1 мкм в центре СП изображений. Кружками отмечены рефлексы на МКД, использованные для получения ТП-изображений [95]

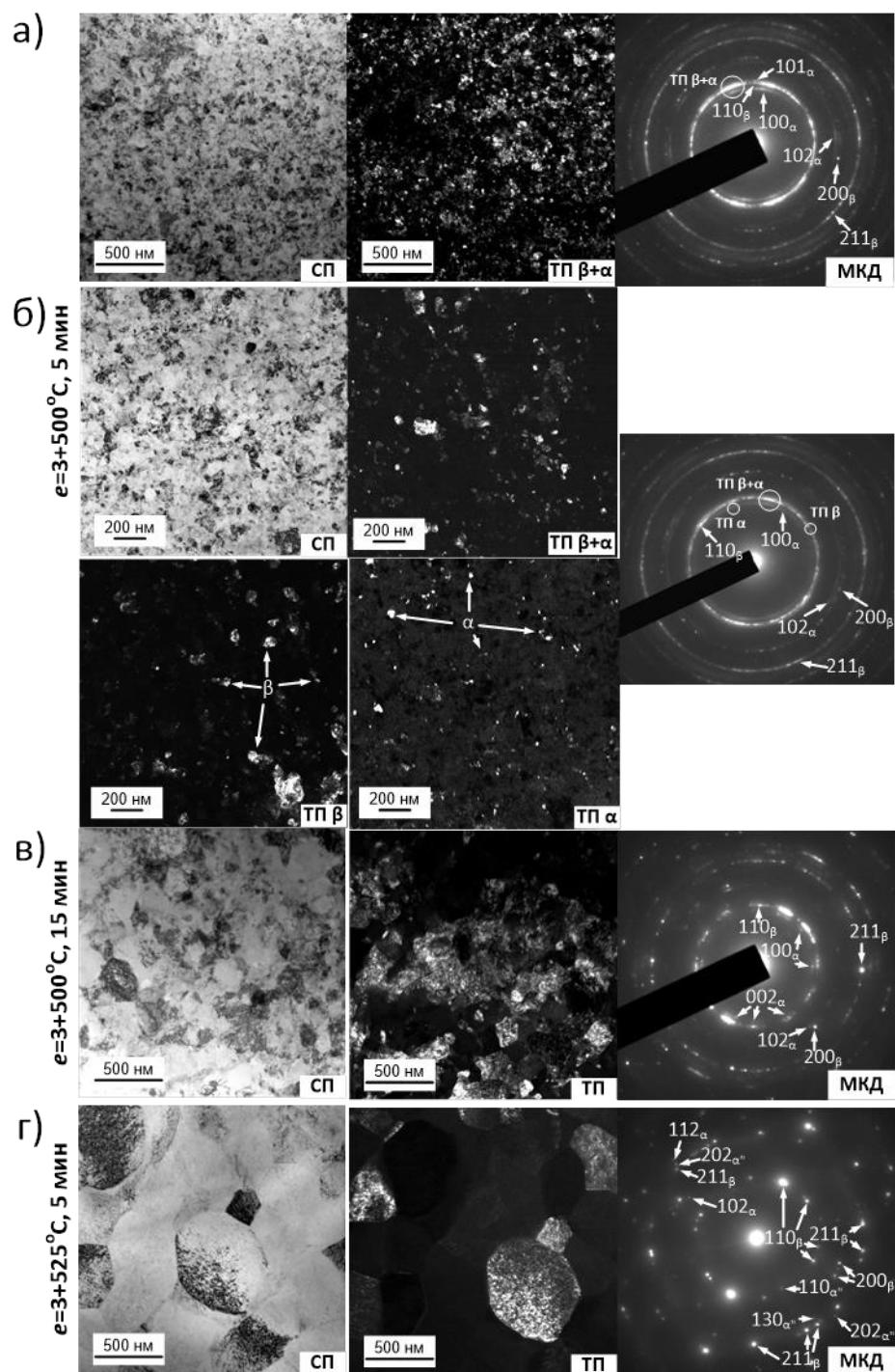


Рисунок 1.25 – ПЭМ изображения сплава Ti-18Zr-14Nb после различных режимов ТМО: (а, б) ХП ($e=3$)+ПДО (500°C , 5 мин); (в) ХП ($e=3$)+ПДО (500°C , 15 мин); (г) ХП ($e=3$)+ПДО (525°C , 5 мин); изображения в светлом поле (СП) и темном поле (ТП), а также МКД картины. МКД картины получены с области диаметром 1 мкм в центре СП изображений. Кружками отмечены МКД рефлексы, использованные для получения ТП изображений

Увеличение времени выдержки при 500 °C до 15 мин не изменяет фазовый состав, состоящий в основном из β -фазы, но уменьшает количество α -фазы и увеличивает средний размер зерна до $\bar{D}^{3D}=41$ нм (рис. 1.25в, 1.26г, табл. 1.2) на МКД картине, при этом наблюдаются соответствующие «разреженные» дифракционные кольца β -фазы и менее заметные рефлексы α -фазы. ПДО при 525 °C (5 мин) после интенсивной деформации приводит к резкому росту размера зерна до $\bar{D}^{3D}=450$ нм, т.е. к формированию субмикрокристаллической структуры (рис. 1.25в, 1.26е, табл. 1.2). В этом случае фазовый состав включает в основном β -фазу с некоторым количеством α - и α'' -фаз. Последняя образуется в результате повышения температуры начала мартенситного превращения $\beta \rightarrow \alpha''$, сопровождающего рост размера зерна [152–154].

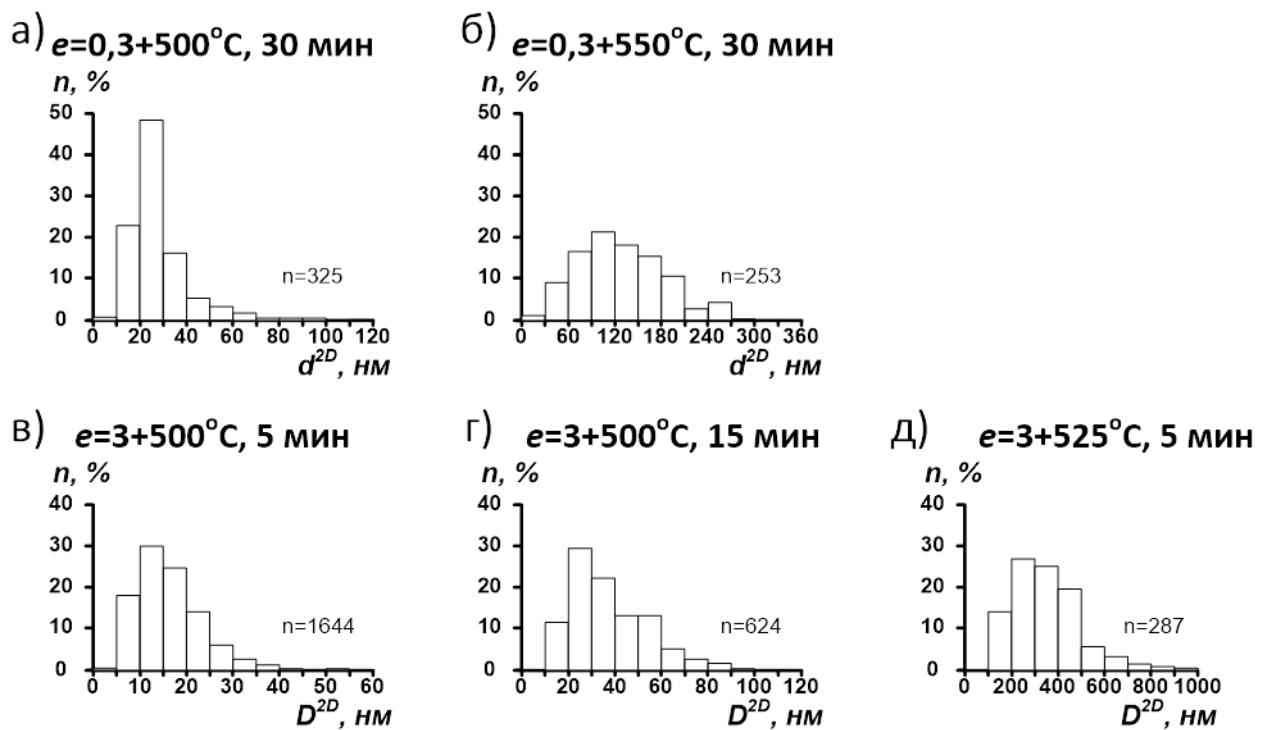


Рисунок 1.26 – Гистограммы межграничных расстояний в плоскости (длины хорд) субзерен d^{2D} (а,б) и зерен D^{2D} (в,г,е) после различных режимов ТМО: (а) ХП ($e=0.3$)+ПДО (500 °C, 30 мин); (б) ХП ($e=0.3$) +ПДО (550 °C, 30 мин); (в) ХП ($e=3$)+ПДО (500 °C, 5 мин); (г) ХП ($e=3$)+ПДО (500 °C, 15 мин); и (е) ХП ($e=3$)+ПДО (525 °C, 5 мин) [95]

Таблица 1.2 – Размеры зерен и субзерен β -фазы в 3D измерении после различных ТМО [95]

| Термомеханическая обработка | ХП $e=0.3$ | | ХП $e=3$ | | |
|--|------------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| | 500 °C 30 мин | 550 °C 30 мин | 500 °C 5 мин | 500 °C 15 мин | 525 °C 5 мин |
| Средний размер зерна (\bar{D}^{3D}), нм | ~ 75000 | ~ 75000 | 16,5 ± 0,5 | 41 ± 1 | 450 ± 18 |
| Средний размер субзерна (\bar{d}^{3D}), нм | 36,8 ± 0,1 | 179 ± 6 | - | - | - |

1.4. Выводы по Главе 1

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 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 завершение этой главы можно сделать следующие выводы:

1. Обоснована и предложена градация нанокристаллических структур в термомеханически обработанных СПФ на примере сплава Ti-Ni. Показана возможность учета этой градации для формирования структурно-фазового состояния и управления функциональным поведением СПФ. Необходимость различать НЗС и НСС, формирующиеся в холоднокатанных и отожженных СПФ, обусловлена тем, что НЗС наиболее благоприятно влияет на статические функциональные свойства и их стабильность, а смешанная НСС+НЗС – на динамические (усталостные) функциональные свойства.

Сформулированы термомеханические условия формирования НС, НЗ и НС+НЗ структур.

2. Уточнена схема развития процессов структурообразования в СПФ Ti-Ni при увеличении степени деформации от умеренной до интенсивной. 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 мартенсите, но еще не полигонизированной. Увеличение степени деформации при ХП до промежуточного диапазона $e=0,5-1$ 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 $e=1,7$ (интенсивная деформация) запускает процессы динамической рекристаллизации и аморфизации и приводит к постепенному замещению НСС на НЗС с аморфными областями.

3. Субструктура СПФ Ti-Ni, наблюдаемая в случае ПДО после ХП с умеренной деформацией, кардинально отличается от наблюданной 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, наносубзераенные 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.

4. Уменьшение температуры и времени ПДО после интенсивной деформации приводит к измельчению НЗС, однако при недостаточных температуре или времени выдержки возможна неполная кристаллизация

структурой и получение смешанной НЗ+АМ структуры. Так, в результате термомеханической обработки СПФ Ti-50,61Ni, включающей холодную прокатку с истинной деформацией $e=1,7$ и последеформационный отжиг при 300 °C (5 мин), образовалась нанозеренная структура со средним размером зерна B2-аустенита около 2,3 нм, смешанная с аморфизированной структурой. Полученный средний размер зерна, по-видимому, является наименьшим из всех, которые могут быть получены при использовании технологии термомеханической обработки ХП+ПДО.

5. Термомеханическая обработка, включающая умеренную ($e=0,3$) холодную деформацию прокаткой и последеформационный отжиг при 500 °C (30 мин), формирует в сплаве Ti-18Zr-14Nb преимущественно полигонизованную наносубзеренную субструктуру β -фазы (субзерна размером ~30 нм) с небольшим количеством α -фазы. Присутствуют также отдельные наноразмерные зерна и остатки субструктуры с высокой плотностью дислокаций, возникшей при первоначальной холодной прокатке. Повышение температуры отжига до 550 °C приводит к развитию процесса полигонизации и росту субзерен β -фазы размером от нано- до субмикрометра (~130 нм).

6. 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 АМС с ростом степени деформации. Так, 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 °C (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 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 субмикрокристаллическая 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

Раздел содержит результаты, опубликованные в работах автора [80,90,92,93,95,155,156].

2.1. Мотивация и постановка задачи

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 [4,11,35]. При мартенситном превращении в СПФ Ti-Ni наблюдаются определенные температурные, структурные и концентрационные изменения параметров решетки как исходной, так и формирующейся фаз [34,81,82]. Например, при нагреве происходит анизотропное изменение параметров решетки мартенсита в сторону соответствующих параметров решетки $B2$ -аустенита, с которыми они «генетически» связаны [82], 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 зернограницевых 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.

Положительное влияние нанозеренной структуры на функциональные свойства СПФ Ti-Ni наиболее выражено при размере зерна около 50 нм [28,62,63]. Однако ниже этого размера проявляется ряд аномальных эффектов, связанных с затруднением протекания мартенситного превращения (см. Рис. 1.15).

Очевидной причиной появления таких аномалий функционального поведения СПФ в нижней части нанометрового диапазона размеров зерен является возрастающий вклад сильно искаженных зернограничных 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.* 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 зернограничных зонах. (2) Дискретное превращение реализуется в теле зерна при некотором «несовершенном» превращении в приграничных зонах. (3) Фазовое превращение полностью подавлено внутри зерна и в приграничных 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

* Поскольку мартенсит охлаждения при размере зерна аустенита менее 50 нм не образуется.

предложена и развита Ахади и Саном в работе [67] и заключалась в переходе от дискретного (мартенситного) к непрерывному и неоднородному по зерну изменению решетки в каждый момент превращения. Гипотеза о существовании такого непрерывного перехода от параметров решетки B2 к параметрам решетки B19' представляется достаточно обоснованной, если принять во внимание результаты Зельдовича и Гундырева [83]. Они показали, что в монокристалле Ti-50,5%Ni определенная доля углов моноклинного искажения β непрерывно изменяется от основного значения 97° до 90° , что свидетельствует о возможности такого непрерывного изменения решетки мартенсита при его превращении в аустенит.

Геометрическая модель превращения, наведенного напряжением, предложенная в работе [67], 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 [67], 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.

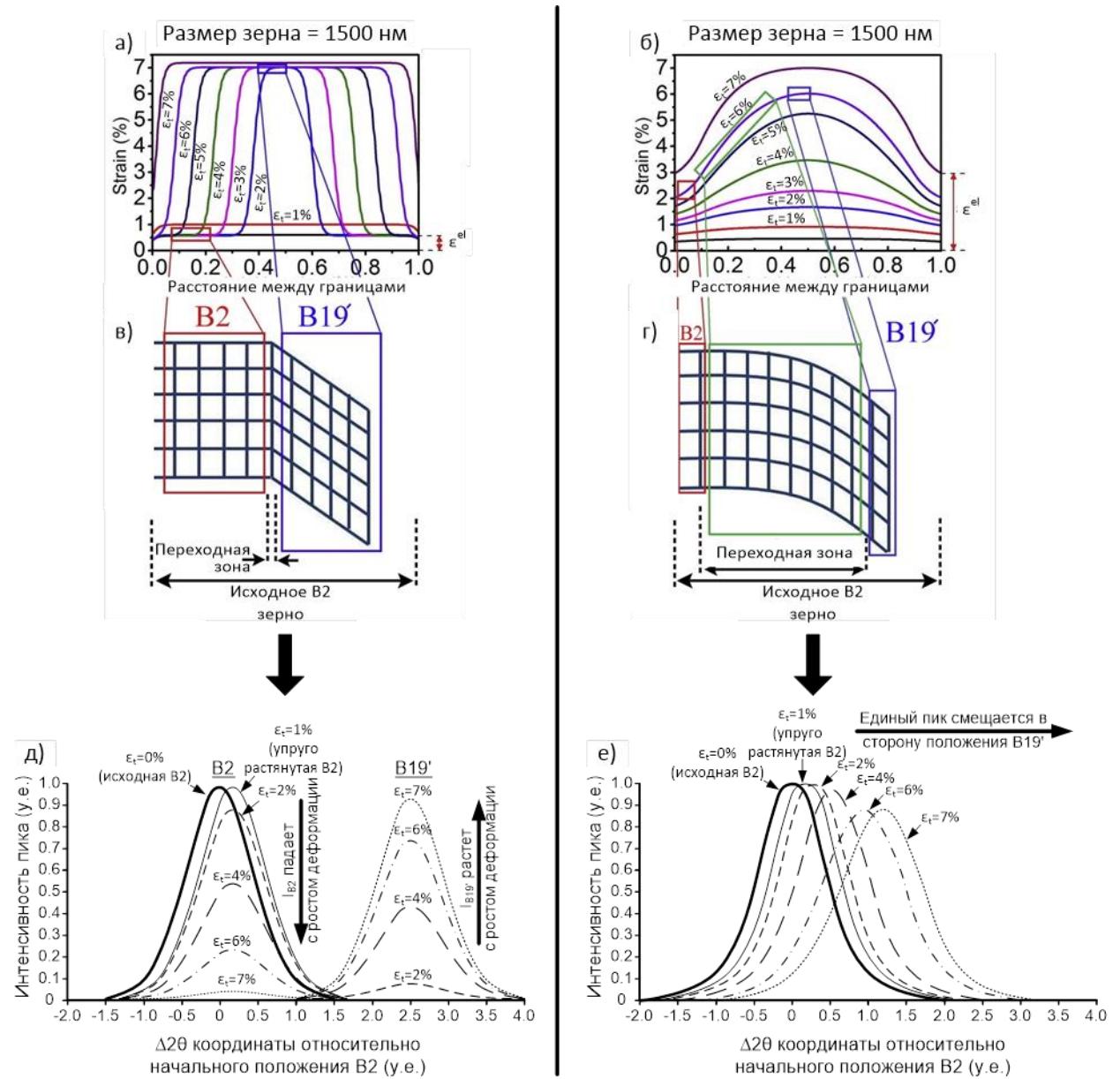


Рисунок 2.1 – Гипотетическое распределение наведенной напряжением деформации по зерну (а,б), схема изменения решетки (в,г) (все адаптировано из [67]) и соответствующие изменения профиля рентгеновских линий при увеличении деформации в соответствии с дискретной (д) и непрерывной (е) моделями превращения в [67,92]

Попытка найти экспериментальное подтверждение смены дискретного механизма превращения на непрерывный была предпринята в работе [67] с помощью *in situ* рентгенодифракционных экспериментов на СПФ Ti-50,9%Ni, подвергнутом умеренной деформации прокаткой ($e=0,55$) и низкотемпературному отжигу. По мнению авторов, переход от дискретного к непрерывному изменению решетки происходит в диапазоне размеров зерен от 68 до 10 нм: в начале этого диапазона на изменения решетки при превращении по зерну начинают влиять искаженные зернограничные зоны, и этот эффект усиливается по мере уменьшения размера зерна до 10 нм. Это утверждение было основано на появлении в процессе превращения, наведенного напряжением, очень широкого рентгеновского дифракционного пика вместо традиционно наблюдаемого хорошо разделенного триплета $\{110\}_{B_2}-(020)_{B_{19}}-(111)_{B_{19}}$. Напротив, в [93] сделан вывод об однозначно дискретном характере наведенного напряжением фазового превращения в наноструктурном (размер зерна/субзерна 10-20 нм) сплаве близкого состава (Ti-50,61Ni), отожженного после такой же деформации $e=0,55$. Кроме того, исходные перед превращением структуры, исследованные как в [67], так и в [93], были не нанозеренными, а смешанными наносубзеренными + нанозеренными, поскольку они формировались в результате ПДО после холодной прокатки (ХП) с промежуточной интенсивностью ($e=0,55$) [93]. Такое расхождение во мнениях обусловило необходимость дальнейших исследований для выяснения механизмов наведенного напряжением превращения в сплавах Ti-Ni с действительно наноразмерной структурой и чрезвычайно малым размером зерна. Такие исследования были проведены в настоящей работе с использованием метода рентгеновской тензометрии *in situ*; их предпосылки, содержание и результаты описаны ниже.

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 нанозеренная (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).

Требование выполнения первого условия основано на принципиальных различиях между наноструктурами, образующимися при ПДО холоднодеформированных СПФ Ti-Ni. Как показано в Главе 1 настоящей работы, ПДО после умеренной ($e < 0,5$), промежуточной ($0,5 \leq e < 1$) и интенсивной ($e \geq 1$) холодной прокатки (ХП) приводит к формированию соответственно наносубзеренной, смешанной наносубзеренной и нанозеренной и преимущественно нанозеренной структур [60,66,91]. Многочисленные исследования убедительно показали, что НЗС и НСС по-разному влияют на функциональные свойства СПФ Ti-Ni, причем первая гораздо более благоприятна для функциональных свойств, чем вторая [28,62–64,108,119]. Эти различия обусловлены разной проницаемостью высокоугловых ($\geq 15^\circ$) границ зерен и малоугловых ($< 15^\circ$) границ субзерен для движения межфазных границ, причем первые непроницаемы, а вторые – проницаемы для этих перемещений [118,157]. Поэтому формирование истинного НЗС является обязательным условием для изучения эффектов размера зерна.

Следует также отметить, что в СПФ Ti-Ni любого состава, имеющих высокодефектную структуру (высокая концентрация дислокаций, субграниц, границ зерен), особенно в стареющих сплавах Ti-Ni с высоким содержанием

никеля, превращение может происходить через промежуточную R-фазу [34, 81, 158–160]. Поэтому наличие двухфазной структуры B2+R нельзя игнорировать при изучении мартенситного превращения в СПФ Ti-Ni.

Выполнение второго условия позволило бы однозначно определить природу механизмов превращения (дискретный или непрерывный), действующих во всем интервале фазовых превращений. Такая идентификация должна основываться на четком понимании различий в изменении дифрактограмм при превращениях, наведенных напряжением, реализуемых либо по особой «непрерывной» модели [67], либо по обычному «дискретному» механизму мартенситного превращения.

Для того чтобы проверить, как будет изменяться некоторый исходный профиль рентгеновских линий при растяжении в случае реализации указанного конкретного непрерывного превращения, мы взяли соответствующее графическое представление модели непрерывного превращения из [67] и перестроили его из координат «деформация превращения – расстояние от границы зерна» (рис. 2.1б) в координаты «интенсивность – угол дифракции» (рис. 2.1е) для положений 0, 1, 2 ... и 7% деформации при растяжении. В качестве исходного профиля перед деформацией использовали реальный профиль дифракционных рентгеновских линий нанозеренного аустенита $\{110\}_{B2}$. В результате такого перераспределения было получено непрерывное смещение одной рентгеновской линии из исходного (присущего аустениту) углового положения в сторону конечного положения соответствующей («генетически» связанной) мартенситной линии, которое принимается при 100%-ном завершении превращения, сопровождающееся некоторым уменьшением высоты и увеличением ширины пика с ростом деформации растяжения (см. рис. 2.1е). (Отметим, что непрерывное превращение на рис. 2.1б показано незавершенным, и превращение при дальнейшей деформации будет сопровождаться дальнейшим смещением пика, увеличением его высоты и

уменьшением ширины). Напротив, обычное дискретное мартенситное превращение, наведенное напряжением, проявляется в появлении и усилении линий мартенсита и ослаблении линий аустенита без существенного изменения их угловых положений (рис. 2.1а,д).

Таким образом, решающий эксперимент должен выявить, проявляется ли наведенное напряжением превращение в виде появления рентгеновских линий мартенсита и постепенного противоположного изменения интенсивности линий аустенита и мартенсита или в виде постепенного смещения отдельных (первоначально аустенитных) линий.

2.2. Методический прием для определения параметров решетки мартенсита при температурах выше A_c

В случае необходимости исследования наведенного напряжением мартенситного превращения обычно проводят рентгенографическое исследование *in situ* в приставке растяжения при температуре, соответствующей полностью или преимущественно аустенитному состоянию. Как было показано в работах [92] и [95], СПФ систем Ti-Ni и Ti-Zr-Nb в случае нанозеренной структуры имеют крайне ограниченный запас пластичности при растяжении. Поэтому нами был использован методический прием, обеспечивающий возможность получения и стабилизации мартенсита при температурах выше A_c для изучения его кристаллической решетки. Этот прием заключается в небольшой пластической деформации мартенсита прокаткой, схема напряженного состояния которой гораздо более мягкая, чем схема растяжения.

В сплавах с памятью формы на основе титана попытка стабилизации мартенсита деформацией по схеме прокатки впервые была осуществлена в наших работах [80] и [156]. Эксперимент был проведен на сплавах Ti-18Zr-

14Nb и Ti-18Zr-13Nb-1Ta, подвергнутых умеренной пластической деформации прокаткой с $e=0,3$ и последеформационному отжигу при 600 °C в течение 30 мин; температура M_h после такой обработки была ниже (Ti-18Zr-14Nb) или немного выше (Ti-18Zr-13Nb-1Ta) T_{комн.}. Далее исследовали особенности формирования α'' -мартенсита методами рентгенодифракционного анализа *in situ*. Рентгеновские дифрактограммы снимали при T_{комн.}, при температуре -160 °C и затем снова при T_{комн.} на дифрактометре *PANalitical X'Pert PRO*, оборудованном термокамерой *TTK 450* в Cu_{K α} -излучении. Перед съемкой при T_{комн.} после отогрева от -160 °C образцы подвергали небольшой пластической деформации прокаткой при комнатной температуре с остаточной деформацией 5-7% для стабилизации α'' -мартенсита и возможности его рентгеноструктурного исследования при комнатной температуре. Параметры решеток исследуемых фаз рассчитывали по угловым координатам пиков β и α'' на рентгенограммах. Максимальную деформацию решетки мартенситного $\beta \leftrightarrow \alpha''$ превращения ε_{\max} , соответствующую кристаллографическому ресурсу обратимой деформации, рассчитывали по параметрам решетки α'' - и β -фаз. Методика расчета, основанная на методе наименьших квадратов (МНК) и экстраполяции параметров решетки β -фазы на $\theta=90^\circ$, описана в [55,161].

Максимальную деформацию кристаллической решетки ε_{\max} также рассчитывали непосредственно по координатам рентгеновских линий (020) _{α''} и (110) _{β} [42] и сравнивали с ε_{\max} , рассчитанной с помощью МНК, чтобы убедиться, что оба значения совпадают в пределах погрешности расчета. Отметим, что процедура расчета ε_{\max} , использованная в данной работе, основана на приближении монокристалла и поэтому завышает на 7...8% максимальную деформацию решетки изотропного поликристалла [34,136].

На рис. 2.2 представлен набор фрагментов рентгеновских дифрактограмм сплавов Ti-18Zr-14Nb и Ti-18Zr-13Nb-1Ta, снятых в разных экспериментальных условиях: (I) при T_{комн.} после отжига при 600 °C, 30 мин;

(II) при -160°C после охлаждения от $T_{\text{комн.}}$; (III) при $T_{\text{комн.}}$ после отогрева от -160°C и ХП с остаточной деформацией 5-7%.

Дифрактограммы, полученные при $T_{\text{комн.}}$ непосредственно после исходного ПДО (600°C , 30 мин), показывают, что основной фазовой составляющей в исследованных сплавах на основе Ti-Zr-Nb является высокотемпературная β -фаза (аустенит) (рис. 2.2(I)). В сплаве Ti-18Zr-14Nb другие фазы отсутствуют, а в сплаве Ti-18Zr-13Nb-1Ta в небольшом количестве присутствует также и α'' -фаза.

Полученные дифрактограммы позволяют оценить особенности кристаллической решетки α'' -мартенсита в зависимости от химического состава сплава и температуры съемки рентгенограммы, температуры превращения, условий наведения превращения (мартенсит, наведенный охлаждением или наведенный напряжением), структуры и субструктуры исходной β -фазы. Обратим внимание на то, что в сплавах, имеющих температуру M_h около $T_{\text{комн.}}$, образование мартенсита при охлаждении протекает медленно, а под напряжением – интенсивно (сравните поз. II и III на рис. 2.2).

Идея стабилизации мартенсита для адекватной оценки параметров решетки мартенсита при комнатной температуре в сплавах с вялым развитием мартенситного превращения при охлаждении при комнатной температуре пластической деформацией была навеяна работами [142,162], в которых было показано, что α'' -мартенсит в сверхупругих сплавах на основе Ti-Nb может интенсивно формироваться под напряжением, несмотря на то, что при простом охлаждении без нагрузки он образуется очень вяло. Если это так, то можно деформировать сплав при комнатной температуре несколько выше кристаллографического ресурса обратимой деформации с целью получения и стабилизации достаточного количества мартенсита при комнатной температуре. Подобный эффект стабилизации мартенсита пластической деформацией был отмечен для СПФ Ti-Ni [141,142]. Как

следует из рис. 2.2 (III), относительно небольшая пластическая деформация при ХП сплавов на основе Ti-Zr (с остаточной деформацией 5–7%) позволяет стабилизировать значительное количество наведенного напряжением α'' -мартенсита.

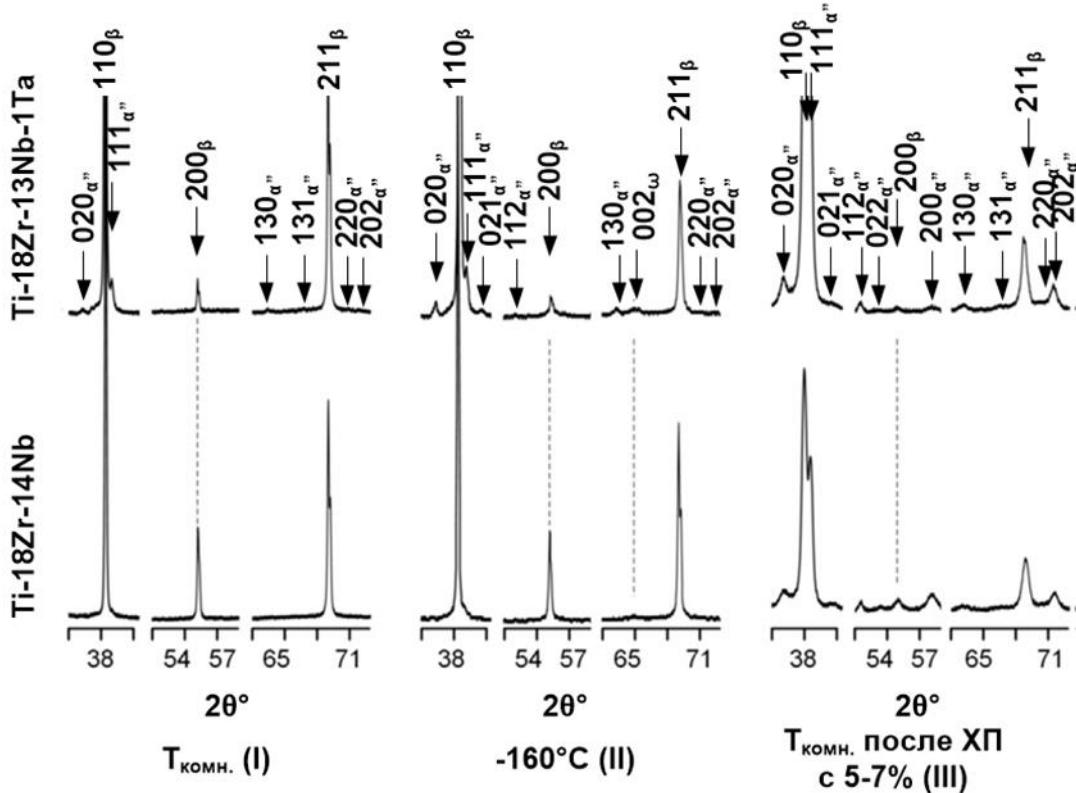


Рисунок 2.2 – Рентгеновские дифрактограммы сплавов на основе Ti-Zr-Nb, записанные в различных условиях. (I) $T_{\text{комн.}}$ после ТМО; (II) -160°C после охлаждения от $T_{\text{комн.}}$; (III) $T_{\text{комн.}}$ после отогрева от -160°C и ХП с 5-7% остаточной деформации; исходное состояние – после ПДО при 600°C

(30 мин) [80]

Параметры решетки α'' -мартенсита и исходной β -фазы, оцененные по рентгеновским дифрактограммам, и максимальные деформации решетки $\beta \leftrightarrow \alpha''$ превращения ε_{\max} , рассчитанные двумя методами приведены в табл. 2.1. Полученные данные привязаны к условиям съемки для иллюстрации соответствующих особенностей кристаллической структуры.

Таблица 2.1 – Параметры решетки α'' - и β -фаз и максимальная деформация решетки при превращении, рассчитанные по дифрактограммам, снятым в различных условиях [80]

| Сплав | Обработка | T, °C | Параметры решетки | | | | ε_{\max} , % | |
|------------------|-------------------|--------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|--------------------------|--------------------------------|
| | | | $a_{\alpha''}$ | $b_{\alpha''}$ | $c_{\alpha''}$ | a_{β} | МНК | $020_{\alpha''} - 110_{\beta}$ |
| Ti-18Zr-14Nb | 600°C | T _{комн.} | - | - | - | 3,343 ± 0,002 | | |
| | 600°C | -160 | 3,153 ± 0,009 | 5,021 ± 0,039 | 4,709 ± 0,020 | 3,336 ± 0,006 | 6,43 ± 0,83 | 6,47 ± 0,25 |
| | 600°C + XП 5...7% | T _{комн.} | 3,169 ± 0,005 | 4,990 ± 0,011 | 4,737 ± 0,012 | 3,341 ± 0,001 | 5,61 ± 0,24 | 5,06 ± 0,25 |
| Ti-18Zr-13Nb-1Ta | 600°C | T _{комн.} | 3,163 ± 0,005 | 4,999 ± 0,008 | 4,744 ± 0,012 | 3,344 ± 0,001 | 5,67 ± 0,18 | 5,66 ± 0,25 |
| | 600°C | -160 | 3,148 ± 0,007 | 5,027 ± 0,026 | 4,745 ± 0,036 | 3,340 ± 0,001 | 6,41 ± 0,54 | 6,04 ± 0,25 |
| | 600°C + XП 5...7% | T _{комн.} | 3,166 ± 0,005 | 4,988 ± 0,013 | 4,766 ± 0,026 | 3,343 ± 0,001 | 5,49 ± 0,27 | 5,21 ± 0,25 |

Сравнение параметров решетки мартенсита и максимальных деформаций превращения, рассчитанных при комнатной температуре для мартенсита, полученного охлаждением, и мартенсита, наведенного напряжением, показывает, что они не отличаются друг от друга. Этот результат позволяет использовать прием стабилизации мартенсита небольшой пластической деформацией для оценки ресурса обратимой деформации с помощью обычной методики рентгеновской дифрактометрии без использования специального оборудования для глубокого охлаждения. Полученный результат был успешно использован в дальнейшем в работах [90,95,155,156], в том числе и наnanoструктурных сплавах системы Ti-Ni, как это будет описано ниже.

2.3. Экспериментальное доказательство дискретного механизма превращений под напряжением в наноразмерных СПФ Ti-Ni и Ti-Zr-Nb

При решении вопроса о дискретности или непрерывности механизма мартенситного превращения в титановых СПФ с предельно малым зерном необходимо учитывать тот факт, что особенности превращения сильно зависят от системы сплава и типов кристаллических решеток, участвующих в нем фаз. Таким образом, представляется разумным рассмотрение независимо превращений $B2 \rightarrow B19'$ в сплавах Ti-Ni и $\beta \rightarrow \alpha''$ в сплавах системы Ti-Zr-Nb.

2.3.1 Наблюдение дискретного механизма превращения под напряжением в системе Ti-Ni

Итак, первое обязательное условие для получения однозначного экспериментального вывода о дискретном или непрерывном механизме превращения под напряжением было нами выполнено: как описано в Главе 1, получены истинно нанозеренные структуры СПФ Ti-Ni с размером зерна 10 нм и меньше, вплоть до минимально доступного (2,3 нм). Следующим шагом было выполнение второго обязательного условия: изыскание тех ключевых особенностей дифрактограмм, наблюдение за которыми позволило бы однозначно идентифицировать дискретный или непрерывный механизм превращения под напряжением. Для этого сначала была выяснена возможность использования сильных рентгеновских линий, обычно используемых для анализа кристаллической решетки $B19'$ -мартенсита, в том числе и в критикуемой работе [67]: (110), (002), (11 $\bar{1}$), (020), (111). Вместе с сильной линией $\{110\}_{B2}$ они составляют мультиплет, который хорошо разрешается визуально в случае образования $B19'$ -мартенсита из крупнозернистого или наносубзеренного аустенита, что видно из

соответствующих дифрактограмм на рис 2.3 [92]. По изменениям профилей этих линий можно легко судить о дискретном характере изменений решетки в ходе превращения под напряжением.

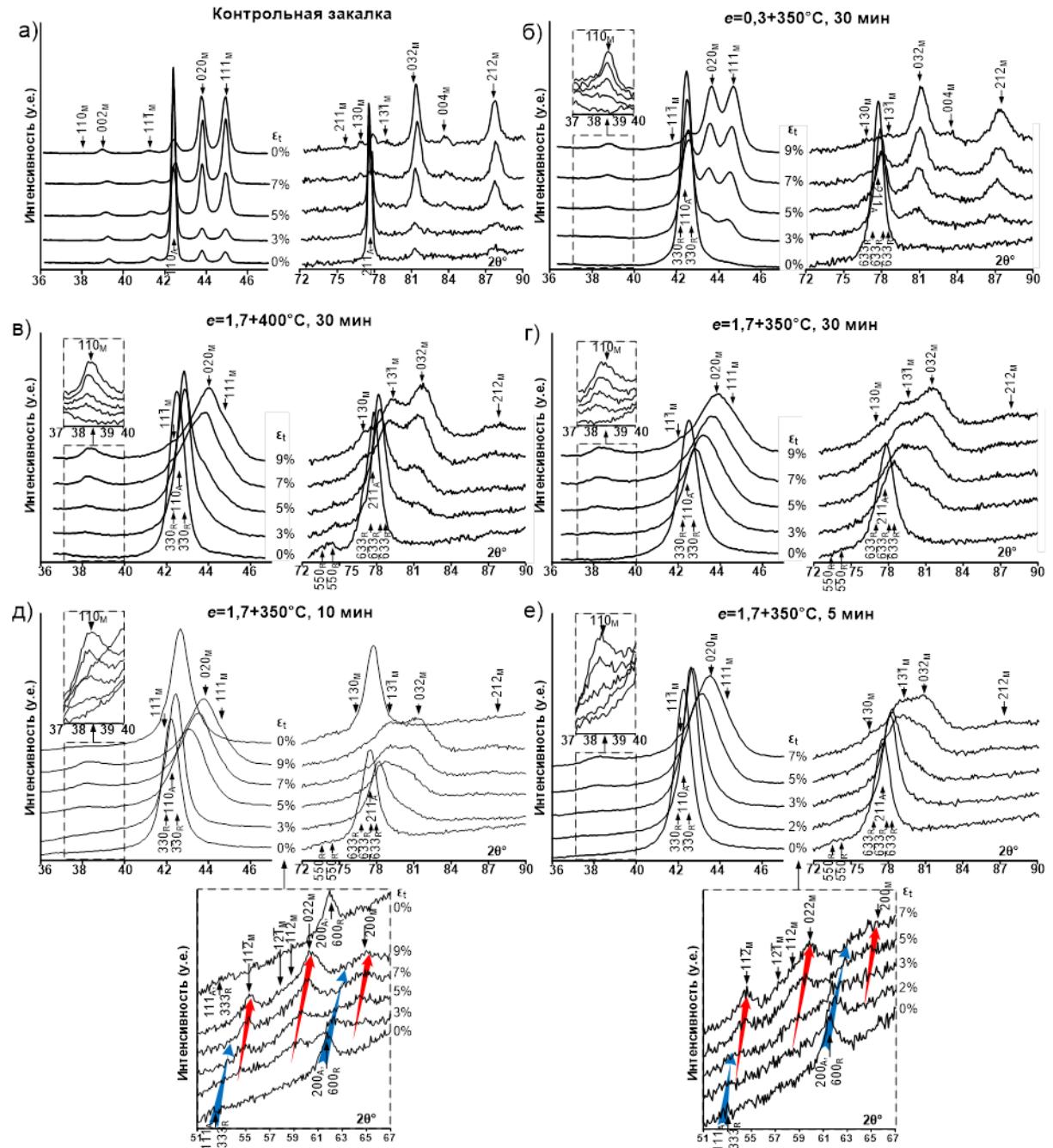


Рисунок 2.3 – Рентгеновские дифрактограммы сплава Ti-50,61Ni после контрольной закалки (а) и после ХП + ПДО (б), а также их изменения при растяжении: (а) контрольная закалка; (б) $e=0,3 + 350^{\circ}\text{C}$ (30 мин); (в) $e=1,7 + 400^{\circ}\text{C}$ (30 мин); (г) $e=1,7 + 350^{\circ}\text{C}$ (30 мин); (д) $e=1,7 + 350^{\circ}\text{C}$ (10 мин) и (е) $e=1,7 + 350^{\circ}\text{C}$ (5 мин) [92]

На рис 2.4 экспериментальный профиль мультиплета сопоставлен с синтезированными профилями в трех представлениях: секступлет из шести сильно перекрывающихся линий $(11\bar{1})_{B19'}$, $(330)_R$, $\{110\}_{B2}$, $(3\bar{3}0)_R$, $(020)_{B19'}$ и $(111)_{B19'}$ (рис. 2.4а); квадруплет из четырех линий $(11\bar{1})_{B19'}$, $\{110\}_{B2}$, $(020)_{B19'}$ и $(111)_{B19'}$ (рис. 2.4б); или триплет линий $\{110\}_{B2}$, $(020)_{B19'}$ и $(111)_{B19'}$ (рис. 2.4в). Каждое из этих представлений (первые два реальные, а третье ущербное – оно не учитывает синглет $(11\bar{1})$, как и в [67]) дает одинаковые очень высокие значения коэффициента детерминации R^2 и вероятности соответствия P , т.е. практически идеальное совпадение экспериментального профиля с синтезированным профилем при всех трех его представлениях, что очевидно и при визуальном сравнении профилей на рис. 2.4.

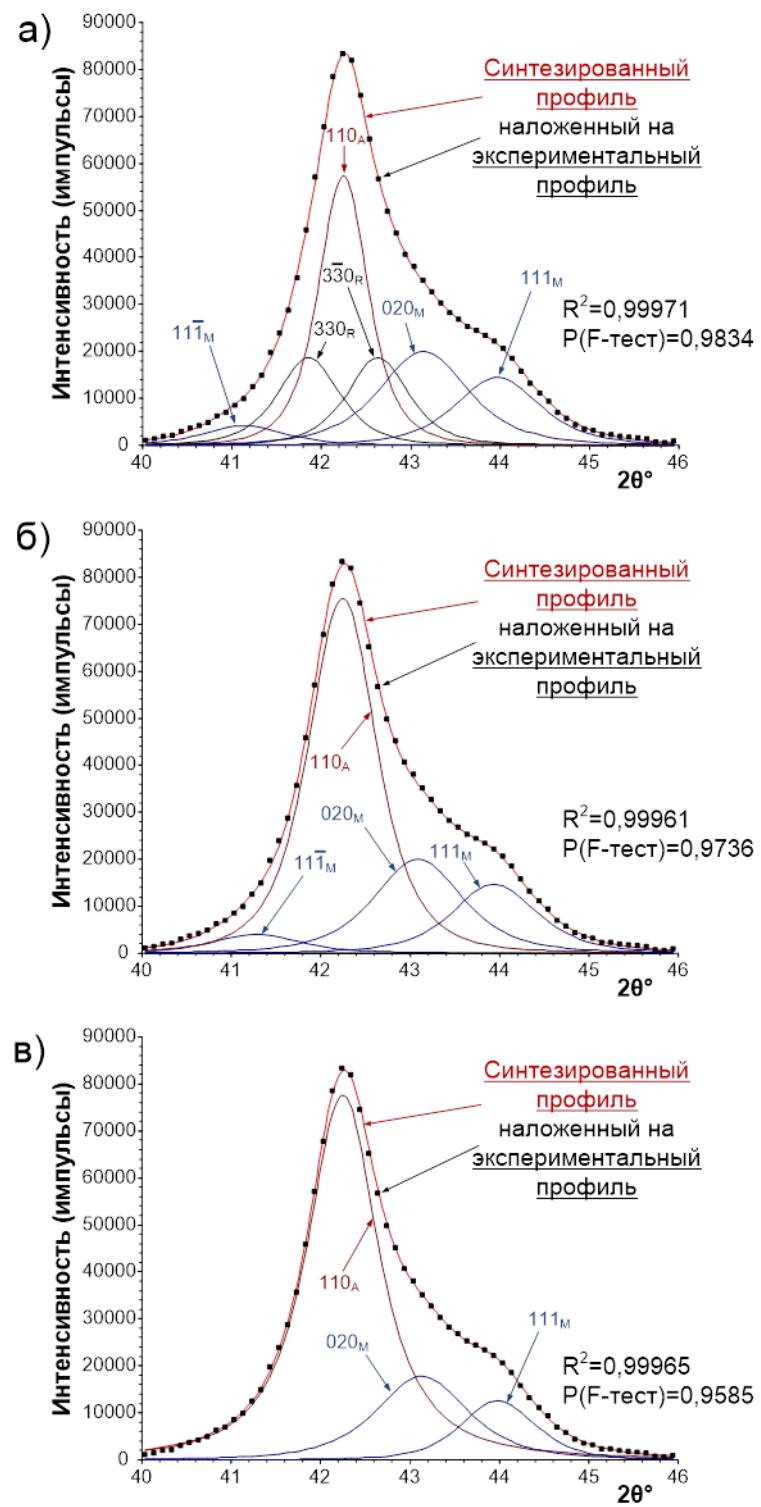


Рисунок 2.4 – Аппроксимация экспериментальной мультиплетной рентгеновской линии (точки) в секступлетном (а), квадруплетном (б) и триплетном (в) представлениях. Сплав Ti-50.61Ni, деформированный растяжением до 3% после ХП ($e=0,55$) и ПДО при $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 мин [92]

Таким образом, даже если количество синглетов определено до наведенного напряжением превращения, процедура разделения реального мультиплета из сильных, но накладывающихся друг на друга рентгеновских линий отnanoструктурного сплава не позволяет сколько-нибудь надежно разделить его на синглеты. Следовательно, использовать эти неразделенные мультиплеты сильных линий для отслеживания изменений решетки и выработки обоснованного вывода о природе механизмов превращения невозможно. Поэтому только относительно слабые отдельные мартенситные линии, не перекрытые линиями B2 аустенита и R-фазы, могут служить ключевыми особенностями, на основании измерения которых можно сделать вывод о характере механизма превращения. В связи с этим для дальнейшего исследования были выбраны следующие относительно слабые мартенситные линии: $\{110\}_{B19'}$, $(212)_{B19'}$ и менее надежная $(032)_{B19'}$, которые не перекрываются линиями B2-аустенита и R-фазы. Кроме того, в случае кратковременных ПДО дополнительно выделяли промежуточный диапазон 2θ , содержащий слабые, но не перекрывающиеся отдельные линии: $\{111\}_{B2}$, $(11\bar{2})_{B19'}$, $(022)_{B19'}$, $\{200\}_{B2}$ и $(200)_{B19'}$. Наблюдение за этими ключевыми линиями на дифрактограммах должно позволить сделать однозначный вывод о дискретности или непрерывности изменений кристаллической решетки, происходящих в процессе превращения, наведенного напряжением. Напомним, что согласно [92], в случае дискретного механизма превращения отдельные рентгеновские линии мартенсита должны появляться в позициях $B19'$ с самого начала превращения, а их рост должен сопровождаться ослаблением линий B2-аустенита и R-фазы (рис. 2.1д), тогда как модель непрерывного превращения подразумевает непрерывное смещение линий аустенита в соответствующие позиции мартенсита (рис. 2.1е).

Следует иметь в виду и еще одно обстоятельство, касающееся возможности различать дискретное и непрерывное изменение решетки при превращениях, а именно возможное присутствие промежуточной R-фазы.

Оно не будет служить препятствием, различие между соответствующими ("генетически" связанными) параметрами решеток B2 и R значительно меньше, чем между ними и параметрами решетки B19'. Как следствие, угловые координаты наиболее сильных рентгеновских линий семейств $\{330-3\bar{3}0\}_R$, $\{600\}_R$ и $\{633-6\bar{3}3-\bar{6}33\}_R$ практически совпадают с координатами соответствующих семейств $\{110\}_{B2}$, $\{200\}_{B2}$ и $\{211\}_{B2}$, при этом они находятся далеко от ключевых индивидуальных линий B19'-мартенсита. При сложении за изменениями особенностей дифрактограммы в ходе растяжения необходимо учитывать смещение рентгеновских дифракционных линий в сторону больших углов 2θ с увеличением растягивающей деформации. Это смещение сопровождает процесс деформации непрерывно, являясь следствием непрерывного увеличения поперечной Пуассоновской деформации при увеличении осевой деформации растяжения (см. [93] для подробного объяснения).

Таким образом, оба обязательных условия для адекватного описания механизма превращения под напряжением были нами выполнены: (1) полученная истинная нанозеренная структура в сплаве Ti-Ni с минимально возможным размером зерна и (2) определены ключевые рентгеновские линии, по которым можно будет однозначно судить о механизме превращения. Это позволило приступить к основному этапу исследования – рентгеноструктурному анализу *in situ* механизмов превращений под напряжением. Для этого исследования был выбран сплав Ti-50,61Ni, который после закалки от 700 °C (30 мин) был подвергнут холодной прокатке с интенсивной истинной деформацией $e=1,7$ и последеформационному отжигу при 300, 325 и 350°C (5 мин), после которого как показано в Главе 1, была получена нанозеренная структура с размером зерна менее 10 нм* [90].

*В ходе этого исследования *in situ* были использованы и другие режимы деформации и отжига, формирующие НСС, НЗС и НСС+НЗС в более широком диапазоне размеров зерен/субзерен. Однако закономерность

Наведенное напряжением превращение изучали в ходе деформации растяжением в пределах $\varepsilon=9\%$ при комнатной температуре с помощью рентгеновской дифрактометрии *in situ* на дифрактометре *PANalytical X'Pert PRO*, оснащенном растягивающим модулем. Для проверки диаграмм растяжения *in situ* параллельно были проведены испытания на растяжение аналогичных образцов с использованием испытательной машины *MTS MiniBionix 858*. Из-за недостаточной пластичности образцов и чрезвычайно малого размера зерна общая деформация растяжения ε_t ограничивалась 5 и 7% для ПДО при температурах 300 и 325 °C соответственно. На рис. 2.5 приведены диаграммы деформации при растяжении, полученные после интенсивной ХП ($e=1,7$) и ПДО при 300 и 325 °C, а также диаграммы, полученные после промежуточной ($e=0,55$) и умеренной ($e=0,3$) ХП с последующим ПДО, в том числе при 350 °C, 5 мин., взятые из [92].

Из рис. 2.5 следует, что диаграммы деформации, полученные непосредственно после интенсивной ХП и после интенсивной ХП+ПДО при 300 °C, близки друг к другу, демонстрируют очень высокие напряжения и отсутствие плато мартенситного превращения. Однако такая форма диаграммы деформации не исключает наличия превращений, наведенных напряжением (см. далее). С увеличением размера зерна и доли НСС плато превращения появляется, становится более выраженным, наклон плато уменьшается, а диаграммы деформации приближаются к диаграммам рекристаллизованной крупнозернистой структуры (рис. 2.5, диаграмма 8).

превращения в таких структурах не имела принципиальных отличий и, чтобы не загромождать диссертацию, описание соответствующих результатов опущено. Для ознакомления с ними можно обратиться к нашей исходной статье [92].

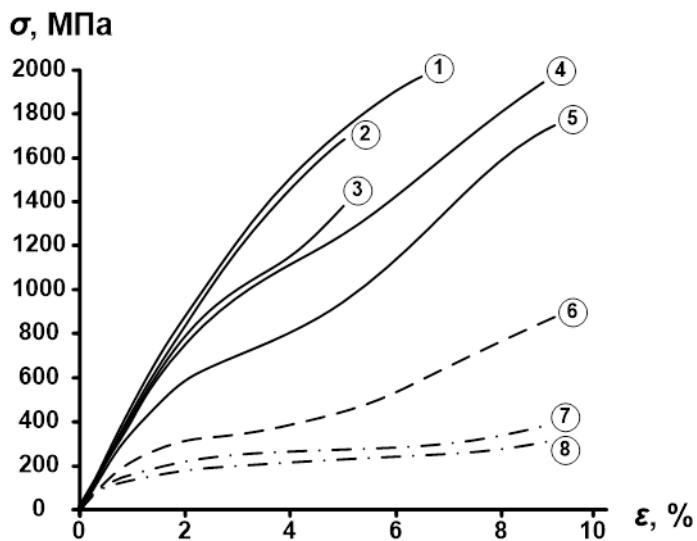


Рисунок 2.5 – Диаграммы деформации СПФ Ti-50,61 %Ni после ТМО: (1) $e=1,7$; (2) $e=1,7 + 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5 мин); (3) $e=1,7 + 325\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5 мин); (4) $e=1,7 + 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5 мин); (5) $e=1,7 + 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ (30 мин); (6) $e=0,55 + 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ (30 мин); (7) $e=0,3 + 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ (30 мин); (8) $e=0,3 + 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (30 мин). Кристаллическая структура: (1) – (5) преимущественная НЗС; (6) смешанная НЗС + НСС; (7) преимущественная НСС; (8) рекристаллизованная ("крупнозернистая") структура. Средний размер зерна (D) или/и субзерна (d) (нм) кристаллической структуры составляет $D=2,3$ для (2), 7,0 для (3), 8,6 для (4), 12,1 для (5), $D/d=15$ для (6), $d=15 - 20$ для (7), и $D=8000$ нм для (8). Диаграммы (1) и (4) – (8) взяты из работы [92] для сравнения [90]

На рис. 2.6 и 2.7 представлены фрагменты рентгеновских дифрактограмм, снятых после термомеханической обработки по режимам ХП ($e=1,7$) + ПДО ($350\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 мин.) (рис. 2.6а), ХП ($e=1,7$) + ПДО ($325\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 мин.) (рис. 2.6б) и ХП ($e=1,7$) + ПДО ($300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 мин.) (рис. 2.6в) и последующей деформации *in situ* при растяжении. Представленные фрагменты каждой дифрактограммы позволяют проследить появление и изменение интенсивности и углового положения характерных рентгеновских дифракционных линий. Для более точного и наглядного представления фрагментов в диапазоне углов $52\text{--}67\text{ }^{\circ}$, полученных в ходе растяжения после

отжига при 300 °C, 5 мин и представляющих наибольший интерес в контексте данной работы, эти фрагменты, полученные для всех четырех образцов, подвергнутых отжигу при 300 °C и растяжению, были просуммированы в каждой точке съемки. Интенсивности в каждой точке делили на соответствующую интенсивность фона, и таким образом полученные фрагменты дифрактограмм перестраивали в представление с горизонтальными линиями фона, как показано на рис. 2.7.

Индицирование профилей рентгеновских линий после всех ТМО до деформации по данным из [92] дает следующие результаты (рис. 2.6а-в и 2.7, см. дифрактограммы для 0% деформации), которые хорошо коррелируют с данными ПЭМ и ПЭМ высокого разрешения, приведенными в Главе 1. Пик при ~42,5° представляет собой триплет, состоящий из компонент $\{110\}_{B_2}$, $(330)_R$ и $(3\bar{3}0)_R$. Пик при ~61° представляет собой дублет, состоящий из совпадающих компонент $\{200\}_{B_2}$ и $\{600\}_R$. Асимметричный пик при ~77,5° представляет собой квадруплет, состоящий из компонент $\{211\}_{B_2}$, $(633)_R$, $(6\bar{3}3)_R$ и $(\bar{6}33)_R$. Этот пик сопровождается со стороны малых углов слабыми рефлексами $(550)_R$ и $(5\bar{5}0)_R$. Отметим, что некоторые особенности профиля после ПДО при 300 °C, 5 мин (рис. 2.6в, 2.7) указывают на наличие некоторого количества стабилизированного B19'-мартенсита: явная асимметрия «подошвы» $\{110\}_{B_2}$ в сторону малых углов в области положений $(110)_{B19'}$ и $(002)_{B19'}$ ($38 - 40^\circ$), слабая линия $(200)_{B19'}$ (~ 58°), асимметрия пика $\{211\}_{B_2}$, проявляющаяся в виде «плеча» со стороны больших углов в области положения $(032)_{B19'}$ (~ 81°).

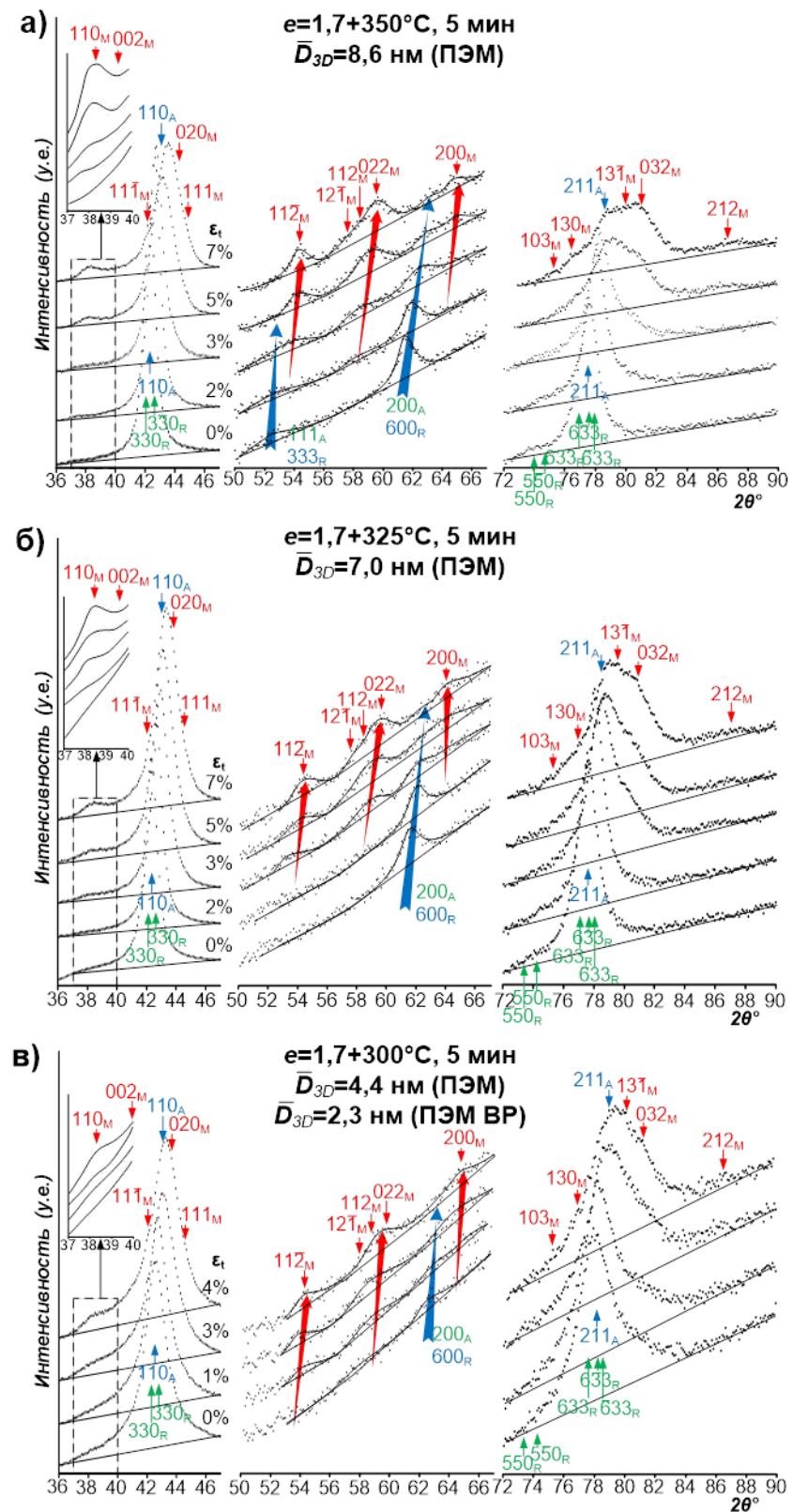


Рисунок 2.6 – Рентгеновские дифрактограммы *in situ* после термомеханической обработки по различным режимам: (а) ХП ($e=1,7$) + ПДО (350°C); (б) ХП ($e=1,7$) + ПДО (325°C); (в) ХП ($e=1,7$) + ПДО (300°C); все ПДО в течение 5 мин [90]

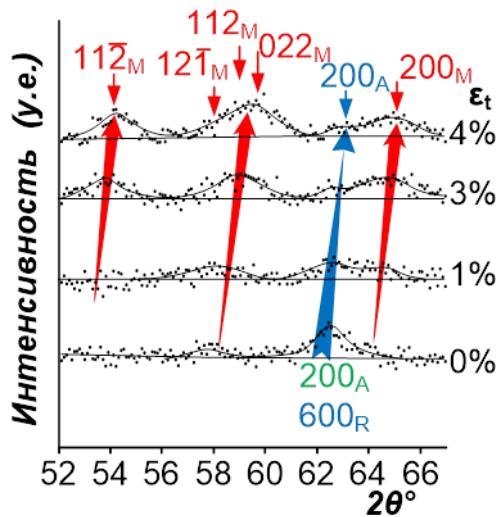


Рисунок 2.7 – Фрагменты суммированных и пересчитанных *in situ* рентгеновских дифрактограмм в интервале $52 - 67 \text{ } 2\theta^\circ$ с горизонтальными фоновыми линиями после ХП ($e=1,7$) + ПДО ($300 \text{ } ^\circ\text{C}$, 5 мин) и деформации растяжения до 4% [90]

В ходе растяжения на дифрактограммах наблюдается одна и та же закономерность изменения дифракционных профилей для всех размеров зерен предельно малого размера 2,3 нм (рис. 2.6а-в, 2.7), что и для более крупных зерен, описанных в работе [92]. Так, появляются отдельные пики $(110)_{B19'}$, $(1\bar{1}2)_{B19'}$ и $(212)_{B19'}$ мартенсита, которые постепенно растут с увеличением деформации. Сильный триплет $(330)_R-\{110\}_{B2}-(3\bar{3}0)_R$ остается визуально неразрешимым, но постепенно расширяется в результате суперпозиции растущих синглетов $(11\bar{1})_{B19'}$, $(020)_{B19'}$ и $(111)_{B19'}$. Дублет $(550)_R-(5\bar{5}0)_R$ ослабевает в результате превращения $R \rightarrow B19'$. Квадруплет $(633)_R-(6\bar{3}3)_R-\{211\}_{B2}-(\bar{6}33)_R$ постепенно замещается растущими синглетами $(130)_{B19'}$, $(13\bar{1})_{B19'}$ и $(032)_{B19'}$, которые в итоге становятся вполне различимыми.

Наиболее убедительное визуальное представление о механизме превращения, наведенного напряжением в предельно мелкозернистом аустените ($\bar{D}=2,3$ нм), дает наблюдение за фрагментом дифрактограммы в окрестности линии $\{200\}_{B2}$ (диапазон $52\text{-}67^\circ$) (рис. 2.7), включающим суммированные профили линий четырех рентгенограмм для каждого режима съемки и приведенным к горизонтальному уровню фону [90]. Рассмотрим эту ситуацию более подробно.

В соответствии с деформацией Бейна для превращения $B2 \rightarrow B19'$ шесть кристаллографических плоскостей семейства $\{100\}_{B2}$ «генетически» связаны с четырьмя плоскостями $(011)_{B19'}$ и двумя плоскостями $(100)_{B19'}$ (рис. В.1.). Это означает, что в результате преобразования решетки $2/3$ компонентов линии $\{200\}_{B2}$ превращаются в компоненты $(022)_{B19'}$, а $1/3$ – в компоненты $(200)_{B19'}$. Если это так, то в случае непрерывного изменения параметров решетки $B2$ в сторону параметров решетки $B19'$ синглет $\{200\}_{B2}/\{600\}_R$ с самого начала растяжения должен расщепляться на дублет, в котором малоугловая компонента в два раза выше, чем высокоугловая, и обе они непрерывно смещаются при растяжении в сторону линий $(022)_{B19'}$ и $(200)_{B19'}$ соответственно, как это схематически показано на рис. 2.8а. Напротив, в случае дискретного изменения параметров решетки с самого начала превращения должны появляться и расти отдельные линии $(022)_{B19'}$ и $(200)_{B19'}$, причем эта эволюция должна сопровождаться ослаблением синглета $\{200\}_{B2}/\{600\}_R$ (рис. 2.8б). На рис. 2.7 отчетливо видно, что в процессе деформации линия $\{200\}_{B2}$ постепенно ослабевает, а линии $(022)_{B19'}$ (перекрытая линией $(112)_{B19'}$ со стороны малых углов) и $(200)_{B19'}$ появляются и постепенно растут, оставаясь явно отделенными от линии $\{200\}_{B2}$ в течение всего процесса превращения. Это свидетельствует о скачкообразном изменении решетки в каждый момент образования $B19'$ -мартенсита, что наглядно и однозначно доказывает дискретный механизм превращения $B2 \rightarrow B19'$ (прямой или через R-фазу). В противном случае, т.е. при

непрерывном механизме превращения, линия $\{200\}_{B_2}$ разделялась бы на два равных по интенсивности синглета, постепенно смещающихся в угловые положения $(022)_{B19'}$ и $(200)_{B19'}$, как показано на рис. 2.8а.

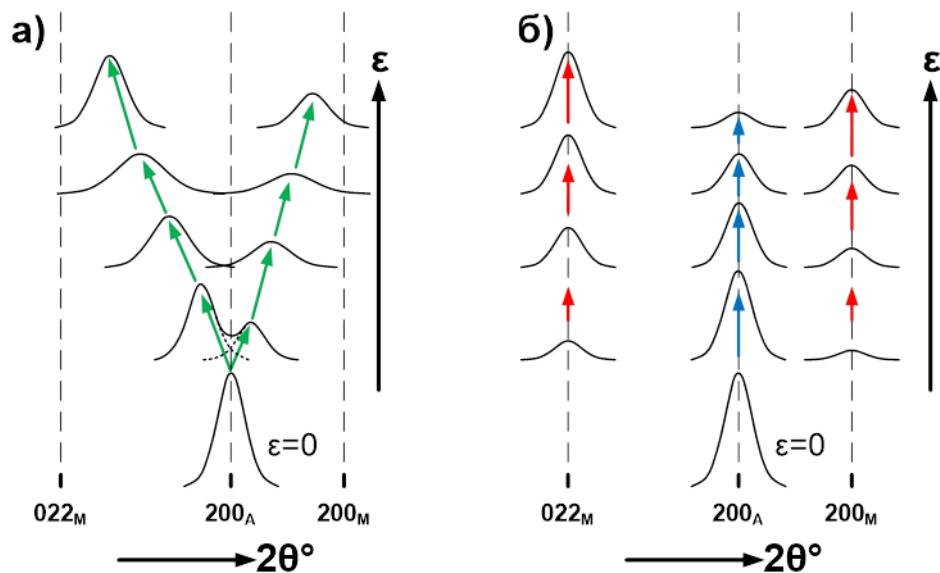


Рисунок 2.8 – Схематическое изображение ожидаемых изменений профилей рентгеновских линий $\{200\}_{B_2}$, $(022)_{B19'}$ и $(200)_{B19'}$ в случаях непрерывного (а) и дискретного (б) изменения решетки в процессе превращения под напряжением [90]

Таким образом, в результате проведенного доказано, что в СПФ системы Ti-Ni мартенситное превращение под напряжением сохраняет свой дискретный механизм во всем интервале размеров зерен вплоть до критически малого размера зерна, при котором оно становится невозможным.

2.3.2 Наблюдение дискретного механизма превращения под напряжением в системе Ti-Zr-Nb

Для проверки дискретности механизма $\beta \rightarrow \alpha''$ превращения под нагрузкой был выбран сплав Ti-18Zr-14Nb, подвергнутый интенсивной холодной деформации прокаткой с $e=3$ и последеформационному отжигу при 500 °C в течение 5 и 15 минут для формирования нанозеренной структуры с размером зерна $16,5 \pm 0,5$ и 41 ± 1 нм соответственно (см. Глава 1, табл. 1.2). Такие состояния сплава выбраны на основании данных [95], чтобы перекрыть диапазон размеров зерен, включающий критический размер зерна, при котором мартенситное превращение уже не идет (29 ± 13 нм, см. Глава 3).

Исследование особенностей проводили методом рентгеновской дифрактометрии *in situ* на дифрактометре *PANalytical X'pert Pro* в $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -излучении с растягивающим модулем. Образцы растягивали постепенно до достижения общей деформации $\varepsilon_t = 1, 2, 3$ и 4% . После каждого шага растяжения нагрузку прекращали и снимали дифрактограмму. После последнего этапа растяжения образец был разгружен и продеформирован методом холодной прокатки с остаточной деформацией 15% для наведения и стабилизации мартенсита напряжений по аналогии со сплавом Ti-Ni (подробнее см. Глава 3). Полученные рентгенограммы представлены на рис. 2.9.

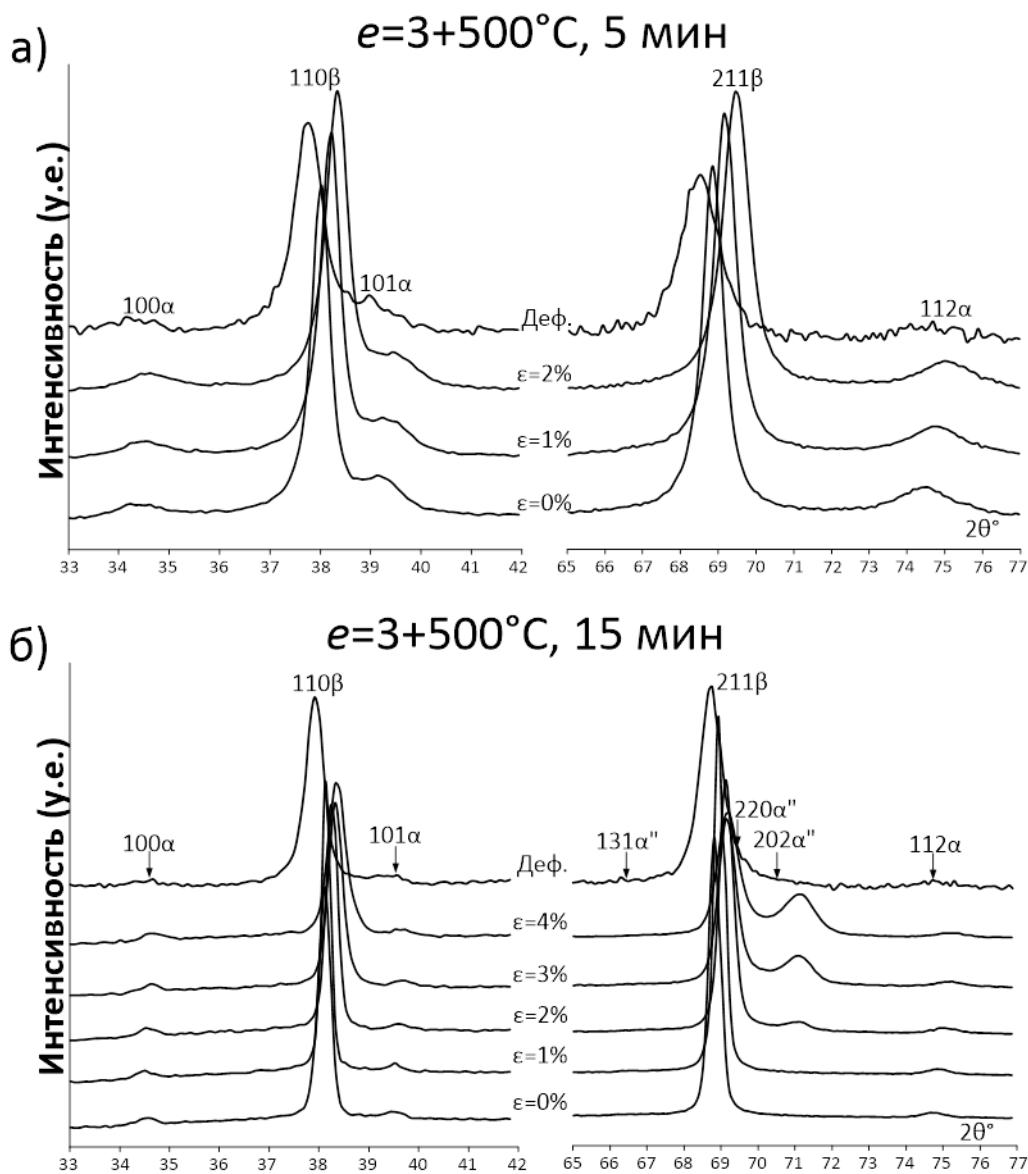


Рисунок 2.9 – Рентгеновские дифрактограммы *in situ*, снятые до и во время деформации растяжением и после стабилизирующей деформации сплава Ti-18Zr-14Nb, подвергнутого ТМО по режимам: (а) ХП ($e=3$)+ПДО ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 мин); (б) ХП ($e=3$)+ПДО ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 15 мин) [95]

При нагружении или дополнительной деформации прокаткой линии α'' -марктенсита 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. Причем линия возникает в стороне от пика 211_{β} β -фазы, а не

плавно отделяется от нее, 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 превращения β -решетки в α'' -решетку под действием напряжения действует во всем диапазоне размеров зерна вплоть до $\bar{D}_{cr}^{3D}=29 \pm 13$ нм, что согласуется с выводами, сделанными для превращения $B2 \rightarrow (R) \rightarrow B19'$ в СПФ Ti-Ni [92,148].

2.4. Выводы по Главе 2

Таким образом, по результатам изучения атомного механизма основных сдвиговых (мартенситных) превращений $B2 \rightarrow B19'$ и $\beta \rightarrow \alpha''$ под напряжением во всем диапазоне размеров зерна высокотемпературной фазы вплоть до минимального достигнутого можно сделать следующие выводы:

1. Рентгенографическое исследование *in situ* кристаллической структуры мартенсита, образовавшегося при охлаждении и наведенного напряжением (стабилизированного небольшой пластической деформацией с остаточной деформацией 5-7%) в сплавах на основе системы Ti-Zr-Nb, в условиях переменной температуры показывают следующую закономерность: параметры решетки мартенсита и максимальная деформация решетки при превращении, рассчитанные 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.

2. Рентгеновская *in situ* дифрактометрия СПФ Ti-50,61Ni во всем диапазоне размеров зерна B2-аустенита вплоть до минимального предельного ($2,3 \pm 0,2$ нм) показала, что моноклинная кристаллическая решетка B19'-мартенсита возникает с самого начала наведенного напряжением превращения, интенсивность рентгеновских линий мартенсита растет пропорционально увеличению растягивающего напряжения, причем этот рост сопровождается соответствующим ослаблением рентгеновских линий B2-аустенита. Этот процесс наглядно прослежен при наблюдении изменений профилей линий в окрестности $\{200\}_{\text{B}2}/\{600\}_{\text{R}}$. Признаков непрерывного превращения решетки не обнаружено. Данные результаты следует рассматривать как однозначное доказательство сохранения дискретного (мартенситного) механизма превращения под напряжением в нанозеренном Ti-Ni СПФ во всем диапазоне размеров зерен, в котором оно реализуется.

3. Дискретный (мартенситный) механизм изменения решетки в ходе превращения под напряжением $\beta \rightarrow \alpha''$ в сплавах системы Ti-Zr-Nb наблюдается во всем диапазоне размеров зерен, в котором оно реализуется (вплоть до 29 ± 13 нм). Это показано ранее для превращения B2 \rightarrow B19' под напряжением в сплаве Ti-Ni.

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

Еще в первой половине XX века [163] было обнаружено понижение температур прямого мартенситного превращения при измельчении зерна аустенита, то есть происходит так называемая стабилизация высокотемпературной фазы. Это явление наблюдается не только в сплавах с памятью формы (например, в сплавах на основе системы Ti-Ni) [69,70], но и в сплавах с обычным нетермоупругим мартенситом (например, в системе Fe-Ni) [152,164,165]. Наиболее разумным объяснением этого эффекта представляется предложенное в [166]. 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 не достаточно 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 его температур. 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 оказывается 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.

Раздел содержит результаты, опубликованные в работах автора [90,95].

3.1. Критический размер зерна для протекания термически активируемого мартенситного превращения

Формированиеnanoструктур в СПФ не всегда приводит к улучшению функциональных свойств, и, более того, чрезмерное измельчение зерен может даже привести к их ухудшению [62,63]. Такое ухудшение свойств формовосстановления объясняется тем, что чрезмерное измельчение зерна исходной фазы может препятствовать реализации мартенситного превращения при охлаждении (МПО) в отсутствие внешнего напряжения [152], и существует критический размер зерна D_{cr} , ниже которого МПО вообще не происходит.

3.1.1. Критический размер зерна для термически активируемого мартенситного превращения в СПФ Ti-Ni

Критический размер зерна для образования мартенсита охлаждения в сплавах на основе Ti-Ni был определен еще в начале 2000-х годов в исследованиях В.Г. Пушина и Т.Вайтца [69,70]. Так, было показано, что при охлаждении в зернах размером меньше $D_{\text{cr}} \approx 50$ нм мартенситное превращение $\text{B}2 \rightarrow \text{B}19'$ не проходит. Это объяснено тем, что чем меньше размер зерна $\text{B}2$ -аустенита, тем большую долю его объема занимают поля напряжений и искажения решетки от границ зерен, оставляя все меньше места для зарождения и роста кристалла $\text{B}19'$ -мартенсита. Интересно, что D_{cr} для превращения $\text{B}2 \rightarrow \text{R}$, сопровождаемого гораздо меньшим искажением решетки, чем $\text{B}2 \rightarrow \text{B}19'$, составляет ≈ 15 нм.

3.1.2. Критический размер зерна для термически активируемого мартенситного превращения в СПФ Ti-Zr-Nb

Известно, что значения D_{cr} для различных систем сплавов варьируются для нетермоупругого мартенситного превращения при охлаждении от ~ 100 нм ($\gamma \rightarrow \alpha$ в системах Fe-Ni, Fe-Ni-B [153,154]) до ~ 16 нм ($\text{B}2 \rightarrow \text{B}19$ и $\text{B}2 \rightarrow \text{B}19'$ в системах Ti-Ni-Cu [153] и Ti-Ni [69,70], соответственно). Поэтому определение критического размера зерна для термически активируемого $\beta \rightarrow \alpha''$ мартенситного превращения при охлаждении в сплавах системы Ti-Zr-Nb представляет интерес.

Для этого был выбран сплав Ti-18Zr-14Nb, который после горячего изостатического прессования в атмосфере аргона (900°C , 100 МПа, 2 ч) и последующей горячей деформации методом радиально-сдвиговой прокатки с уменьшением поперечного сечения на 50% при 900°C [147] был подвергнут

интенсивной холодной деформации прокаткой со степенью деформации $e=3$ и последующим ПДО в диапазоне температур 500 и 525 °С в течение 5 и 15 мин. Как было показано в Главе 2, проведение такой термомеханической обработки формирует набор размеров зерен от нанометрового до субмикронного (Глава 1, табл. 1.2).

Чтобы проверить, может ли в этих состояниях происходить $\beta \rightarrow \alpha''$ превращение при охлаждении, были проведены рентгеновские съемки *in situ* при температурах до -180 °С. Для этого были сняты рентгеновские дифрактограммы при +25 °С и -180 °С (рис. 3.1). Видно, что глубокое охлаждение не привело к появлению рентгеновских линий α'' -мартенсита на дифрактограммах нанозеренных состояний (рис. 3.1а,б). Напротив, слабые рентгеновские линии α'' -мартенсита появились после ПДО при более высокой температуре в случае ХП ($e=3$)+ПДО (525 °С, 5 мин) (рис. 3.1в), когда наведенное охлаждением превращение вяло развивалось в динамически рекристаллизованных субмикронных зернах. Таким образом, по данным ПЭМ (см. Глава 1) и рентгеноструктурных *in situ* исследований мартенситное превращение при охлаждении происходит при среднем размере зерна β -фазы 450 нм и не происходит, когда он соответствует 41 нм. Поэтому можно сделать заключение о существовании критического размера D_{cr} зерна аустенита, ниже которого невозможно протекание $\beta \rightarrow \alpha''$ мартенситного превращения при охлаждении для сплавов системы Ti-Zr-Nb. Грубая оценка критического размера зерна для мартенситного превращения при охлаждении в СПФ Ti-18Zr-14Nb составляет $D_{cr} \approx 250$ нм.

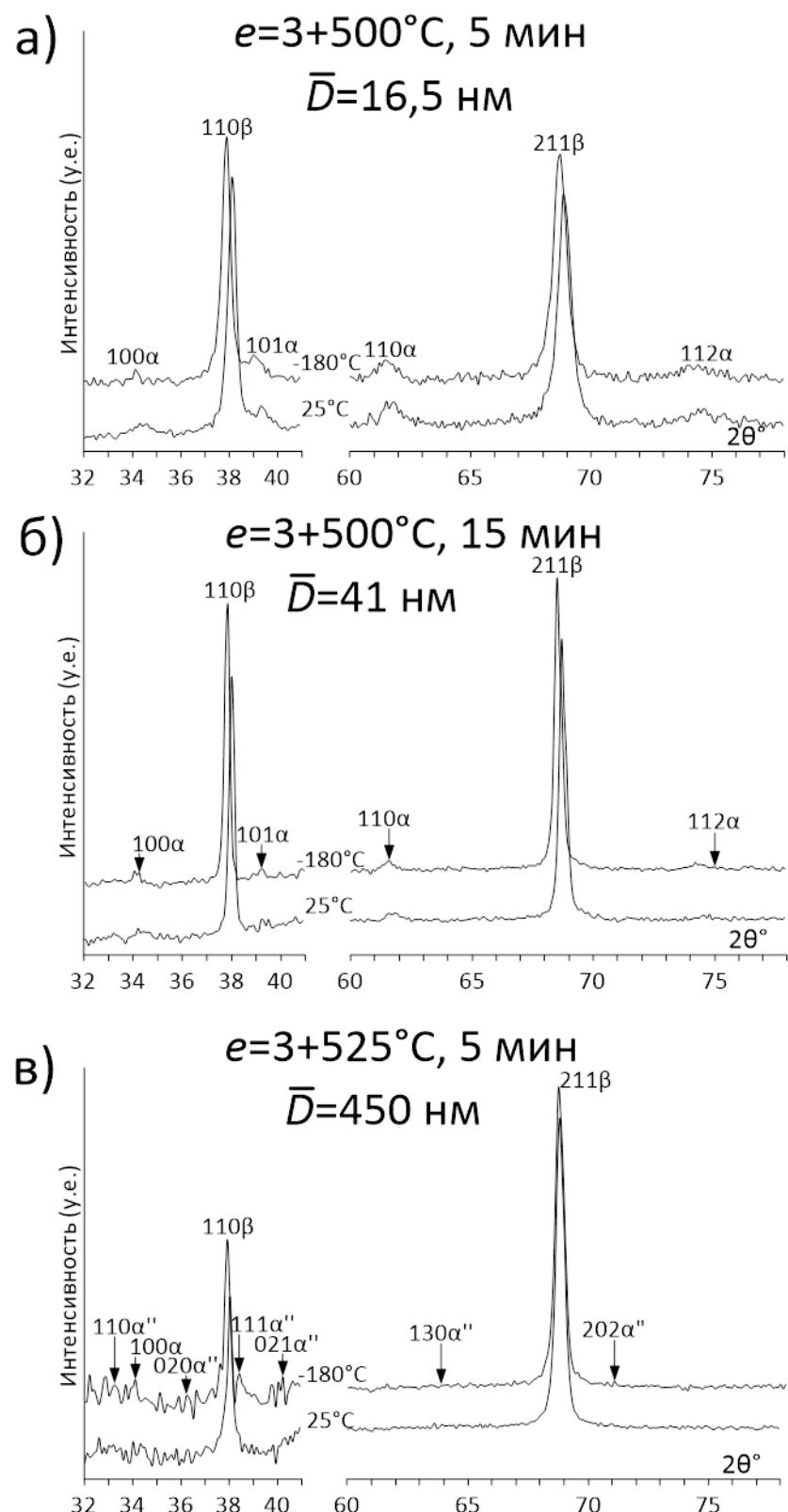


Рисунок 3.1 – Рентгеновские дифрактограммы сплава Ti-18Zr-14Nb, снятые при комнатной температуре и при -180°C после различных режимов ТМО:
(a) $e=3+500^{\circ}\text{C}, 5 \text{ мин}$; (б) $e=3+500^{\circ}\text{C}, 15 \text{ мин}$; (в) $e=3+525^{\circ}\text{C}, 5 \text{ мин}$ [95]

3.2. Критический размер зерна для протекания мартенситного превращения под напряжением

Следует подчеркнуть, что знание D_{cr} для мартенситного превращения, вызванного охлаждением, непригодно для оценки способности СПФ к восстановлению формы в ходе реализации эффектов памяти формы или сверхупругости. Так, например, в сверхупругих СПФ Ti-Zr-Nb с низкими температурами M_h мартенситное превращение при охлаждении – очень вялый процесс, в то время как мартенситное превращение, вызванное напряжением, развивается очень интенсивно [43,80]. Это означает, что для оценки критического размера зерна для восстановления формы следует использовать не D_{cr} для мартенситного превращения при охлаждении, а D_{cr} для мартенситного превращения под напряжением. Определение D_{cr} для превращения под напряжением в СПФ представляет собой весьма сложную методическую задачу, которая до сих пор даже не ставилась. В настоящей же работе такая задача была поставлена и, как следует из описания в последующих разделах, решена.

3.2.1. Критический размер зерна для протекания мартенситного превращения под напряжением в СПФ Ti-Ni

Перед изложением постановки задач и результатов этих исследований надо сделать важное замечание, которое устраняет некоторую неопределенность в описании последовательности превращений под напряжением. Обратим внимание на то, что превращение $B2 \rightarrow R$ до образования $B19'$ -мартенсита является неизбежной частью последовательности вызванных охлаждением превращений в нанокристаллическом никелиде титана [66,92,94,100]. Дело в том, что

ориентированные поля микродеформаций от частиц фазы Ti_3Ni_4 и дефектов решетки аустенита различного происхождения (отдельные дислокации, дислокационные субграницы, границы зерен) служат источниками для $B2 \rightarrow R$ -превращения [4,11]. Так, наличие выделений фазы Ti_3Ni_4 в отожженных после интенсивной холодной деформации нанокристаллических обогащенных никелем СПФ Ti-Ni перед $B2 \rightarrow R$ превращением было подтверждено исследованиями методами ПЭМ [167] и рентгеновской дифрактометрии [168]. Что касается дефектов решетки аустенита, то промежуточное образование R-фазы всегда наблюдалось в нестареющем эквиатомном сплаве Ti-Ni с нанозеренной, наносубзеренной или полигонизированной дислокационной субструктурой [62,66,100]. Следовательно, когда мы имеем дело с $B2$ -аустенитом, нанокристаллическая структура которого образовалась в результате последеформационного отжига после умеренной или интенсивной деформации, фазовый состав сплава при комнатной температуре представляет собой смесь $B2$ - и R -фаз. Поэтому при деформации растяжением $B19'$ -мартенсит может образовываться из $B2$ -аустенита непосредственно или через промежуточную R -фазу.

Теперь перейдем к поиску ответа на вопросы: (1) существует ли критический размер зерна для мартенситного превращения под напряжением в СПФ Ti-Ni, и (2) если такой критический размер существует, то как его оценить? Для этого обратим внимание на рис. 2.6в и 2.7 и убедимся, что в случае наименьшего размера зерна, полученного в результате послеформационного отжига при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 мин. и составляющего $2,3 \pm 0,2$ нм, пик $\{200\}_{B2}$ исчезает не полностью (рис. 2.6в, 2.7). Это означает, что наведенное напряжением при растяжении на 4% превращение в данной нанозеренной структуре реализуется не полностью, что указывает на существование определенного критического размера зерна для мартенситного превращения, наведенного напряжением, аналогично мартенситному превращению, вызванному охлаждением. Первый

критический размер зерна D_{cr} может быть оценен по гистограмме распределения размеров зерен, полученной при ПЭМ анализе высокого разрешения, и доле превращенного аустенита, полученной при исследовании методом рентгенографического *in situ* анализа. Для этого долю превращенного аустенита, определенную по уменьшению интенсивности линии $\{200\}_{\text{B}2}$ на дифрактограмме, необходимо сравнить с гистограммой объемных долей (от наибольшего к наименьшему зерну), занимаемых зернами каждой i -й группы, при этом объем, занимаемый зернами i -й группы, определяется как $V_i = N_i D_i^3 / \sum_{i=1}^k N_i D_i^3$ [142]. Нижнюю границу соответствующего диапазона размеров зерен на гистограмме можно рассматривать как критический размер зерна D_{cr} .

Долю превращенного B2-аустенита (+R-фаза) определяли по уменьшению интенсивности линии $\{200\}_{\text{B}2}$ в ходе деформации растяжением до 4%. Низкая начальная интенсивность линии $\{200\}_{\text{B}2}$ (рис. 2.6в, 2.7) позволяет довольно грубо оценить долю превращенного B2-аустенита, тем более что со стороны больших углов она частично перекрывается усиливающейся линией $(200)_{\text{B}19'}$. Такая ситуация вынуждает сознательно выбирать слишком широкий доверительный интервал, охватывающий все возможные значения превращенной доли B2-аустенита. Для этого использовали два варианта расчета превращенной доли B2-аустенита: «снизу» и «сверху». В первом варианте не учитывается перекрытие линии $\{200\}_{\text{B}2}$ с линией $(200)_{\text{B}19'}$, вся соответствующая интенсивность приписывается сохранившейся линии $\{200\}_{\text{B}2}$ и тем самым явно завышается ее величина. Поскольку интенсивность дифракционного максимума не может быть определена точно из-за большого разброса числа импульсов в каждой точке съемки, интегральная интенсивность определялась как сумма нормированных на интенсивность фона отклонений интенсивностей от средней фоновой линии в каждой точке съемки в диапазоне $\pm 1^\circ$ от углового положения предполагаемого максимума. В результате было получено

следующее соотношение интенсивностей линии $\{200\}_{B2}$ до и после 4%-ной деформации: $(I_{\varepsilon=0} - I_{\varepsilon=4\%}) / I_{\varepsilon=0} = 0,51$, что представляет собой нижний возможный предел для образующейся доли B19'. Во втором варианте учитывается перекрытие линии $\{200\}_{B2}$ с линией $(200)_{B19'}$. Для этого часть профиля линии $(200)_{B19'}$, лежащая справа от ее видимого максимума, была зеркально отражена симметрично влево от максимума, и значения ее интенсивности в каждой точке выбранного диапазона $\pm 1^\circ$ вычитали из значений общей интенсивности линии в этой точке, а затем результаты вычитания суммировали и делили на исходную интенсивность линии $\{200\}_{B2}$. В этом варианте не учитывается вклад «хвоста» линии $\{200\}_{B2}$ в интенсивность линии $(200)_{B19'}$ и, следовательно, недооценивается количество сохранившегося аустенита. В данном случае измеренное отношение интенсивностей составило $(I_{\varepsilon=0} - I_{\varepsilon=4\%}) / I_{\varepsilon} = 0.89$, что представляет собой верхнюю границу для сформированной доли B19'. Таким образом, средняя превращенная доля B2-аустенита оценивается как $0,70 \pm 0,19$. В результате, хотя низкая начальная интенсивность линии $\{200\}_{B2}$ после ПДО при 300°C не позволяет с высокой точностью определить превращенную долю аустенита, ее значение $70 \pm 20\%$, тем не менее, представляется обоснованным (см. рис. 2.7). Расчет соответствующего критического размера зерна на основе этой превращенной доли и сравнения гистограммы размеров зерен с гистограммой объемных долей, занимаемых зернами i -ых размеров (рис. 3.2), дает $\bar{D}_{cr}^{3D} = 4,5^{+0,8}_{-1,8}$ нм. Отметим, что это не абсолютный критический размер, поскольку он справедлив только для конкретных условий деформации при растяжении при комнатной температуре до максимального напряжения 1500 МПа (рис. 2.5).

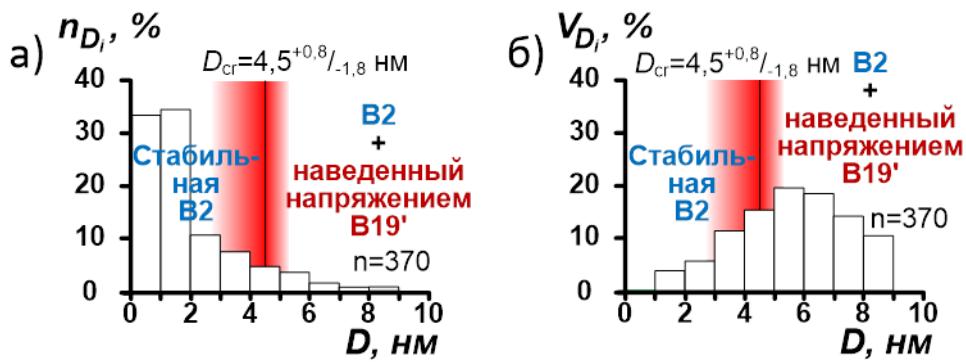


Рисунок 3.2 – Гистограммы распределения размеров зерен (а) и распределения объемных долей зерен (б) после ХП ($e=1,7$) и ПДО ($300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 мин) с визуальным обозначением D_{cr} [90]

Поскольку ограниченная пластичность холоднодеформированного и отожженного при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ сплава не позволяла достичь деформации растяжением выше 4%, было решено применить более мягкую схему деформации – плоскую прокатку, чтобы проверить, приведет ли увеличение деформации свыше 4% к образованию дополнительных порций мартенсита. Этот прием был также использован в работе [80] для стабилизации наведенного напряжением мартенсита при $T_{\text{комн.}}$, если температура A_k закаленного СПФ была ниже $T_{\text{комн.}}$ (см. также раздел 2.2).

Рентгеновская дифрактограмма дополнительно деформированного прокаткой сплава с остаточной деформацией 7% после ПДО при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5 мин) представлена на рис. 3.3а сравнивается в более крупном масштабе с дифрактограммой после деформации 4% растяжением на рис. 3.3б,в. Сравнение форм рентгеновских дифракционных профилей, снятых после деформации растяжением на 4% и после дополнительной холодной прокатки с пластической деформацией 7% в угловом диапазоне, охватывающем положения линий $(110)_{B19'}$, $(002)_{B19'}$, $(11\bar{1})_{B19'}$, $\{110\}_{B2}$, $(020)_{B19'}$ и $(111)_{B19'}$, показывает их практически полное совпадение друг с другом (рис. 3.3б). Аналогичное совпадение профилей наблюдается в угловом диапазоне,

охватывающем положения линий $(031)_{B19'}$, $(103)_{B19'}$, $(130)_{B19'}$, $\{211\}_{B2}$, $(13\bar{1})_{B19'}$ и $(032)_{B19'}$ (рис. 7в). Отметим, что угловые координаты пиков первого и второго мультиплетов, $42,75^\circ$ и $78,3^\circ$ соответственно, точно соответствуют решетке B2-аустенита с учетом пуассоновской деформации сжатия с тем же параметром решетки $0,2991 \pm 0,0005$ нм и $0,2992 \pm 0,0005$ нм соответственно, т.е. сохранившемуся аустениту.

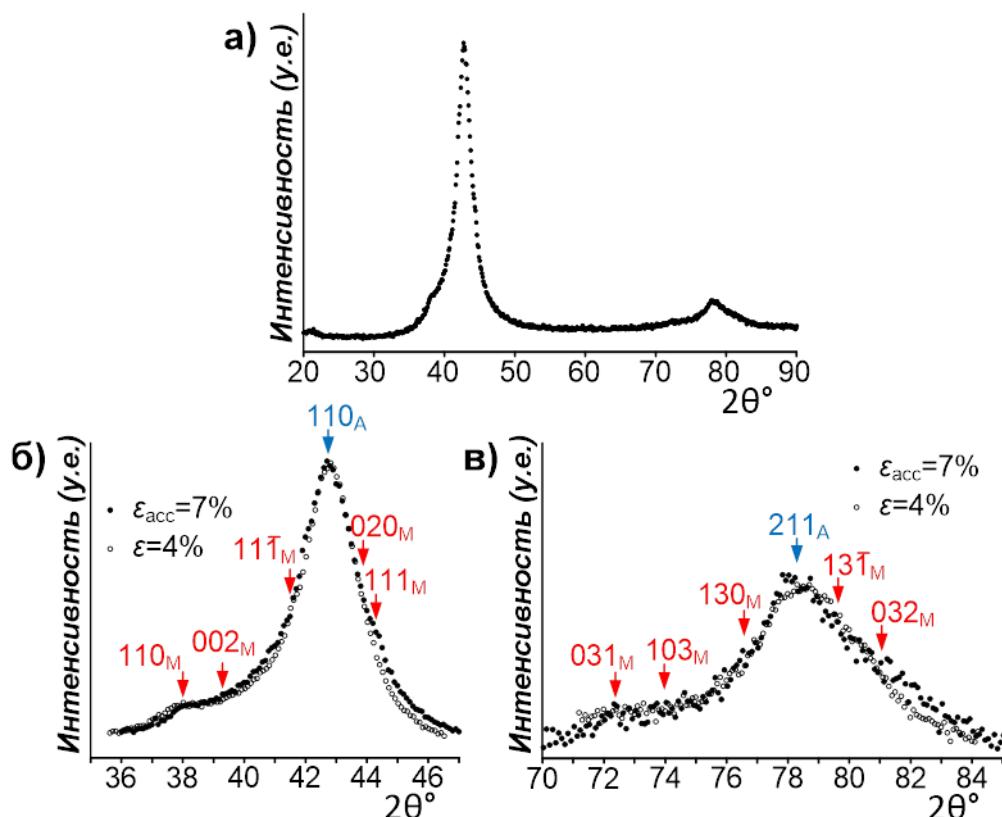


Рисунок 3.3 – Сравнение рентгеновских дифрактограмм растянутого (4%) и холоднокатаного (7%) образцов после ПДО при $300\text{ }^\circ\text{C}$ (5 мин): (а) рентгеновская дифрактограмма холоднокатаного (7%) образца; сравнение профилей мультиплетов в окрестностях линий $\{110\}_{B2}$ (б) и $\{211\}_{B2}$ (в); растяжение (пустые кружки) и холодная прокатка (черные кружки) [90]

Из результатов проведенного эксперимента следует, что потенциал образования $B19'$ -мартенсита под напряжением исчерпывается при

деформации растяжением примерно на 4% деформации, и при дальнейшей упругой, а затем пластической деформации B19'-мартенсит уже не образуется. Таким образом, определенный нами D_{cr} , равный 4,5 нм, является абсолютным критическим размером зерна для образования B19'-мартенсита под напряжением при комнатной температуре.

Полученное доказательство существования критического размера зерна для протекания B2→B19' мартенситного превращения под нагрузкой в сплавах системы Ti-Ni и, в особенности, определение его размера позволяет объединить наблюдаемые аномалии, заключающиеся в резком падении максимальной полностью обратимой деформации $\varepsilon_{r,1}^{\max}$ и максимального реактивного напряжения σ_r^{\max} при измельчении зерна [62] (см. рис. 1.15в, Глава 1). 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.

3.2.2. Критический размер зерна для мартенситного превращения под напряжением в СПФ Ti-Zr-Nb

Исследования протекания мартенситного превращения под нагрузкой в СПФ на основе Ti-Nb уже проводили с помощью рентгенографического *in situ* исследования [169,170] и синхротронной рентгенографии [171–173] как в условиях нагружения, так и в условиях разгрузки. В этих работах наблюдалась типичные линии рентгеновской дифракции β - и α'' -фаз при нагружении и разгрузке, были показаны обратимые превращения между β - и α'' -фазами, вызванные напряжением и при разгрузке, и охарактеризованы изменения параметров решетки β - и α'' -фаз. Кроме того, были изучены

эволюция текстуры и деформация решетки в бинарном сплаве Ti-24Nb, содержащем только орторомбическую α'' -фазу при комнатной температуре [169]. Однако все эти исследования ограничивались крупнозернистыми сплавами, то есть попыток определить критический размер зерна для протекания $\beta \rightarrow \alpha''$ превращения под нагрузкой не было.

Для поиска критического размера зерна для образования мартенсита под нагрузкой был выбран СПФ Ti-18Zr-14Nb, термомеханически обработанный по схеме «интенсивная ХП и ПДО» для формирования набора размеров зерен от наноразмерного до субмикронного (см. таблицу 1.2, Глава 1).

Рентгеновский дифракционный анализ проводили при комнатной температуре на дифрактометре *PANalytical X'pert Pro* в $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -излучении в диапазоне $30\text{-}90~2\theta^\circ$. Мартенситное превращение, вызванное напряжением, изучали *in situ* при комнатной температуре с использованием такого же растягивающего модуля, как и в [93]: образцы растягивали постепенно до достижения общей деформации $\varepsilon_t=1, 2, 3, 4, 5$ и 6% . После каждого шага растяжения снимали дифрактограмму при достигнутой нагрузке. После последней съемки под нагрузкой образец разгрузили и в этом состоянии записали рентгенограмму. Для калибровки диаграмм растяжения *in situ* были проведены испытания на растяжение тех же образцов с использованием системы *MTS MiniBionix 858*, как описано в Главе 2 [92]. Для изучения превращения под напряжением при деформациях, превышающих достигнутую при разрушении образца во время экспериментов с растяжением *in situ*, была проведена механическая стабилизация мартенсита путем прокатки с обжатием 15%, аналогично проделанному на сплаве Ti-Ni.

На рис. 3.4 представлены рентгеновские дифрактограммы *in situ*, снятые при деформации растяжением до максимального значения 6% и после последующей разгрузки, а также после стабилизирующей мартенсит пластической деформации. Из рис. 3.4 видно, что после ПДО по всем трем

режимам основной фазовой составляющей является β -фаза, но присутствует также α -фаза, количество которой мало изменяется при последующих растяжении и разгрузке. Присутствие α -фазы сильно усложняет процедуру определения среднего размера зерна β -фазы и уменьшает его точность.

При растяжении сплава в нанозеренных состояниях после ПДО при 500 °C (5 и 15 мин) изначально сильно уширенные рентгеновские линии β - и α -фаз смещаются в сторону больших углов 2θ . После ПДО при 500 °C, 5 мин ($\bar{D}=16,5$ нм) рентгеновские линии α'' -мартенсита не появляются до деформации 2% (рис. 3.4в). Превышение этого значения деформации при растяжении приводит к разрушению образца. В нанозеренном сплаве с более крупным зерном ($\bar{D}=41$ нм), образовавшемся в результате ПДО при 500 °C (15 мин), наведенный напряжением мартенсит образуется, что видно по появлению и увеличению интенсивности рентгеновских линий $(202)_{\alpha''}$ (рис. 3.4г).

Сплав с субмикронным ($\bar{D}=450$ нм) размером зерна β -фазы после ПДО при 525 °C (5 мин) демонстрирует наиболее выраженное мартенситное превращение под напряжением по сравнению со сплавом, подвергнутым другим режимам термомеханической обработки (рис. 3.4г). Слабые рентгеновские линии $(111)_{\alpha''}$ и $(202)_{\alpha''}$ появляются после 1% деформации. При дальнейшем нагружении их интенсивность значительно возрастает одновременно с соответствующим уменьшением интенсивности рентгеновских линий $\{110\}_{\beta}$ и $\{211\}_{\beta}$. После деформации 4% интенсивность линий α'' -фазы превышает интенсивность линий β -фазы, что свидетельствует о формировании преимущественно мартенситной структуры. Дальнейшее увеличение растягивающей деформации приводит к появлению дополнительных рентгеновских линий $(002)_{\alpha''}$ и $(132)_{\alpha''}$ (рис. 3.4г). После разгрузки остается небольшое количество α'' -мартенсита, который частично стабилизирован в результате пластической деформации [80,141,142].

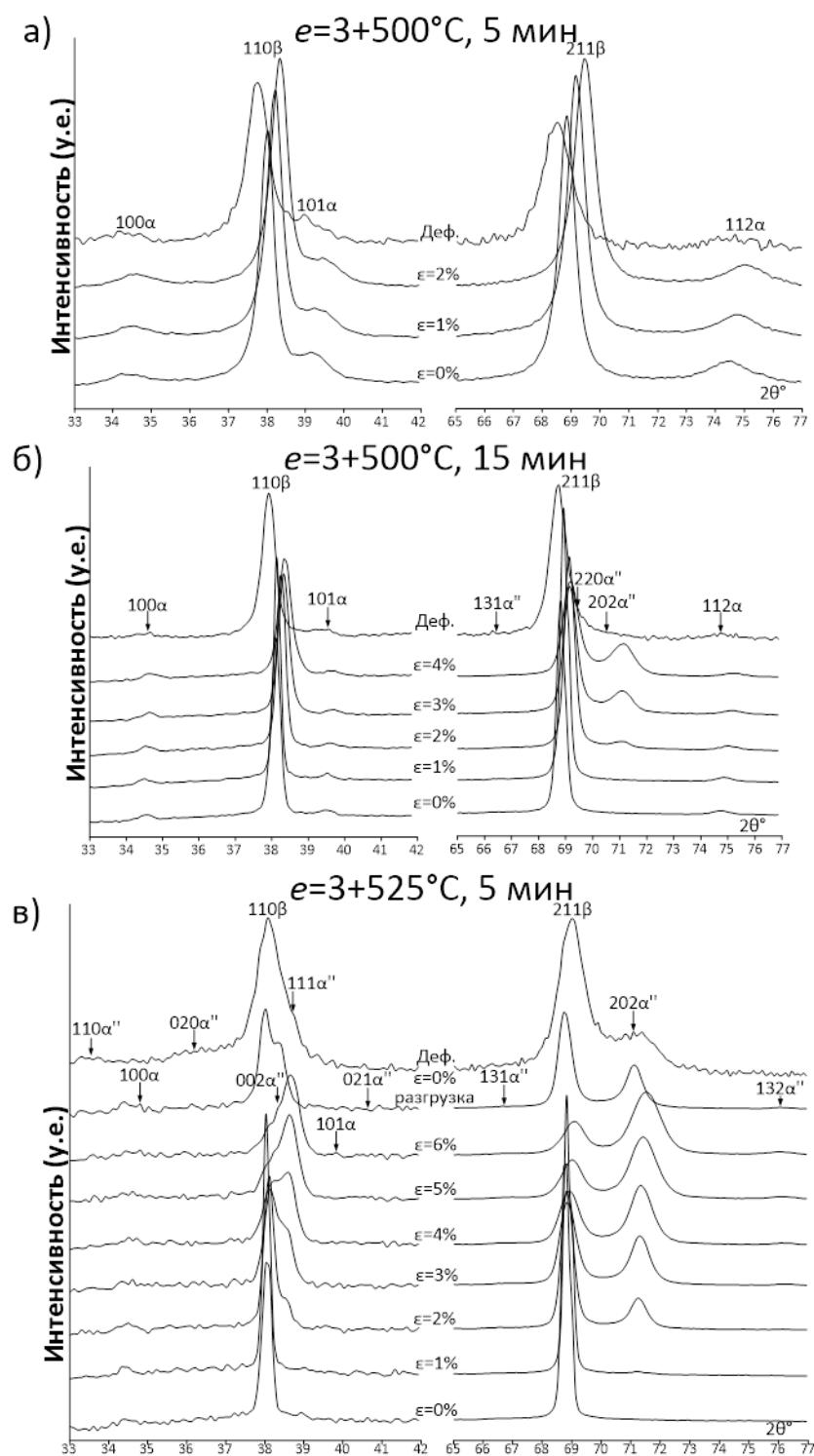


Рисунок 3.4 – Рентгеновские дифрактограммы *in situ*, снятые до и во время деформации растяжением и после стабилизирующей деформации сплава Ti-18Zr-14Nb, подвергнутого различным режимам ТМО: (а) ХП ($e=3$)+ПДО (500°C , 5 мин); (б) ХП ($e=3$)+ПДО (500°C , 15 мин); (в) ХП ($e=3$)+ПДО (525°C , 5 мин). Рис. (а) и (б) взяты для наглядного сравнения из рис. 2.9 [95]

Поскольку образцы со средним размером зерна $\bar{D}^{3D}=16,5$ нм не демонстрировали образования α'' -мартенсита под действием напряжения, но разрушались уже при деформации растяжением $\sim 2\%$, было невозможно в условиях растяжения проверить, происходит ли мартенситное превращение под напряжением, в таком экстремально нанозеренном материале. Для решения этой проблемы, как сказано выше, была применена стабилизация мартенсита небольшой пластической деформацией по более мягкой схеме прокатки, предложенная в [80,148]. Обоснование этого подхода заключается в том, что любое количество мартенсита, вызванного напряжением, может быть стабилизировано пластической деформацией независимо от применяемого режима деформации (растяжение или сжатие) [141,142].

Дополнительная небольшая пластическая деформация, стабилизирующая мартенсит (обжатие на 15%), приводит к некоторому уширению рентгеновских линий β -фазы во всех случаях. В наименее упрочненном состоянии после ХП ($e=3$)+ПДО (525 °C) в результате стабилизирующей деформации образуется значительное количество α'' -мартенсита (рис. 3.4в). Слабые рентгеновские линии α'' -мартенсита наблюдаются после ХП ($e=3$)+ПДО (500 °C, 15 мин) в результате стабилизирующей мартенсит деформации (рис. 3.4б). Сплав же с наиболее мелкой нанозеренной структурой β - и α -фаз после ХП ($e=3$)+ПДО (500 °C, 5 мин) не изменяет свой фазовый состав ($\beta+\alpha$): как при охлаждении, так и при стабилизирующей мартенсит деформации α'' -мартенсит отсутствует (рис. 3.4а).

Анализ результатов рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии СПФ Ti-18Zr-14Nb, приведенных в табл. 3.1, позволяет сделать определенный вывод о критических условиях для мартенситного $\beta \rightarrow \alpha''$ превращения под напряжением в исследуемом сплаве. Из табл. 3.1 следует, что можно оценить, хотя и с невысокой точностью, критический размер зерна для мартенситного превращения под напряжением в сплаве Ti-18Zr-

14Nb. Однако, поскольку мартенситное превращение происходит в матрице β -фазы, а исследуемый сплав находится в двухфазном ($\beta+\alpha$) состоянии после ХП ($e=3$)+ПДО (500°C), следует учесть возможный эффект присутствия α -фазы. В общем случае могут существовать два основных последствия такого эффекта: (1) α -фаза занимает некоторый объем сплава и тем самым препятствует его превращению; или (2) зерна α -фазы препятствуют росту кристаллов α'' -фазы, задерживая движение границ $\beta|\alpha''$ («зернограничный эффект»). В нашем случае наблюдаются оба последствия. Поскольку зерна α -фазы сопоставимы по размеру с зернами β -фазы, они оба видны на светлопольных ПЭМ изображениях, и, следовательно, измеренные межграницевые расстояния D^{2D} (длины хорд) учитывают весь доступный объем для роста кристалла α'' -фазы (см. рис. 1.22 в Главе 1). Таким образом, измеренный критический средний размер зерна \bar{D}_{cr}^{3D} не должен еще больше уменьшаться из-за образования зерен α -фазы.

Таблица 3.1 – Фазовый состав СПФ Ti-18Zr-14Nb после различных режимов термомеханической обработки при нагружении или деформации [95]

| Термомеханическая обработка | Средний размер зерна, нм | Фазовый состав в зависимости от условий наблюдений и фазовые превращения |
|---|--------------------------|--|
| ХП($e=3$)+ 525°C (5 мин) | 450 ± 18 | $25^{\circ}\text{C}: \beta + \alpha + \alpha''$ (мало) (α'' выделившийся при охлаждении в результате закалки после ПДО) $\varepsilon=15\%: \beta + \alpha + \alpha''$ (много) (α'' образовавшийся при охлаждении в результате закалки после ПДО + наведенный напряжением) |
| ХП($e=3$)+ 500°C (15 мин) | 41 ± 1 | $25^{\circ}\text{C}: \beta + \alpha$ $\varepsilon=15\%: \beta + \alpha + \alpha''$ (α'' наведенный напряжением) |
| ХП($e=3$)+ 500°C (5 мин) | $16,5 \pm 0,5$ | $25^{\circ}\text{C}: \beta + \alpha$ $\varepsilon=15\%: \beta + \alpha$ |

Влияние занимаемого α -фазой объема может быть оценено путем измерения объемной доли α -фазы следующим образом. Применение метода Ритвельда к данным рентгеноструктурного анализа позволяет получить объемную долю α -фазы 37% для ХП ($e=3$)+ПДО (500 °C, 5 мин) и 16% для ХП ($e=3$)+ПДО (500 °C, 15 мин). Исходя из того, что размер зерен α -фазы сопоставим, но в целом меньше, чем размер зерен β -фазы, при расчете \bar{D}_{cr}^{3D} β -фазы существуют два очевидных ограничивающих условия: (1) нижний предел (недооценка размера) и (2) верхний предел (переоценка размера). В случае (1) зерна α -фазы имеют такие же распределение размеров и средний размер зерен, как и зерна β -фазы, а в случае (2) все зерна α -фазы меньше, чем самое маленькое зерно β -фазы (см. рис. 3.5). В первом случае количество зерен β -фазы в каждом диапазоне размеров гистограммы уменьшается на 37 или 16% соответственно для ПДО 5 или 15 мин. (см. рис. 3.5а,в), но распределение размеров и средний размер зерна \bar{D}^{3D} β -фазы совпадают с теми, которые были рассчитаны по результатам электронной микроскопии для этих обработок: соответственно 16,5 и 41 нм. Во втором случае, когда все зерна α -фазы меньше самых мелких зерен β -фазы, самые мелкие зерна необходимо удалить из гистограмм для расчета размера зерен β -фазы (см. рис. 3.5б,г). Для этого необходимо вычесть объем, занимаемый α -фазой (37 или 16%, соответственно), из объема, занимаемого всеми зернами, входящими в гистограмму, как описано в [148] и показано на рис. 3.5б,г. После удаления зерен, соответствующих α -фазе, расчеты на основе оставшегося распределения зерен β -фазы по размерам дают средний размер зерна β -фазы $\bar{D}^{3D} = 29,5$ нм для состояния ХП ($e=3$)+ПДО (500 °C, 5 мин) и 56 нм для состояния ХП ($e=3$)+ПДО (500 °C, 15 мин) (см. рис. 3.5б,г). Следовательно, средние значения \bar{D}^{3D} β -фазы между двумя предельными оценками погрешности (нижняя граница и верхняя граница) составляют $\bar{D}^{3D}=23\pm6,5$ нм для состояния ХП ($e=3$)+ПДО (500 °C, 5 мин) и $\bar{D}^{3D}=48,5\pm7,5$ нм для состояния ХП ($e=3$)+ПДО (500 °C, 15 мин).

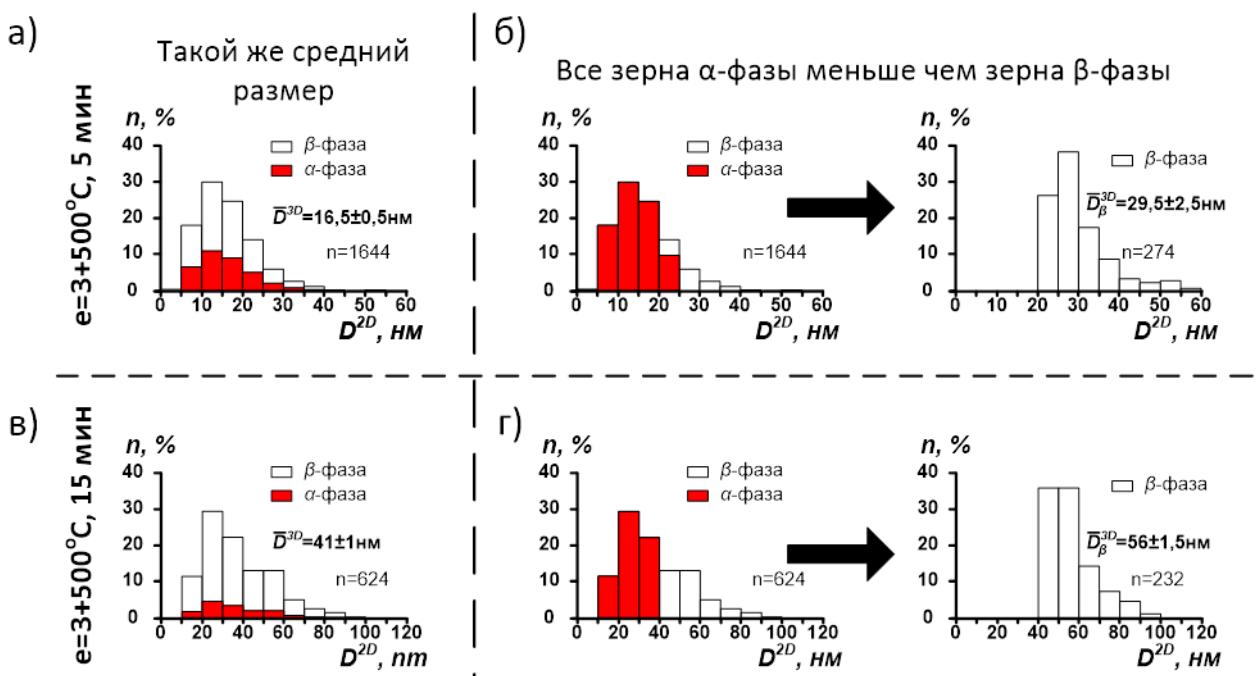


Рисунок 3.5 – Формирование гистограмм размеров зерен путем удаления вклада α -фазы (красные прямоугольники) в межграничные расстояния (длины хорд) и определение среднего размера зерна β -фазы в сплаве Ti-18Zr-14Nb после: (а, б) ХП ($e=3$)+ПДО (500°C , 5 мин) и (в, г) ХП ($e=3$)+ПДО (500°C , 15 мин) при 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 [95]

Таким образом, из табл. 3.1 следует, что в сплаве Ti-18Zr-14Nb действительно существует критический размер зерна для мартенситного $\beta \rightarrow \alpha''$ превращения под напряжением: при среднем размере зерна $\bar{D}^{3D}=48,5$ нм и более происходит мартенситное превращение под напряжением, а при $\bar{D}^{3D}=23$ нм α'' -фаза под напряжением не образуется. Таким образом, критический средний размер зерна \bar{D}_{cr}^{3D} β -фазы для мартенситного превращения под напряжением может быть оценен с помощью довольно грубой оценки (предельной погрешности) как $\bar{D}_{cr}^{3D}=36 \pm 13$ нм.

Отметим, что период решетки β -фазы (a_{β}) после всех примененных обработок одинаков и составляет $0,3343 \pm 0,0002$ нм, что хорошо коррелирует с нашими предыдущими данными для этого же сплава [146,153]. В то же время, согласно [174], образование α -фазы в матрице β -фазы приводит к перераспределению элементов сплава: концентрация циркония уменьшается, а концентрация ниобия увеличивается. Согласно [175] изменение концентрации циркония в β -фазе на 1% изменяет период решетки β -фазы a_{β} на 0,00031 нм, следовательно, погрешность определения $\Delta a_{\beta}=0,0002$ нм, в настоящем исследовании соответствует уменьшению концентрации циркония в β -фазе на <0,65%. С другой стороны, влияние изменения концентрации ниобия на величину a_{β} очень незначительно и не может быть надежно определено из вариаций a_{β} . Для сравнения скоростей диффузии компонентов сплава в β -титане в экспериментальных условиях данного исследования коэффициенты диффузии циркония и ниобия в β -титане были рассчитаны для температуры 500 °C с использованием уравнения Аррениуса $D=D_o \times e[-E/(R \times T)]$, для которого D_o и E для циркония ($4,7 \times 10^{-7}$ м²/с и 148,2 кДж/моль, соответственно) и ниобия ($2,91 \times 10^{-8}$ м²/с и 129,9 кДж/моль, соответственно) были взяты из [176]. Рассчитанные коэффициенты диффузии оказались практически одинаковыми: $D_{Nb}=4,8 \times 10^{-17}$ м²/с и $D_{Zr}=4,5 \times 10^{-17}$ м²/с. Следовательно положительные изменения концентрации ниобия полностью компенсируются отрицательными изменениями концентрации циркония. Из работ [56,177] известно, что температура M_h сплавов Ti-Nb и Ti-Nb-Zr изменяется также примерно одинаково: растет с уменьшением концентрации легирующего элемента на 40 °C на каждый 1% ниобия и на 38 °C на каждый 1% циркония. Таким образом, направления диффузии ниобия и циркония в β -фазе противоположны, скорости диффузии равны, так что влияние циркония и ниобия на M_h взаимно компенсируется, тем более, что возможные изменения концентрации циркония не превышают 0,65%. Таким образом, выделение α -фазы в матрице β -фазы в нашем случае не может привести к изменению

температур превращения $\beta \rightarrow \alpha''$ более чем на 20 °С, что, в свою очередь, не влияет на наблюдаемые особенности мартенситных превращений.

Отметим, что определенное значение \bar{D}_{cr}^{3D} справедливо для данного сплава Ti-Zr-Nb, деформированного при комнатной температуре, и этот критический размер зерна (36 нм) на порядок больше, чем для СПФ Ti-Ni ($4,5^{+0,8/-1,8}$ [148]). Это хорошо коррелирует с гораздо меньшей способностью к мартенситному превращению нанозеренного Ti-Zr-Nb по сравнению с нанозеренным СПФ Ti-Ni. Кроме того, полученные значения хорошо коррелируют с величиной $\bar{D}_{cr}^{3D}=30 - 50$ нм, предсказанной для метастабильного β -сплава TiAlVMoCr в [111].

Следует иметь в виду, что изменение плотности дислокаций в матрице может повлиять на положение и ширину интервала мартенситного превращения. Однако это не относится к нанозеренной структуре. Например, даже если предположить, что плотность дислокаций в β -фазе достигает 10^{11} см⁻², это означает наличие всего одной-двух отдельных свободных дислокаций на каждое наноразмерное зерно. Таким образом, роль таких относительно редких дислокаций как источников или барьеров для продвижения мартенсита ничтожна по сравнению с высокой концентрацией границ зерен. Действительно, в работе [62] с помощью ДСК было показано, что в СПФ Ti-Ni с высокой плотностью дислокаций в B2-аустените (отжиг при 200 °С после умеренной ХП) B19'-мартенсит образуется в интервале от 40 до -40 °С, тогда как в нанозеренном аустените (отжиг при 350 °С после интенсивной ХП) мартенсит не образуется при охлаждении даже до -110 °С. Поэтому в данной работе роль свободных дислокаций не учитывается.

3.3. Выводы по Главе 3

Таким образом, по результатам изучения влияния размера зерна высокотемпературной фазы в наноразмерной области на особенности протекания мартенситного превращения в СПФ Ti-Ni и Ti-Zr-Nb можно сделать следующие выводы:

1. Рентгенографическое *in situ* исследование в условиях растягивающей деформации доказало, что критический размер зерна B2-аустенита для мартенситного превращения под напряжением в нанозеренном СПФ Ti-Ni существует. 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.

2. Сравнение профилей мультиплетов рентгеновских линий в окрестностях линий $\{110\}_{B2}$ и $\{211\}_{B2}$, полученных для образцов, деформированных растяжением (максимальная деформация 4%), и дополнительно холоднокатанных образцов (максимальное остаточное обжатие 7%) после ПДО при 300 °C (5 мин), показало их полное совпадение. Следовательно, потенциал наведенного напряжением образования B19'-martенсита 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 B19'-мартенсита под напряжением при комнатной температуре.

3. ПЭМ и рентгенографическое *in situ* исследования метастабильного β -сплава с памятью формы Ti-18Zr-14Nb показали, что в этом сплаве действительно существует критический размер зерна для $\beta \rightarrow \alpha''$ мартенситного превращения под напряжением. Этот критический средний

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

4. 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, заключающиеся в резком падении максимальной полностью обратимой деформации $\varepsilon_{r,1}^{\max}$ и максимального реактивного напряжения σ_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

4.1. Мотивация

Параметры кристаллической решетки мартенсита (ПРМ) 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 (ПРА) определяет максимальную деформацию растяжения решетки при мартенситном превращении ε_{\max} , являющуюся кристаллографическим ресурсом обратимой деформации (ε_r^{\max}), то есть потенциальной максимальной обратимой деформацией в приближении монокристалла («монокристалл аустенита \leftrightarrow монокристалл мартенсита») [84,178,179]. При этом ПРМ, а следовательно деформация ε_{\max} и ее кристаллографическая ориентация, проявляют концентрационную, структурную и температурную зависимости [84]. Так, концентрационная зависимость ε_{\max} в СПФ Ti-Ni выражается в уменьшении ε_{\max} при температуре M_h с 12 до 10,5% в интервале концентраций никеля от 50.0 до 51.05 ат.% [84], а в СПФ Ti-Nb ε_{\max} резко уменьшается при увеличении концентрации ниobia [180]. Структурная зависимость ε_{\max} , обнаруженная в СПФ Ti-Ni, выражается в уменьшении ε_{\max} на величину до 1-1.5% при резком увеличении концентрации дефектов решетки (дислокаций, субграниц, границ зерен) в аустените [84]. Температурная же зависимость выражается в уменьшении ε_{\max} при повышении температуры [43,80,84]. При этом структурная зависимость сохраняется: при увеличении концентрации дефектов решетки в аустените ПРМ и ε_{\max} изменяются, но их температурные зависимости остаются неизменными [84]. Принципиальную роль в изменениях кристаллографического ресурса обратимой деформации играет анизотропия концентрационных, структурных и температурных изменений ПРМ,

поскольку именно она эти изменения ε_{\max} и определяет. Практическая важность знания этих температурных зависимостей обусловлена тем, что эффекты памяти формы и сверхупругости в одном и том же сплаве могут реализоваться в широких температурных интервалах и поэтому необходимо иметь ориентир в виде величины ε_r^{\max} при каждой температуре.

В СПФ на основе Ti-Ni, как бинарных, так и тройных (Ti-Ni-(Fe, Co, Mn и др.)), анизотропия температурных изменений ПРМ была исследована и описана в [51,52,71–76,81,85,86]. 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 в [76,82] 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 $B2 \rightarrow B19'$ 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° [76,82].

В безникелевых СПФ на основе Ti-Nb анизотропия температурных изменений ПРМ α'' была исследована и описана в [78,181,182]. Эти изменения, как и в СПФ Ti-Ni, были обратимы по температуре, а их анизотропия заключалась в следующих закономерностях изменений параметров орторомбической (OP) решетки α'' -мартенсита: при повышении температуры параметр $a_{\alpha''}$ увеличивается, $b_{\alpha''}$ уменьшается, а $c_{\alpha''}$ мало изменяется [43]. 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 $c_{\alpha''} \approx c_\beta$ (см. рис. В.2.), 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 [183–188] были прослежены температурные изменения координат различных дифракционных линий мартенсита и построены тензоры коэффициентов теплового «расширения» решеток мартенсита и их температурные зависимости, а также предложен флюктуационный атомный механизм этих изменений: возникновение и развитие нанодоменов с решеткой β -фазы в решетке α'' -martенсита [188].

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 (singония) решетки мартенсита при анизотропном изменении ее параметров, не решался и даже не возникал.

* Следует иметь в виду, что в работе [251] при нагреве сплава титана с 16,4 ат.% ниобия линии α'' -мартенсита сначала стремились к линиям β -фазы, а при более высоких температурах, когда термодинамически стабильной стала α -фаза, линии оставшейся α'' -фазы стали стремиться к линиям α -фазы.

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 [81] и Ti-Nb-Ta [181] 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.

4.2. Выбор модельных сплавов с памятью формы и условий экспериментов

Исследовали сплавы Ti-50.26Ni и Ti-18Zr-12Nb (ат. %) в исходном мартенситном состоянии при $T_{\text{комн.}}$, выбранные на основании данных о концентрационных зависимостях критических температур интервалов мартенситных превращений M_h [34,180]. Сплавы нагревали при 700 °C в

течение 30 мин. и 1 ч. соответственно для формирования рекристаллизованной структуры с умеренно крупным зерном (5-10 мкм и 30-40 мкм соответственно) с последующей закалкой в воде.

Поскольку исследование температурно-временной зависимости параметров решетки мартенсита требовалось проводить не только в широкой области температур существования стабильного мартенсита, но и в начале потери его стабильности, то есть в начале интервала обратного мартенситного превращения немного выше температуры A_h , необходимо было определить температурные интервалы обратных мартенситных превращений исследуемых сплавов. Для этого к сплаву Ti-50,26Ni применили метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (рис. 4.1) с использованием калориметра *Perkin Elmer DSC 400* при скорости нагрева-охлаждения 10 °C/мин.

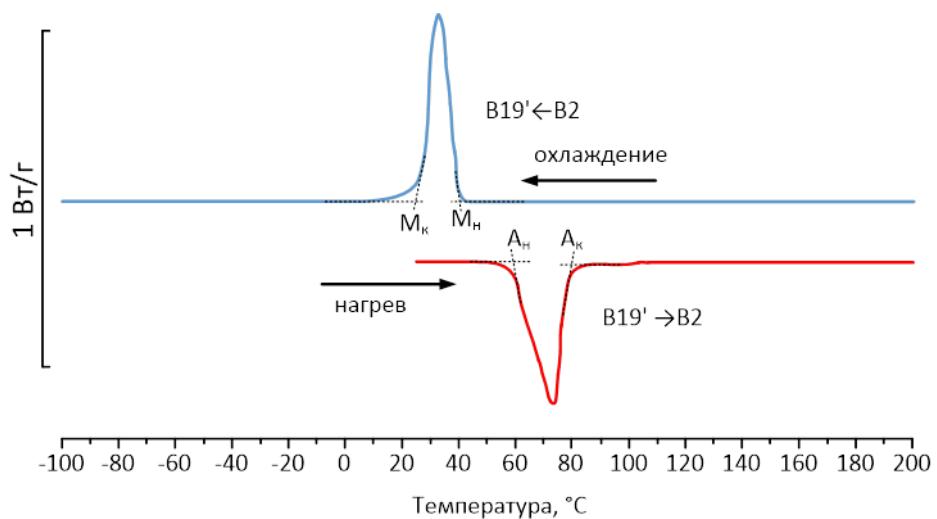


Рисунок 4.1 – Калориметрические кривые нагрева и охлаждения СПФ Ti-50,26Ni [189]

Как видно на рис. 4.1, на кривых ДСК при нагреве и охлаждении наблюдаются пики, соответствующие обратному $B19' \rightarrow B2$ и прямому

$B2 \rightarrow B19'$ превращениям. Температуры начала и окончания обратного мартенситного превращения определены как $A_h=55$ °C и $A_k=85$ °C. Поскольку мартенситные превращения в сплавах системы Ti-Zr-Nb имеют большую ширину интервала превращений, проявляют слабый тепловой эффект и развиваются при охлаждении вяло, ДСК традиционно не используется для сплавов этой системы. Поэтому для определения интервала обратного $\alpha'' \rightarrow \beta$ мартенситного превращения применили метод определения изменения удельного электрического сопротивления (R/R_0 , где R_0 – электросопротивление при $T_{комн.}$) при нагреве (рис. 4.2). Измерение электросопротивления проводили на специально спроектированной установке, оснащенной термокамерой с контроллером *ОВЕН ТРМ-151* и мультивольтметром *ПРИСТ В7-78/1*, подключенным к ПК. Скорость нагрева составляла 5 °C/мин.

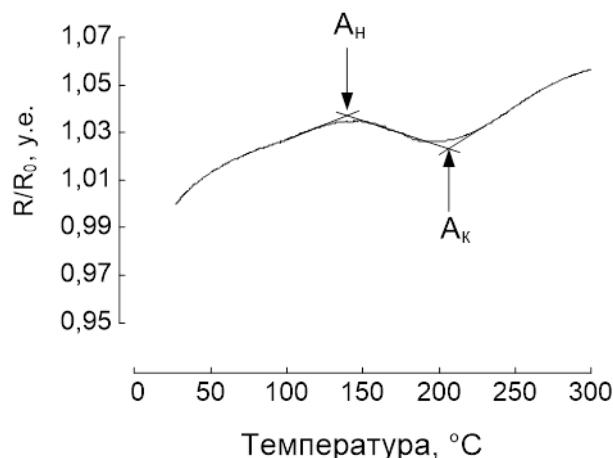


Рисунок 4.2 – Температурная зависимость удельного электрического сопротивления R/R_0 при нагреве СПФ Ti-18Zr-12Nb [189]

На кривой температурной зависимости удельного электросопротивления СПФ Ti-18Zr-12Nb видны два перегиба, отвечающих температурам начала и окончания обратного $\alpha'' \rightarrow \beta$ мартенситного превращения: $A_h=145$ °C и $A_k=210$ °C.

Для выбора температур рентгенографических исследований в области потери стабильности мартенсита было необходимо уточнение этих «пристрелочных» температур с помощью исследования фазового состава методом рентгеновской дифрактометрии *in situ*. Съемку проводили на дифрактометре *Rigaku Ultima IV*, оборудованном термокамерой *R300*, в $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -излучении. Рентгенограммы сплавов Ti-50.26Ni и Ti-18Zr-12Nb, полученных при $T_{\text{комн.}}$ в начале и в конце интервала обратного мартенситного превращения, приведены на рис. 4.3 и 4.4.

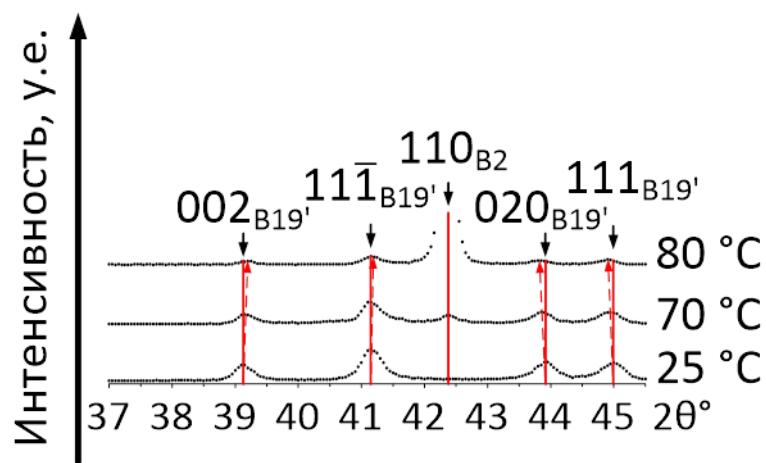


Рисунок 4.3 – Дифрактограммы сплава Ti-50,26Ni с памятью формы при $T_{\text{комн.}}$ и в области обратного $\text{B}2 \rightarrow \text{B}19'$ превращения [189]

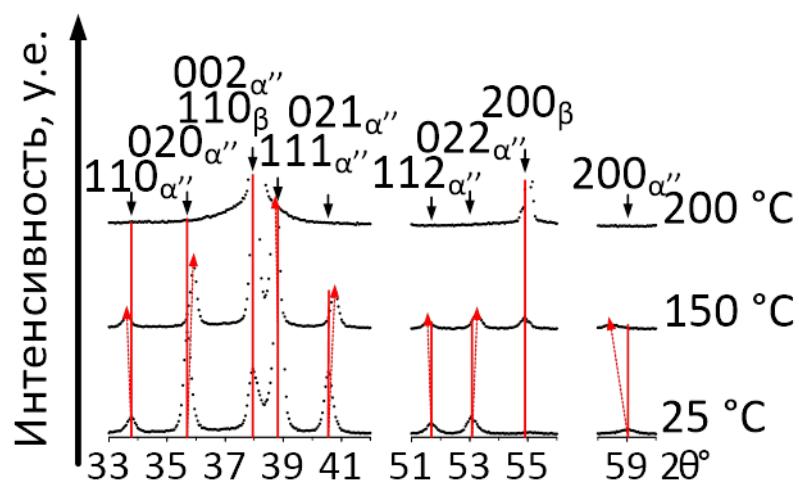


Рисунок 4.4 – Дифрактограммы сплава Ti-18Zr-12Nb с памятью формы при $T_{\text{комн.}}$ и в области обратного $\alpha'' \rightarrow \beta$ превращения [189]

Как видно из рис. 4.3, при $T_{\text{комн.}}$ фазовый состав сплава Ti-50,26Ni представлен полностью B19'-мартенситом без следов каких-либо других фаз: отчетливо видны линии $(002)_{\text{B19}'}$, $(11\bar{1})_{\text{B19}'}$, $(020)_{\text{B19}'}$ и $(111)_{\text{B19}'}$. При повышении температуры до 70 °C его рентгеновские линии незначительно ослабевают и появляется линия $\{110\}_{\text{B2}}$ аустенита, что свидетельствует о начале обратного превращения $\text{B19}' \rightarrow \text{B2}$. Дальнейшее повышение температуры до 80 °C приводит к существенному ослаблению линий B19'-мартенсита и значительному росту интенсивности линии $\{110\}_{\text{B2}}$ аустенита. На основании этих данных в качестве температуры начала потери стабильности B19'-мартенсита для дальнейшего исследования выбрали температуру 70 °C. Из рис. 4.4 видно, что в случае сплава Ti-18Zr-12Nb при $T_{\text{комн.}}$ отчетливо видны линии $020_{\alpha''}$, $111_{\alpha''}$, $021_{\alpha''}$ и слабые линии $(110)_{\alpha''}$, $(112)_{\alpha''}$, $(022)_{\alpha''}$ и $(200)_{\alpha''}$. Пик, лежащий в области 38°, может быть отнесен как к $(002)_{\alpha''}$, так и к $\{110\}_{\beta}$. Однако отсутствие явного пика $\{200\}_{\beta}$ свидетельствует о весьма малом количестве β -фазы и позволяет отнести этот пик к $(002)_{\alpha''}$. Повышение температуры до 150 °C приводит к ослаблению интенсивности линий $(110)_{\alpha''}$, $(020)_{\alpha''}$, $(111)_{\alpha''}$, $(021)_{\alpha''}$, $(112)_{\alpha''}$, $(022)_{\alpha''}$, а интенсивность пика в области 38° увеличивается и появляется отчетливый пик $\{200\}_{\beta}$. Следовательно можно утверждать, что на месте линии $(002)_{\alpha''}$ появляется и заметно усиливается линия $\{110\}_{\beta}$. Дальнейшее повышение температуры до 200°C приводит к практически полному исчезновению линий α'' -мартенсита и резкому усилинию линий β -фазы. Таким образом, в качестве температуры начала потери стабильности α'' -мартенсита была выбрана температура 150 °C.

Параметры решетки мартенсита в обоих сплавах рассчитывали методом наименьших квадратов, а также, для оценки приемлемости (качества) решения задачи расчета ПРМ по каждой экспериментальной рентгенограмме, определяли величину критерия Фишера по методике [55,81,161,190]. В случае Ti-Ni расчеты проводили на основании угловых

координат центров тяжести 5 линий: $(110)_{B19''}$, $(002)_{B19''}$, $(1\bar{1}\bar{1})_{B19''}$, $(020)_{B19''}$ и $(111)_{B19''}$, а в случае Ti-Zr-Nb использовали 8 линий: в большинстве случаев – $(110)_{\alpha''}$, $(020)_{\alpha''}$, $(111)_{\alpha''}$, $(021)_{\alpha''}$, $(022)_{\alpha''}$, $(200)_{\alpha''}$, $(202)_{\alpha''}$ и $(041)_{\alpha''}$, или $(110)_{\alpha''}$, $(020)_{\alpha''}$, $(111)_{\alpha''}$, $(021)_{\alpha''}$, $(022)_{\alpha''}$, $(130)_{\alpha''}$, $(131)_{\alpha''}$ и $(132)_{\alpha''}$ – в случае, когда линии $(200)_{\alpha''}$, $(202)_{\alpha''}$ и $(041)_{\alpha''}$ были слишком слабыми или отсутствовали. Выбор указанных линий мартенсита обусловлен тем, что они свободны от наложения линий других фаз. Погрешность определения угловых координат выбранных линий $\Delta 2\Theta_{hkl}$ принимали равной 0.02° .

Критерий Фишера позволяет оценить соответствие реальной, полученной экспериментально рентгенограммы расчетной рентгенограмме, построенной по рассчитанным МНК параметрам решетки мартенсита [190]. Он определяется в нашем случае как

$$F = \sum S_{calc}^2 / \sum S_{exp}^2 = \sum_{hkl} (2\Theta_{hkl}^{exp} - 2\Theta_{hkl}^{calc})^2 / \sum_{hkl} (\Delta 2\Theta_{hkl}^{exp})^2,$$

где $\Delta 2\Theta_{hkl}^{exp}$ – погрешность экспериментально определенной координаты линии (hkl) , а $(2\Theta_{hkl}^{exp} - 2\Theta_{hkl}^{calc})$ – разность между экспериментальной и полученной обратным расчетом по ПРМ координатами линии (hkl) . Критическим (F_{cr}) считается уровень, обеспечивающий достоверность соответствия выше 95%. Этот параметр является важным, он указывает на соответствие или несоответствие экспериментальных координат рентгеновских линий заданной расчетом МНК и поэтому априорно правильной сингонии решетки. Если такого соответствия нет, то будут наблюдаться значительные смещения экспериментальных координат линий от расчетных и критерий Фишера превысит свое критическое значение.

Кроме того, для контроля искажения решетки существующей фазы и отклонения от правильной ее симметрии вследствие образования локальных атомных смещений можно использовать оценку ширины ее рентгеновских линий (на половине высоты). Так, в работах [51–53, 72, 85, 86, 167] было

показано, что в сплавах Ti-50.0 и Ti-51.0%Ni в интервале предпереходных явлений и образования соответствующих наноразмерных доменов промежуточных сдвиговых структур наблюдается значительное уширение линии {110} B2-аустенита, еще до начала самого превращения, которое при подходе к температуре начала $B2 \rightarrow B19'$ или $B2 \rightarrow R$ превращения «сверху» составляет более 25% от изначального ее значения. Поэтому для оценки совершенства сохранения типа (сингонии) кристаллической решетки мартенсита была измерена ширина рентгеновских линий мартенсита $(002)_{B19'}$ для СПФ Ti-50.26Ni и $(111)_{\alpha''}$ для Ti-18Zr-12Nb в интервале существования мартенсита от -180°C до $\geq A_h$ при варьировании скорости изменения температуры и изотермической выдержке.

4.3. Исследование стабильности параметров решетки мартенсита при изотермической выдержке

Для исследования стабильности ПРМ при изотермической выдержке были выбраны два режима длительной выдержки: (1) нагрев до температуры начала потери стабильности мартенситом ($\geq A_h$), съемка рентгенограммы, выдержка 12 часов при этой температуре и повторная съемка рентгенограммы; (2) съемка рентгенограммы, выдержка 30 суток при $T_{\text{комн.}}$, где мартенсит стабилен, и повторная съемка рентгенограммы.

На рис. 4.4 представлены рентгенограммы сплавов Ti-50,26Ni и Ti-18Zr-12Nb, полученные в эксперименте с выдержкой по режиму 1. Выдержку проводили *in situ* в термокамере *R300* дифрактометра.

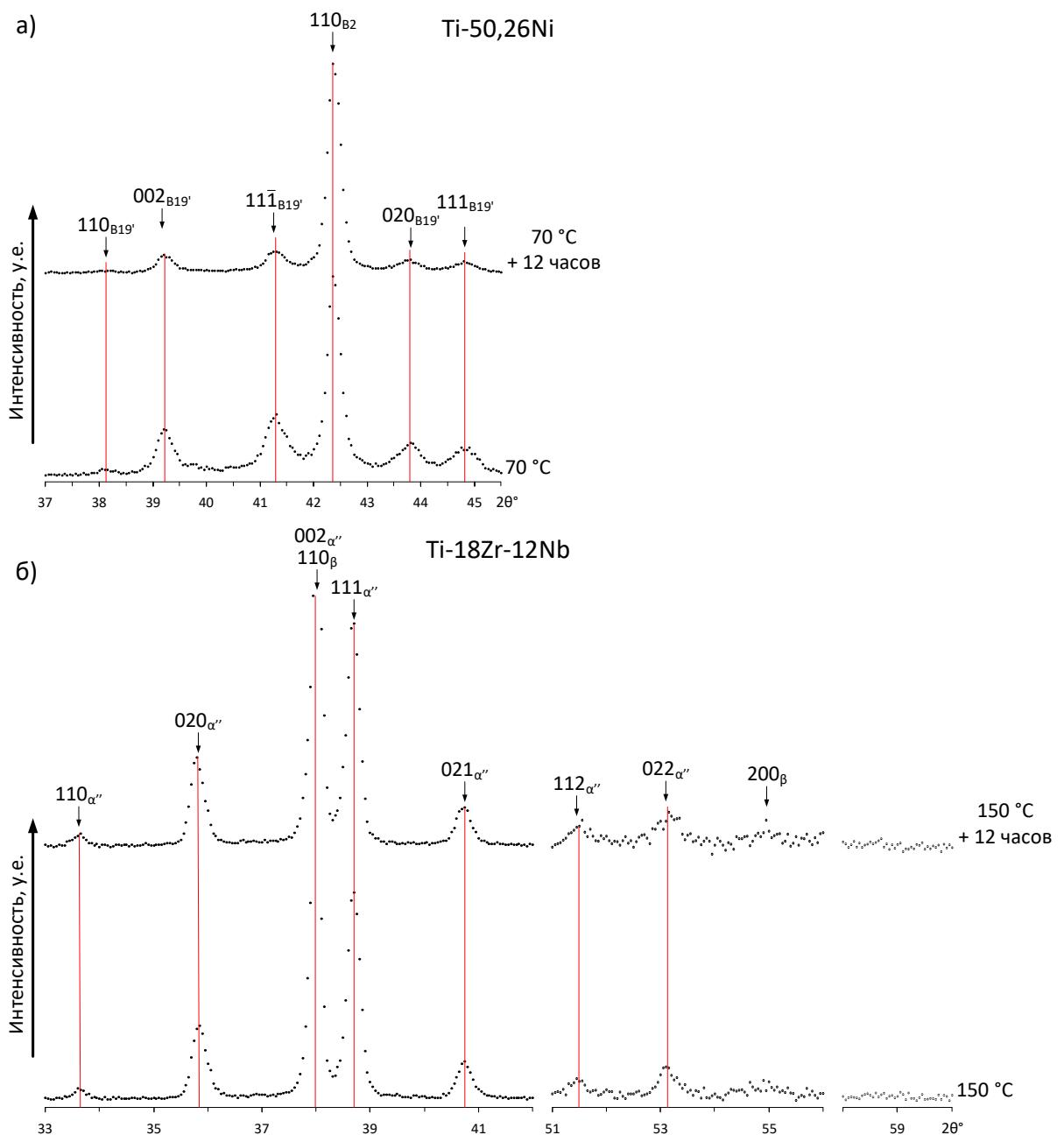


Рисунок 4.5 – Рентгенограммы СПФ Ti-50,26Ni (а) и Ti-18Zr-12Nb (б), полученные в ходе эксперимента с выдержкой при температуре начала потери стабильности мартенсита в течение 12 ч [189]

Как видно из рис. 4.5а, после нагрева сплава Ti-50,26Ni до температуры выдержки 70 °C фазовый состав представлен как B19'-мартенситом, так и B2-аустенитом. После выдержки в течение 12 ч добавляется некоторое количество аустенита, а форма профилей линий мартенсита на

рентгенограмме и их угловые координаты не изменяются. Аналогично фазовый состав сплава Ti-18Zr-12Nb (рис. 4.5б) после нагрева до температуры 150 °С представлен как α'' -мартенситом, так и небольшим количеством β -фазы, а форма профилей и координаты линий на рентгенограмме в ходе выдержки в течение 12 часов также не изменяются.

На рис. 4.6 приведены результаты выдержки по режиму 2. Как видно из рис. 4.6, ни в случае сплава Ti-50,26Ni ни сплава Ti-18Zr-12Nb невозможно найти отличия координат соответствующих линий между двумя рентгенограммами каждого сплава, снятыми при $T_{\text{комн.}}$ с разницей в 30 дней.

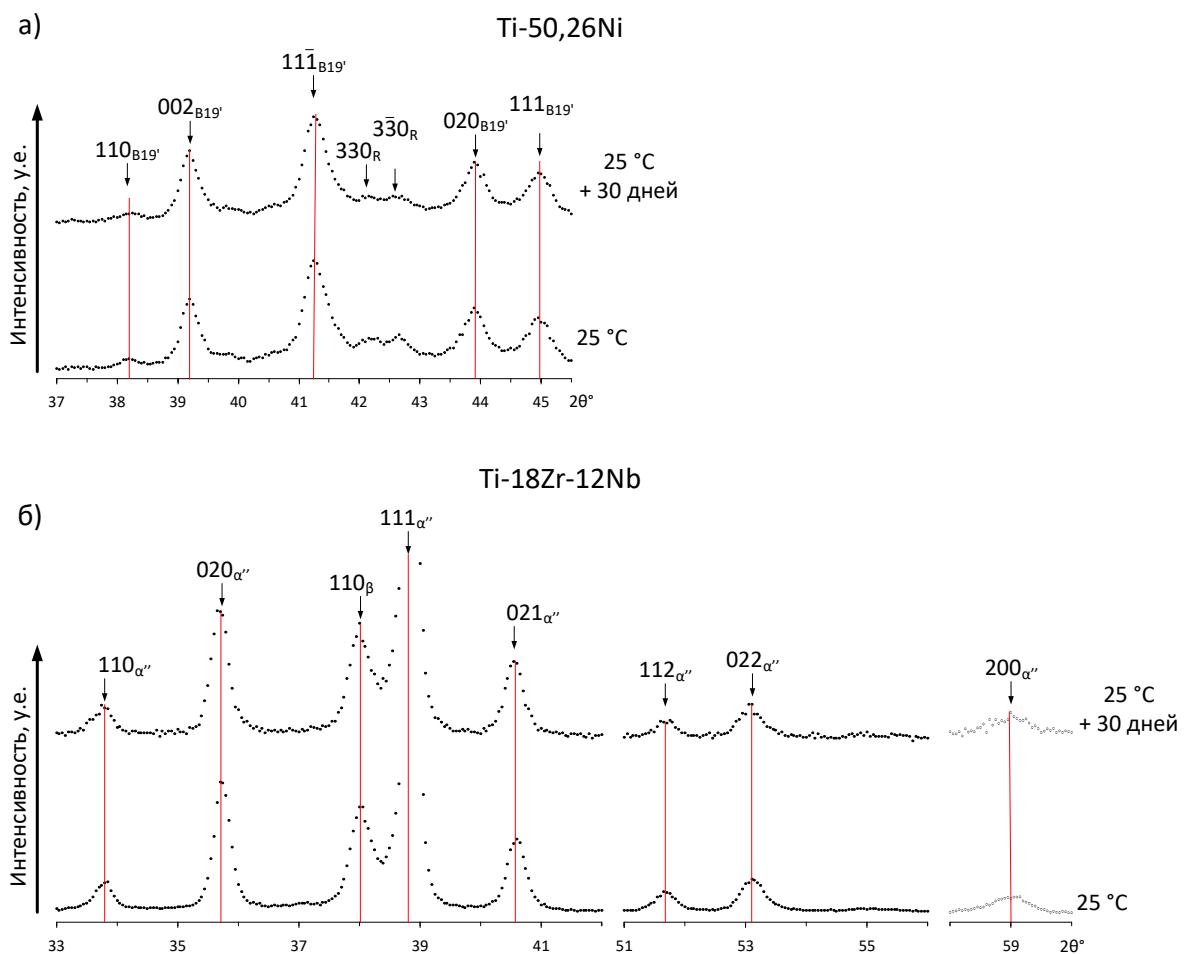


Рисунок 4.6 – Рентгенограммы СПФ Ti-50,26Ni (а) и Ti-18Zr-12Nb (б), полученные в ходе эксперимента с выдержкой при $T_{\text{комн.}}$ в течение 30 дней

Как видно из рис. 4.6а, при $T_{\text{комн.}}$ фазовый состав сплава Ti-50,26Ni представлен B19'-мартенситом и небольшим количеством промежуточной R-фазы. Фазовый состав сплава Ti-18Zr-12Nb при $T_{\text{комн.}}$ представлен α'' -мартенситом (рис. 4.6б). Выдержка в течение 30 дней не приводит к изменению положений линий на рентгенограммах.

На основании полученных рентгенограмм были определены параметры решетки мартенсита каждого сплава, включая объем элементарной ячейки мартенсита, значения критерия Фишера и ширины на половине высоты рентгеновских линий мартенсита $(002)_{\text{B}19'}$ для СПФ Ti-50,26Ni и $(111)_{\alpha''}$ для Ti-18Zr-12Nb. На рис. 4.7 представлены результаты расчетов и измерений для выдержки по режиму 1 при температурах потери стабильности мартенсита, а на рис. 4.8 для выдержки по режиму 2 при $T_{\text{комн.}}$.

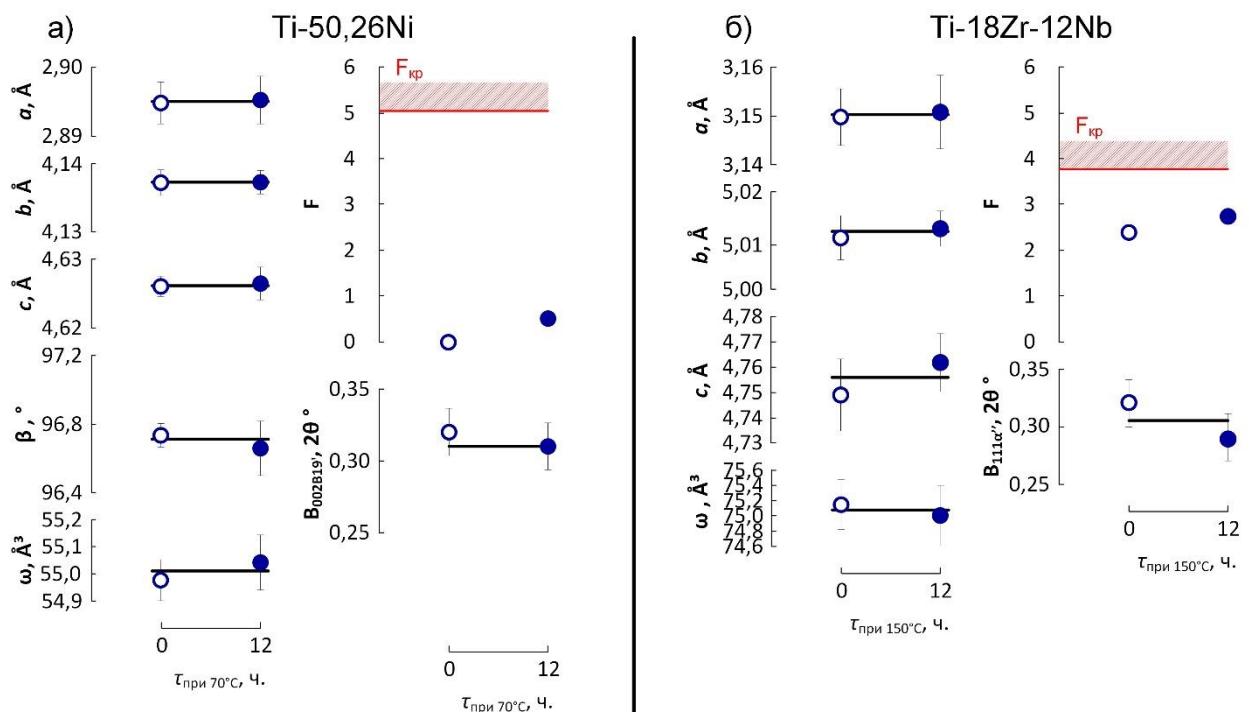


Рисунок 4.7 – Параметры решетки мартенсита, критерий Фишера и ширина рентгеновских линий мартенсита $(002)_{\text{B}19'}$ СПФ Ti-50,26Ni (а) и $(111)_{\alpha''}$ Ti-18Zr-12Nb (б) в ходе выдержки по режиму 1 при температурах потери стабильности мартенсита [189]

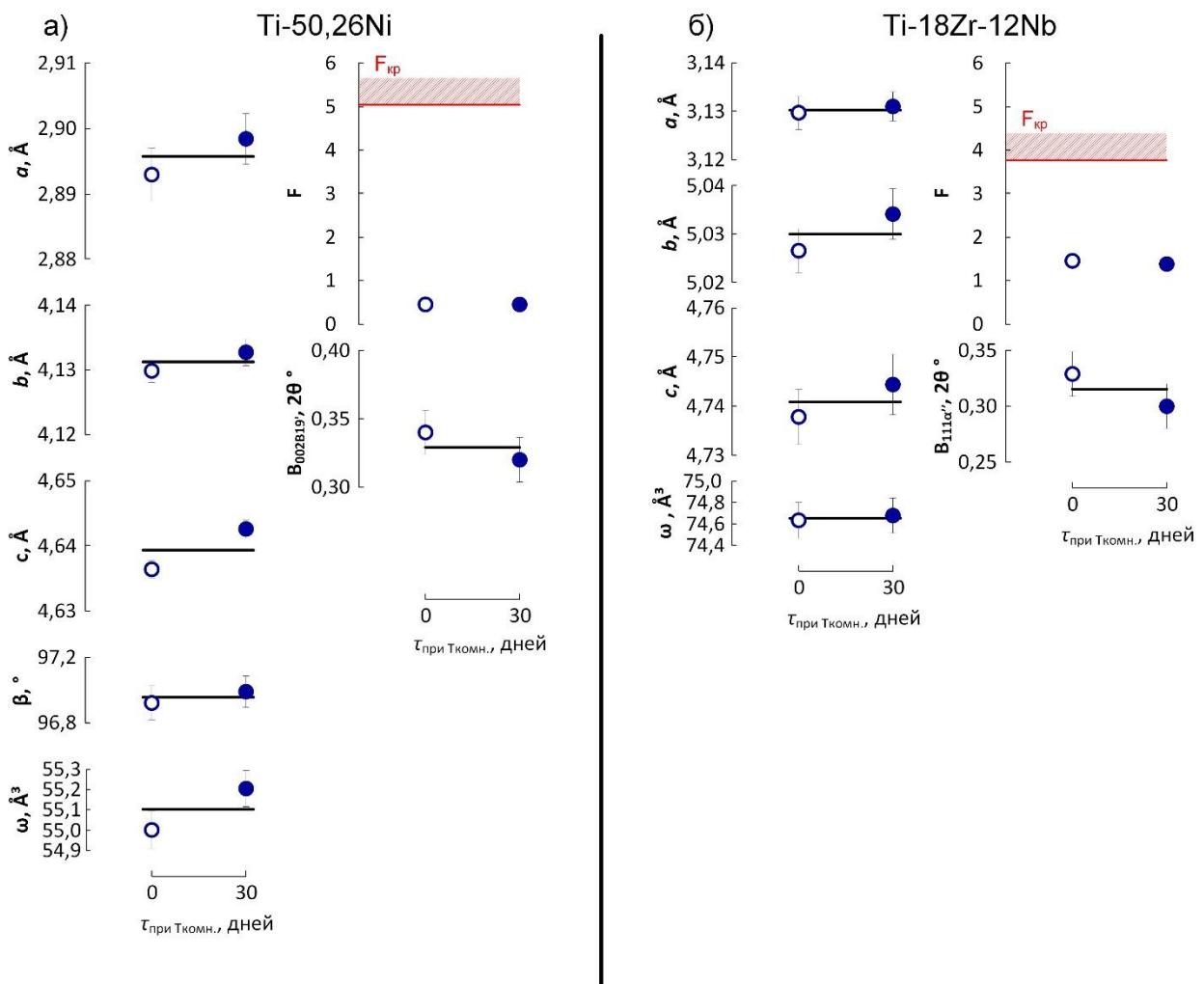


Рисунок 4.8 – Параметры решетки мартенсита, критерий Фишера и ширина рентгеновских линий мартенсита $(002)_{\text{B}19}$, СПФ Ti-50,26Ni (а) и $(111)_{\alpha''}$ Ti-18Zr-12Nb (б) в ходе выдержки по режиму 2 при $T_{\text{комн.}}$ [189]

Как видно из рис. 4.7 и 4.8, во всех исследованных случаях параметры решеток мартенсита в обоих сплавах остаются постоянными в пределах погрешностей. То есть, как $\text{B}19'$ -мартенсит в СПФ Ti-Ni, так и α'' -мартенсит в СПФ Ti-Zr-Nb имеют постоянные параметры кристаллической решетки при изотермической выдержке в области температур интервала их существования от $T_{\text{комн.}}$ и выше. Кроме того, во всех случаях критерий Фишера меньше критического значения: $F_{\text{кр}}=5,05$ для СПФ Ti-50,26Ni и $F_{\text{кр}}=3,79$ для Ti-18Zr-12Nb, а ширина рентгеновских линий в ходе выдержки не возрастает. Это свидетельствует о том, что решетка мартенсита в обоих сплавах приобретает

свои параметры еще до начала выдержки и сохраняет их величины постоянными, а свою сингонию совершенной, неискажающейся в ходе изотермической выдержки.

4.4. Исследование параметров решетки мартенсита при изменении скоростей нагрева и охлаждения

Поскольку при длительных выдержках в высокотемпературной части интервала существования мартенсита не были зафиксированы какие-либо изменения решетки мартенсита, было решено ужесточить условия эксперимента, максимально ограничив время охлаждения и/или нагрева и пребывания при температуре сканирования рентгенограммы. Для этого провели эксперименты *in situ* и *ex situ* при варьировании скоростей нагрева и охлаждения. При этом температурный интервал исследований расширили в сторону низких температур до криогенных ($\leq -180^{\circ}\text{C}$). В последнем случае использовали и прямое охлаждение жидким азотом для максимальной скорости фиксации высокотемпературного состояния решетки мартенсита. Для исследования влияния скоростей нагрева и охлаждения на параметры решетки мартенсита были выбраны следующие схемы эксперимента (см. рис. 4.9.).

В интервале от $T_{\text{комн.}}$ вверх в нижнюю часть области нестабильности мартенсита:

1) медленные ($0,03^{\circ}\text{C}/\text{сек}$) нагрев и охлаждение в термокамере *R300* дифрактометра со съемками рентгенограмм *in situ* до нагрева, сразу после нагрева и сразу после охлаждения;

2) медленный ($0,03^{\circ}\text{C}/\text{сек}$) нагрев, выдержка 1 ч. и быстрое ($6^{\circ}\text{C}/\text{сек}$) охлаждение со съемками рентгенограмм до нагрева и после охлаждения при $T_{\text{комн.}}$;

3) быстрый ($6^{\circ}\text{C}/\text{сек}$) нагрев, выдержка 1 ч. и медленное ($0,03^{\circ}\text{C}/\text{сек}$) охлаждение со съемками рентгенограмм до нагрева и после охлаждения при $T_{\text{комн.}}$;

4) быстрый ($6^{\circ}\text{C}/\text{сек}$) нагрев, выдержка 1 ч. и быстрое ($6^{\circ}\text{C}/\text{сек}$) охлаждение со съемками рентгенограмм до нагрева и после охлаждения при $T_{\text{комн.}}$;

В интервале стабильного существования мартенсита от $T_{\text{комн.}}$ вниз до $\leq -180^{\circ}\text{C}$:

5) медленное ($0,03^{\circ}\text{C}/\text{сек}$) охлаждение и нагрев в термокамере *R300* дифрактометра со съемками рентгенограмм до охлаждения, сразу после охлаждения и сразу после нагрева;

6) быстрое ($>50^{\circ}\text{C}/\text{сек}$) охлаждение прямой подачей жидкого азота на образец и быстрый ($>50^{\circ}\text{C}/\text{сек}$) нагрев прямым потоком теплого ($+200^{\circ}\text{C}$) воздуха с ускоренными (5 мин. на весь спектр) съемками рентгенограмм до охлаждения, сразу после охлаждения и сразу после нагрева. При этом съемка первых линий $(002)_{\text{B}19''}$, $(110)_{\alpha''}$ и $(020)_{\alpha''}$ происходит меньше, чем за первые 50 сек.

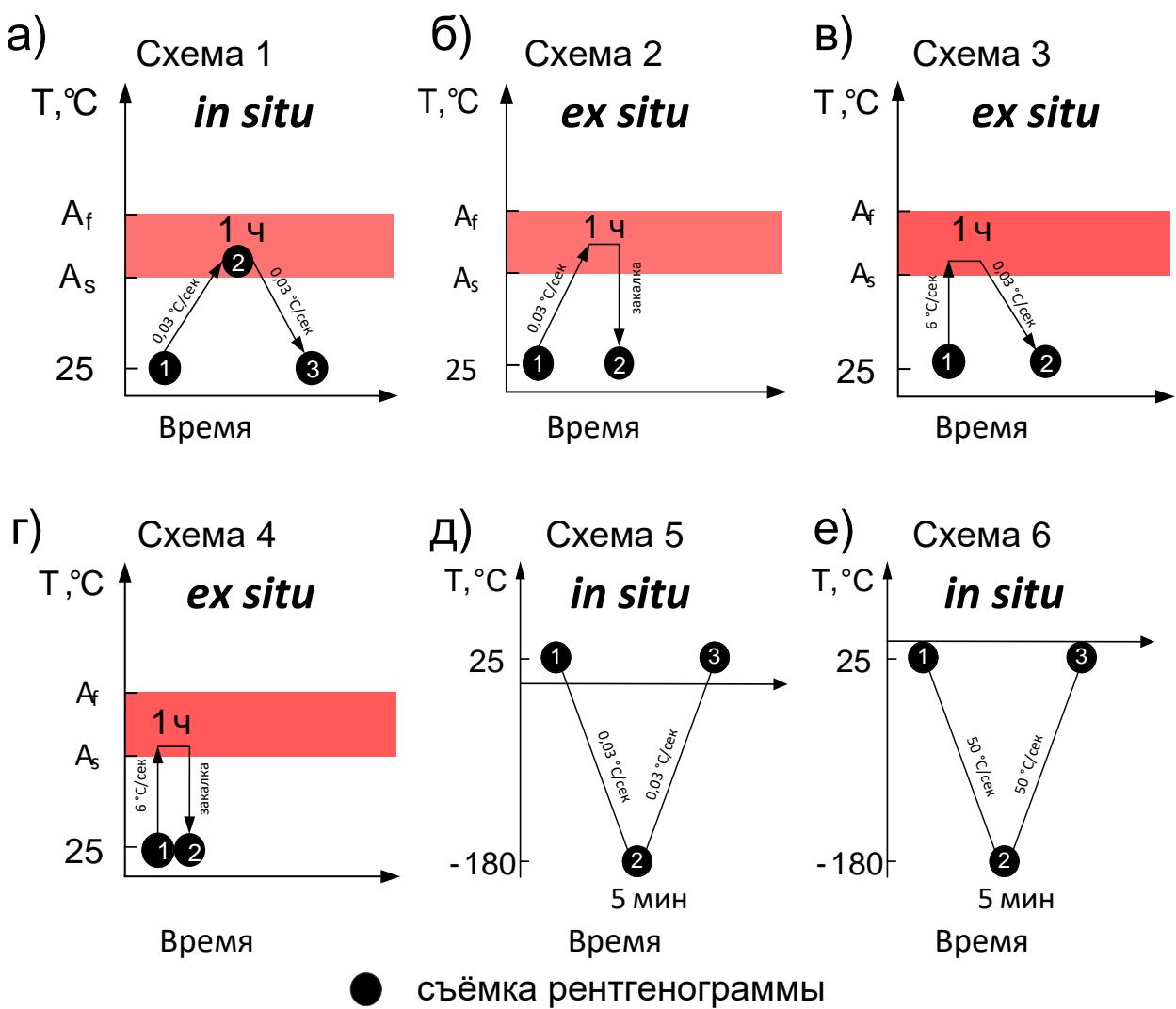


Рисунок 4.9 – Схемы эксперимента по поиску скоростной зависимости параметров решетки мартенсита в СПФ Ti-50,26Ni и Ti-18Zr-12Nb: а-г – в интервале от $T_{комн.}$ до температуры нестабильности мартенсита, д,е – в интервале стабильного существования мартенсита от $T_{комн.}$ до $\leq -180^{\circ}\text{C}$; а,д – медленные нагрев и охлаждение, б – медленный нагрев и быстрое охлаждение, в – быстрый нагрев и медленное охлаждение, г,е – быстрые нагрев и охлаждение [189]

На рис. 4.10 представлены рентгенограммы сплава Ti-50.26Ni, снятые в ходе экспериментов по двум самым «мягким» и двум самым «жестким» схемам нагрева-охлаждения из шести.

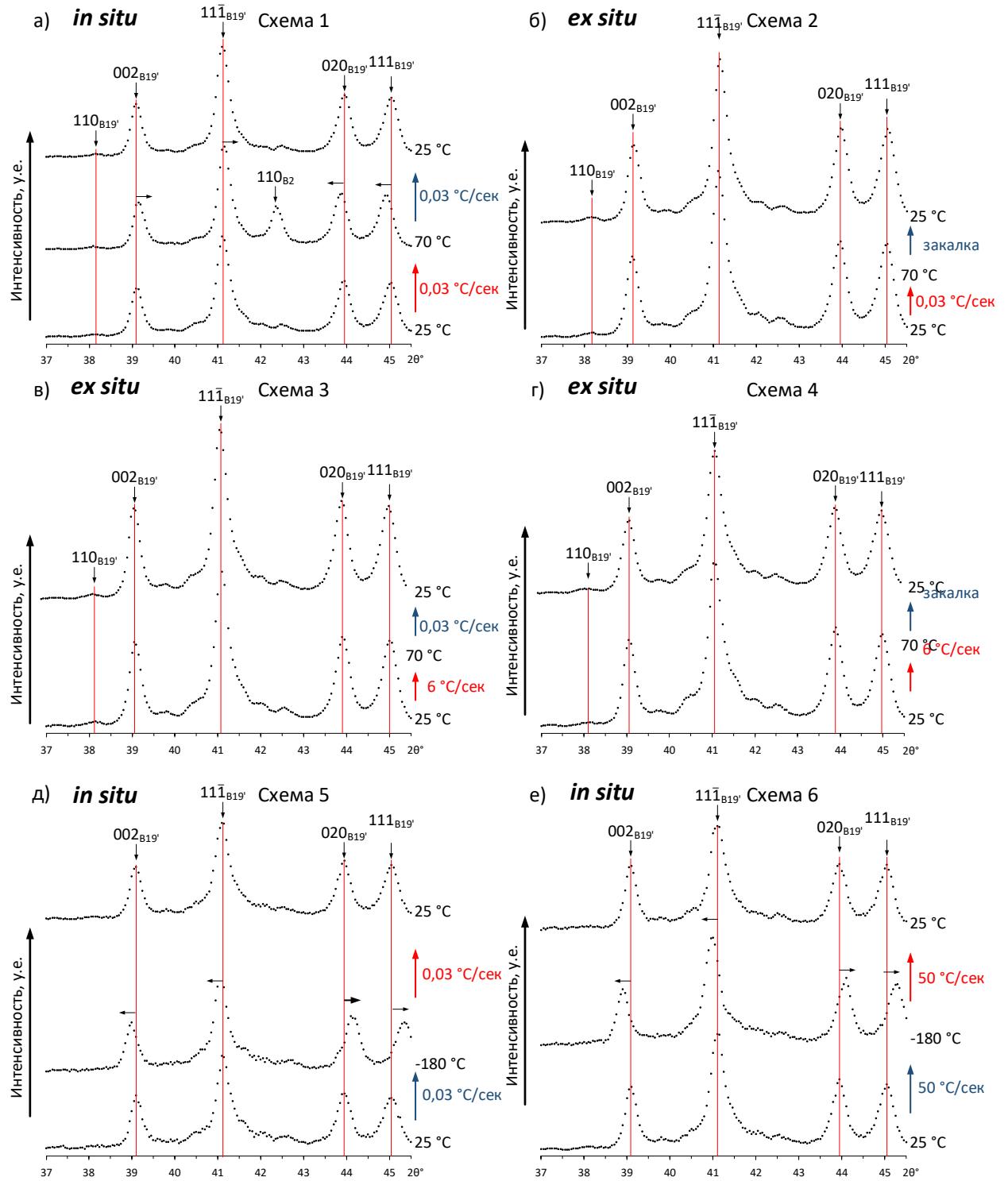


Рисунок 4.10 – Рентгенограммы СПФ Ti-50,26Ni, полученные по схемам: а-г – в интервале от $T_{\text{комн.}}$ до 70 °C, д,е – в интервале стабильного существования мартенсита от $T_{\text{комн.}}$ до $\leq -180^{\circ}\text{C}$; а,д – медленные нагрев и охлаждение, б – медленный нагрев и быстрое охлаждение, в – быстрый нагрев и медленное охлаждение, г,е – быстрые нагрев и охлаждение [189]

Как видно из рис. 4.10, фазовый состав сплава Ti-50.26Ni представлен в основном B19'-мартенситом, за исключением схемы эксперимента *in situ* с медленными нагревом до 70 °C и охлаждением (рис. 4.10а), где при нагреве наблюдается появление пика $\{110\}_{B2}$, который при последующем охлаждении до $T_{комн.}$ исчезает. При этом в экспериментах, где были проведены нагревы (рис. 4.10а) или охлаждения (рис. 4.10д,е) *in situ*, наблюдаются обратимые анизотропные смещения линий B19'-мартенсита. Так, при нагреве до 70 °C линии $(020)_{B19'}$ и $(111)_{B19'}$ смещаются нормально в сторону меньших углов в соответствии с обычным тепловым расширением, тогда как линии $(002)_{B19'}$ и $(11\bar{1})_{B19'}$ смещаются в сторону больших углов, а линия $(110)_{B19'}$ смещается незначительно. При охлаждении до -180 °C наблюдаются противоположные смещения этих линий. После возвращения в исходное состояние при $T_{комн.}$ угловые координаты всех линий мартеңсита совпадают с исходными. Такое «аномальное» анизотропное смещение линий, как было сказано выше, связано с анизотропным изменением соответствующих параметров решетки B19'-мартеңсита. В остальном рентгенограммы, полученные при одинаковой температуре, идентичны независимо от того, до или после каких режимов нагрева-охлаждения они были сняты. Следовательно, в условиях использованных скоростей нагрева-охлаждения ПРМ всегда успевают принять значения, соответствующие данной температуре.

На рис. 4.11 представлены рентгенограммы сплава Ti-18Zr-12Nb, снятые в ходе экспериментов по всем 6 схемам.

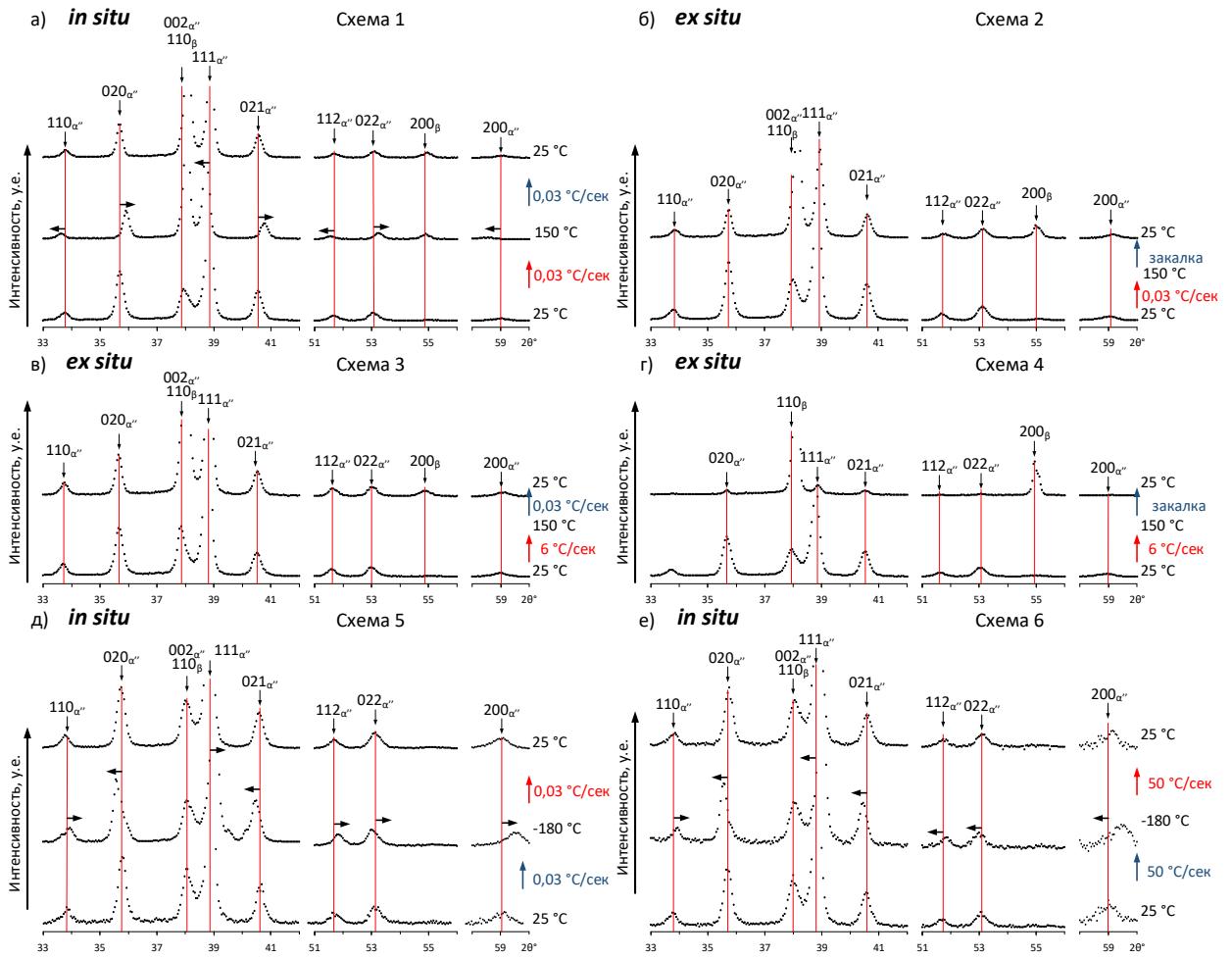


Рисунок 4.11 – Рентгенограммы СПФ Ti-18Zr-12Nb, полученные по схемам:

а-г – в интервале от $T_{\text{комн.}}$ до 150 °C, 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 [189]

Как видно из рис. 4.11, фазовый состав сплава Ti-18Zr-12Nb при $T_{\text{комн.}}$ до нагрева или в интервале отрицательных температур представлен только α'' -мартенситом с линиями $(110)_{\alpha''}$, $(020)_{\alpha''}$, $(002)_{\alpha''}$, $(111)_{\alpha''}$, $(021)_{\alpha''}$, $(112)_{\alpha''}$, $(022)_{\alpha''}$ и $(200)_{\beta}$. В схемах эксперимента с нагревами до 150°C (как на рис. 4.11а-г) наблюдается образование некоторого количества β -фазы, что следует из появления пика $\{200\}_{\beta}$ и увеличения интенсивности пика, создаваемого наложением $(002)_{\alpha''}$ и $\{110\}_{\beta}$, которое сохраняется при последующем охлаждении до $T_{\text{комн.}}$. Однако в случае быстрого нагрева до 150°C и

последующего быстрого охлаждения до $T_{комн.}$ наблюдается аномально большое количество β -фазы при значительном ослаблении пиков α'' -мартенсита (см. рис. 4.11г). Такое поведение нетипично, воспроизводимо при повторении эксперимента, однако не имеет однозначного объяснения и требует отдельного тщательного изучения. В экспериментах с нагревом *in situ* (рис. 4.11а) или охлаждениями *in situ* (рис. 4.11д,е) наблюдается анизотропное смещение линий α'' -мартенсита при изменении температуры. Так, при нагреве линии $(110)_{\alpha''}$, $(112)_{\alpha''}$ и $(200)_{\alpha''}$ смещаются нормально в сторону меньших углов, тогда как линии $(020)_{\alpha''}$, $(111)_{\alpha''}$, $(021)_{\alpha''}$ и $(022)_{\alpha''}$ смещаются в сторону больших углов. Такое анизотропное «аномальное» смещение линий, как и в случае СПФ Ti-Ni, является на самом деле типичным, оно наблюдается ранее в сплавах системы Ti-Zr-Nb, Ti-Nb и других титановых СПФ при нагреве-охлаждении и связано с анизотропным поведением решетки α'' -мартенсита. Положения же линий α'' -фазы, как и в случае $B19'$ -мартенсита, при одинаковой температуре идентичны независимо от того, до или после каких режимов нагрева-охлаждения они были сняты.

Таким образом, независимо от скорости охлаждения и нагрева в пределах от 0,03 до ≥ 50 °C/сек в интервале температур от ≤ -180 до 70 °C (для Ti-50,26Ni) и до 150 °C (для Ti-18Zr-12Nb) рентгеновские линии мартенсита всегда успевают занять свои угловые положения, а ПРМ – свои значения, соответствующие анизотропии решетки при данной температуре.

На основании полученных по всем экспериментальным схемам рентгенограмм были определены положения пиков $B19'$ - и α'' -мартенситов, рассчитаны параметры их решеток с оценкой критерия Фишера и определена ширина на половине высоты рентгеновских линий мартенсита $002_{B19'}$ и $111_{\alpha''}$. Результаты расчетов и измерений представлены на рис. 4.12 и 4.13.

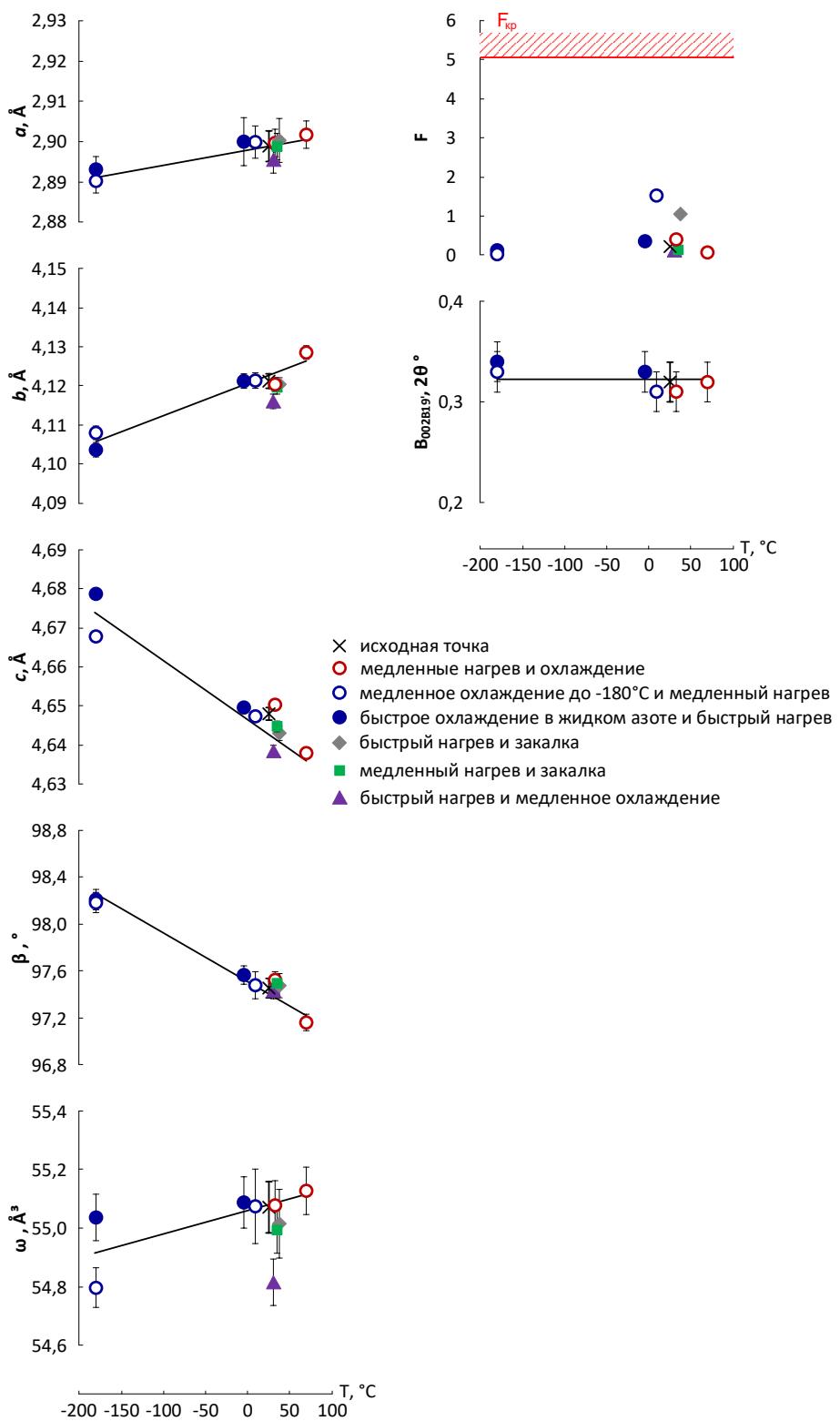


Рисунок 4.12 – Параметры решетки $B19'$ -мартенсита a, b, c, β , объем элементарной ячейки мартенсита $\omega = a \cdot b \cdot c \cdot \sin(\beta)$, критерий Фишера (F) и ширина рентгеновской линии B_{002B19} , СПФ Ti-50,26Ni, полученные по разным схемам нагрева-охлаждения [189]

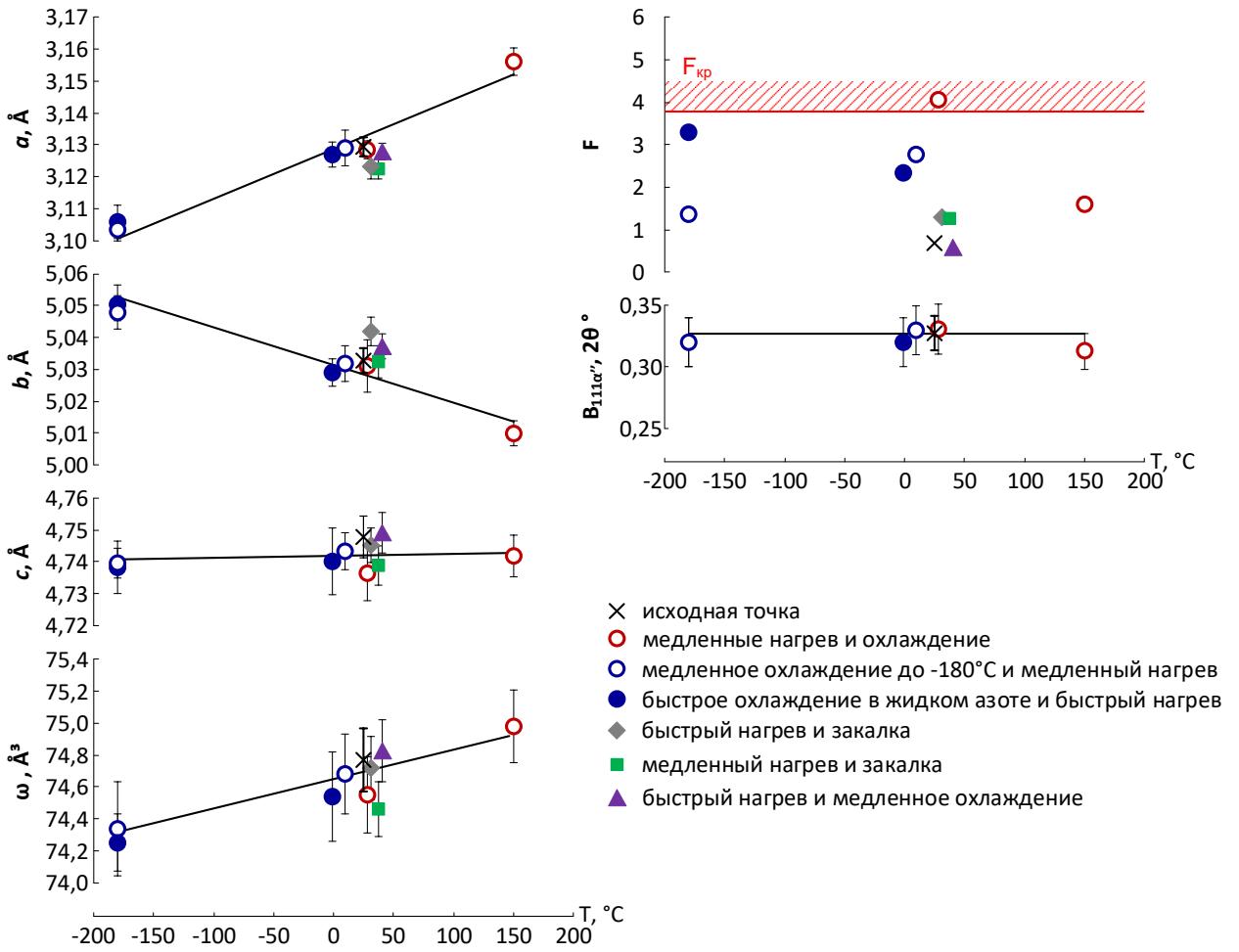


Рисунок 4.13 – Параметры решетки α'' -мартенсита a , b , c , объем элементарной ячейки мартенсита $\omega=a\cdot b\cdot c$, критерий Фишера (F) и ширина рентгеновской линии $B_{111\alpha''}$ СПФ Ti-18Zr-12Nb, полученные по разным схемам нагрева-охлаждения [189]

Как видно из рис. 4.12, изменение температуры в экспериментах *in situ* приводит к анизотропному изменению параметров решетки B19'-мартенсита в СПФ Ti-Ni: параметры a и b увеличиваются при нагреве, тогда как параметр c и угол β уменьшаются. При этом объем элементарной ячейки ω нормально увеличивается при нагреве. Такое анизотропное поведение наблюдалось и ранее и характерно для сплавов Ti-Ni. Во всех экспериментах с разными скоростями нагрева-охлаждения получаемые значения параметров решетки B19'-мартенсита в пределах погрешности совпадают, что

свидетельствует об отсутствии их скоростной зависимости в исследуемых пределах скоростей нагрева-охлаждения от 0,03 до 50 °C/сек. Во всех экспериментах критерий Фишера F не превышает 2, что гораздо меньше, чем $F_{kp}=5,05$. Это означает, что решетка мартенсита сохраняет свою неискаженную сингонию в ходе всего эксперимента. Кроме того, ширина линии $B_{002B19'} \approx 0,3^\circ$ остается неизменной в ходе всего эксперимента, даже при 70 °C, когда мартенсит теряет свою стабильность и начинает частично превращаться в B2-аустенит. Это означает отсутствие появления и развития локальных смещений в B19'-мартенсите (например, предположенных в [188] флюктуационных доменов), то есть предпереходных явлений, при подходе к обратному $B19' \rightarrow B2$ мартенситному превращению. Ведь, как было показано в случае бинарных сплавов Ti-Ni, приближение к температуре M_h «сверху» в B2-аустените приводит к значительному уширению линий {110} этого аустенита: она увеличивается на 25% при приближении к M_h [38,51–53,69,73,85,86]. Такое уширение обусловлено развитием предмартенситных искажений решетки B2-аустенита, вызванных образованием наноразмерных доменов – промежуточных структур сдвига, которые в последующем станут кристаллами мартенсита, что было убедительно показано в [38,51,52,69,73,85]. Следовательно в случае обратного мартенситного превращения можно сделать заключение, что если ширина рентгеновских линий мартенсита (002)_{B19'} в СПФ Ti-50.26Ni и (111) _{α''} в Ti-18Zr-12Nb остается постоянной, то это свидетельствует об отсутствии формирования локальных аустенитоподобных смещений или кластеров решетки аустенита в решетке мартенсита. Таким образом, можно сделать вывод о сохранении совершенной, неискаженной сингонии решетки B19'-мартенсита при стремлении ее параметров к соответствующим параметрам решетки аустенита. При этом с приближением к температуре A_h (как и при удалении от нее) и при выходе в интервал A_h-A_k решетки непревращенных кристаллов мартенсита претерпевают постепенную однородную деформацию, приобретая параметры решетки, соответствующие данной температуре.

Аналогичная ситуация наблюдается и в случае сплава Ti-Zr-Nb. Так, из рис. 4.12 видно, что повышение температуры в экспериментах *in situ* приводит к увеличению параметра a решетки α'' -мартенсита, тогда как параметр b уменьшается, а c , изначально близкий к параметру c β -фазы – не изменяется в пределах погрешности. Объем ω элементарной ячейки α'' -мартенсита нормально увеличивается при нагреве. Такое «аномальное» поведение параметров решетки α'' -мартенсита характерно для сплавов системы Ti-Zr-Nb [78,80,181]. При этом значения параметров решетки α'' -мартенсита, полученные при разных скоростях и по разным схемам нагрева-охлаждения, совпадают между собой в пределах погрешности при каждой температуре в исследованном диапазоне. Таким образом, отсутствует скоростная зависимость параметров решетки α'' -мартенсита в исследуемых условиях. Критерий F не превышает $F_{\text{кр}}=3,79$. Только в одном случае $F=4$, что незначительно превышает $F_{\text{кр}}$. При этом, в ходе всех проведенных экспериментов ширина рентгеновской линии $(111)_{\alpha''}$ мала и остается постоянной $B_{111\alpha''}\approx 0.3^\circ$, что также свидетельствует об отсутствии значимых локальных смещений в α'' -мартенсите даже в области начала обратного $\alpha''\rightarrow\beta$ мартенситного превращения. Иными словами, и решетка α'' -мартенсита сохраняет свою неискаженную сингонию.

Таким образом, и β -фаза, как и B2-фаза в сплаве Ti-Ni, образуется из α'' -мартенсита без предпереходных явлений в ходе обратного превращения, а до начала превращения каждый кристалл мартенсита претерпевает постепенную однородную деформацию параметров своей решетки в сторону соответствующих параметров решетки β -фазы, при этом без явного инкубационного периода.

Такое превращение при нагреве без предпереходных явлений и образования зародышей новой фазы не является уникальным, как и стремление параметров решетки низкотемпературной фазы к «генетически» связанным параметрам высокотемпературной фазы. На основе рентгенограмм из работы [34,84] были получены температурные зависимости

долей R-фазы и B2-аустенита при нагреве сплава Ti-50,61Ni после ТМО по режиму $e=1.7 +450$ °C, а также определены координаты линий $(330)_R$, $(\bar{3}\bar{3}0)_R$, $(444)_R$, $(550)_R$ и $(5\bar{5}0)_R$ и ширина рентгеновских линий $(444)_R$, $(550)_R$ R-фазы (рис. 4.14). Линии $(444)_R$ и $(550)_R$ R-фазы свободны от наложения пиков других фаз, и их ширина связана непосредственно с особенностями кристаллической решетки R-фазы.

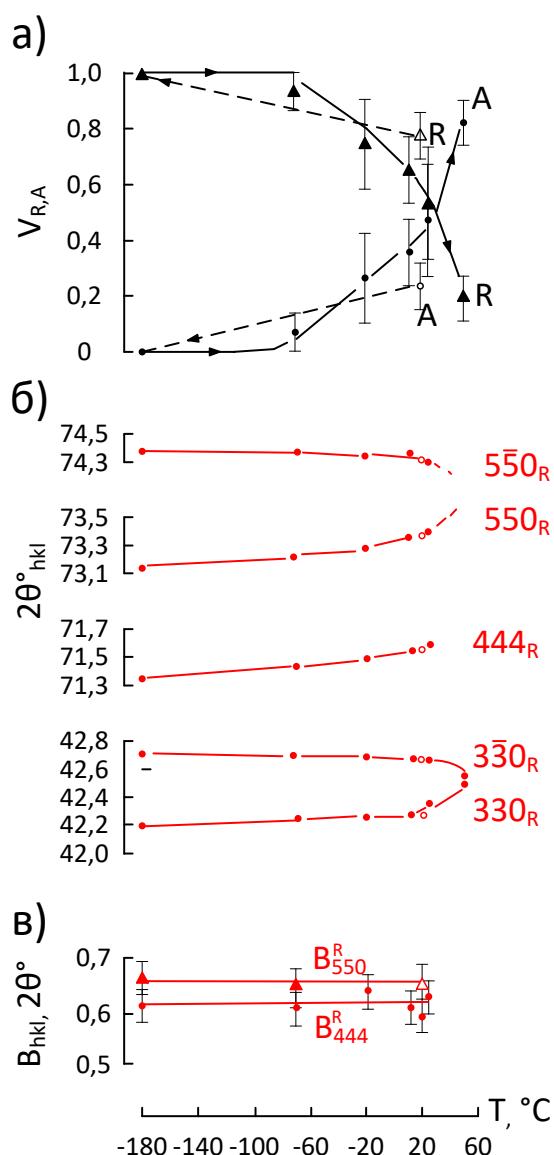


Рисунок 4.14 – Температурные зависимости долей R-фазы и B2-аустенита (а), угловых координат линий $(330)_R$, $(\bar{3}\bar{3}0)_R$, $(444)_R$, $(550)_R$ и $(5\bar{5}0)_R$ (б) и ширины рентгеновских линий $(444)_R$, $(550)_R$ (в) R-фазы сплава Ti-50,61Ni после $e=1.7 +450$ °C. На основе рентгенограмм, полученных в работе [34,84]

Как видно из рис. 4.14, при температурах ниже -60 °C количество R-фазы практически не меняется, тогда как при нагреве выше этой температуры развивается R→B2 превращение. Во всем интервале исследуемых температур наблюдается анизотропное смещение линий R-фазы: линии $(330)_R$, $(444)_R$ и $(550)_R$ смещаются в сторону больших углов при нагреве, тогда как линии $(3\bar{3}0)_R$ и $(5\bar{5}0)_R$ смещаются в сторону меньших углов. Причем такое смещение становится более выраженным при выходе в интервал R→B2 превращения. Как и в случае B19'-мартенсита, такое анизотропное смещение линий, отвечающее уменьшению ромбоэдрического искажения решетки, свидетельствует о стремлении параметров решетки R-фазы к соответствующим «генетически» связанным параметрам решетки B2-аустенита. При этом полного совпадения компонент пар линий $(330)_R$ - $(3\bar{3}0)_R$ и $(550)_R$ - $(5\bar{5}0)_R$ не происходит вплоть до исчезновения R-фазы. Во время нагрева до начала R→B2 превращения и до захвата им половины объема ширина рентгеновских линий $(444)_R$ и $(550)_R$ R-фазы не изменяется и остается такой же, как и у чистой R-фазы при -180 °C, что свидетельствует об однородности деформации ее решетки и отсутствии предпереходных явлений и образования нанодоменов с решеткой B2-фазы в ходе этого превращения. То есть, поведение решеток B19'-мартенсита и R-мартенсита в сплавах на основе Ti-Ni и α'' -мартенсита в сплавах системы Ti-Zr-Nb в этом аспекте аналогично и носит в разной степени черты превращения II рода.

Важно отметить, что не следует путать однородное непрерывное и обратимое изменение решетки мартенсита при стремлении параметров решетки мартенсита к соответствующим связанным с ними параметрам решетки аустенита до начала обратного превращения с предложенным Ahadi и Sun в [67] и опровергнутом в [92,148] механизмом, включающим неоднородное непрерывное изменение решетки непосредственно в ходе самого мартенситного превращения.

Кроме того, интересно, что расчет ширины линий (020) и (200) α'' -фазы сплава Ti-22Nb по их рентгеновским (синхротронным) профилям,

приведенным в работе [188], в которой был предложен флюктуационный механизм анизотропных изменений решетки α'' -мартенсита, также свидетельствует о неизменности ширины линий в интервале от -170 до 130 °С (рис. 4.15). В то же время в этом интервале наблюдается анизотропное смещение линий α'' -фазы: при нагреве линия $(020)_{\alpha''}$ смещается в сторону меньших углов, тогда как линия $(200)_{\alpha''}$ – в сторону больших.

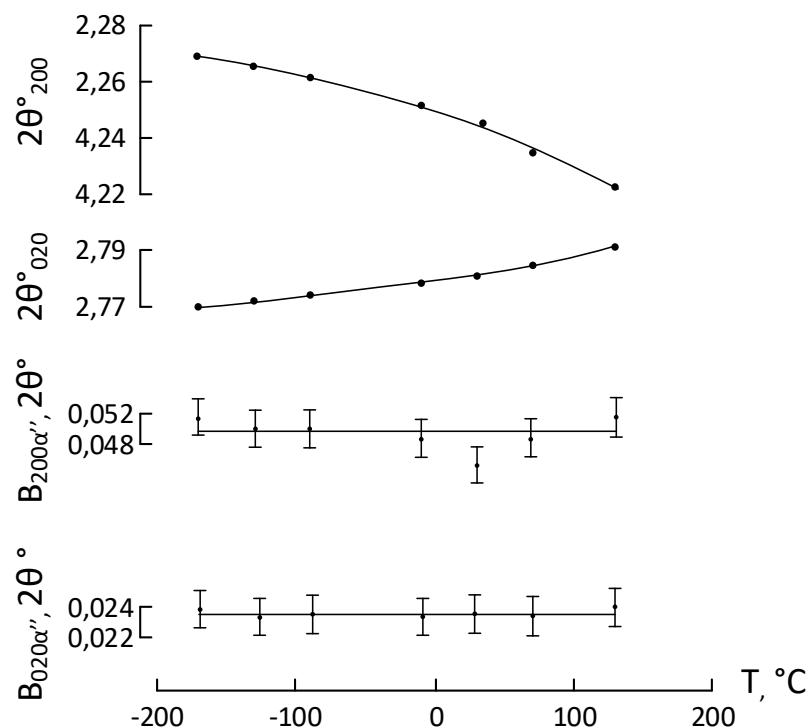


Рисунок 4.15 – Температурные зависимости угловых координат (а) и ширины (б) рентгеновских линий (020) и (200) α'' -фазы сплава Ti-22Nb. На основании данных из [188]

4.5. Выводы по Главе 4

По результатам исследования поведения кристаллических решеток низкотемпературных (мартенситных) фаз СПФ Ti-50,26 Ni (ат. %) и Ti-18Zr-12Nb (ат.%) при нагреве-охлаждении с разными скоростями в интервале

температур от ≤ -180 °C (значительно ниже M_k) до температуры частичного обратного превращения, то есть потери стабильности мартенситом (соответственно 70 °C и 150 °C), а также при изотермических выдержках, можно сделать следующие выводы:

1. При нагреве-охлаждении в исследованном диапазоне температур происходит обратимое анизотропное изменение параметров решетки мартенсита (ПРМ) $B19'$ -фазы в Ti-50,26 Ni и α'' -фазы в Ti-18Zr-12Nb. Анизотропия изменения параметров решетки мартенсита при нагреве такова, что они стремятся к «генетически» связанным с ними параметрам решетки 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).

2. Параметры решетки мартенсита обратимы во всем исследованном интервале температур при различных комбинациях скоростей нагрева и охлаждения (от 0,03 °C/сек до >50 °C/сек), их величины не зависят от времени рентгеновской съемки или выдержки при данной температуре в интервале существования мартенсита. Это справедливо даже для температуры -180 °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 $T_{комн.}$. Можно предположить, что ПРМ принимают соответствующие данной температуре значения сразу по достижении этой температуры (без инкубационного периода).

3. 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, заключающимся в обратимом уширении рентгеновских линий аустенита с приближением к точке M_h в области формирования нанодоменов промежуточной структуры

сдвига. Величина критерия Фишера (F), определяющего приемлемость решения задачи расчета параметров решетки мартенсита в рамках принятых типов решетки (моноclinной для $B19'$ и орторомбической α''), нигде не превышает критическую. Это также свидетельствует о сохранении неискаженной сингонии решетки мартенсита и изменении решетки как целого – путем постепенного однородного сдвига – при приближении к интервалу обратного его превращения. Признаки реализации флюктуационной 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 [191–193]. 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 [46,47,87,172,194–196] – 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 [197–199].

2) Фазовые превращения. Фазовые превращения при охлаждении из высокомодульной в низкомодульную фазу могут вызывать самокомпенсирующиеся изменения модулей упругости [172].

3) Предпереходные явления. В СПФ обратимые предпереходные эффекты, такие как размягчение решетки и образование нанодоменов, могут компенсировать нормальные температурные изменения модулей упругости [46,47,195].

4) Высокая плотность дислокаций. Сильно деформированные СПФ на основе Ti-Nb и Ti-Ni с чрезвычайно высокой плотностью дислокаций ($\rho > 10^{11} \text{ см}^{-1}$), полученной в результате интенсивной пластической деформации, например, прокатки с обжатием 90%, проявляют элинварный эффект ниже температуры релаксации дефектов [194,195]. 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) [186].

6) Уникальное межатомное взаимодействие присущее кристаллической решетке конкретного состава, предложенное в нашей работе [87]. Позднее А.В. Шапеев и др. [200] 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 [87], 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.

Раздел содержит результаты, опубликованные в работах автора [201,202] и кандидатской диссертации А.П. Барановой [96], защищенной под руководством автора.

5.1. Обнаружение и обоснование механизма нетипичного элинварного поведения

В качестве материала для исследования был выбран сплав Ti-22Nb-6Zr, в котором впервые был обнаружен нетипичный элинварный эффект. Сплав был исследован в двух состояниях β -фазы, отличающихся разной дислокационной субструктурой [203]: полигонизованная дислокационная субструктура (состояние обозначено как П) с размером субзерен $\approx 100\text{-}300$ нм, полученная в результате холодной прокатки с истинной деформацией $e=0,3$ и ПДО при 600 °C (30 мин), и рекристаллизованная структура (состояние Р) с размером зерна ≈ 10 мкм, полученная холодной прокаткой ($e=0,3$) и ПДО при 750 °C (30 мин) (рис. 5.1).

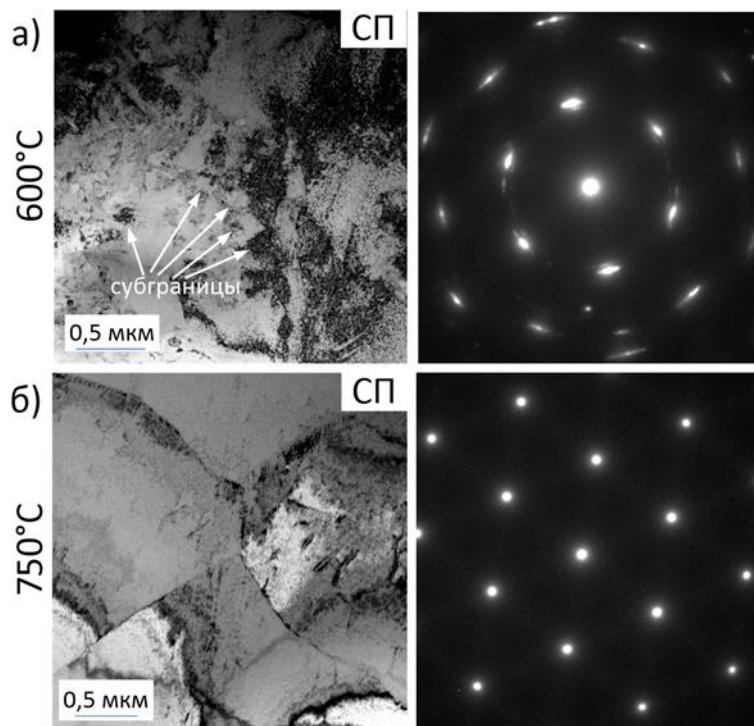


Рисунок 5.1 – Изображения просвечивающей электронной микроскопии и выбранные картины дифракции электронов (ось зоны $<111>_{\beta}$) сплава Ti-22Nb-6Zr в состояниях (а) П и (б) Р. СП – светлопольные изображения [203]. Малоугловое азимутальное уширение рефлексов в (а) вызвано неидеальной ориентировкой решетки в выделенной зоне с высокой плотностью дислокаций [96]

Динамический модуль сдвига G и, соответственно, модуль Юнга при растяжении E пропорциональны квадрату резонансной частоты f_r^2 крутильных колебаний. Поэтому температурная зависимость упругих свойств (включая элиниварное поведение) может быть изучена путем измерения резонансной частоты, которая может быть рассчитана из среднего значения периода колебаний (t) в выбранном диапазоне амплитуд [201]. В данной работе режим свободных затухающих колебаний использовался для измерения периода колебаний крутильного маятника РКМ-ТПИ в ходе нагрева-охлаждения в диапазоне температур от $T_{комн.}$ до 550 °C. Средняя скорость нагрева-охлаждения составляла 2,5 °C/мин, если не указано иное.

Характеристики крутильного маятника и подробные условия эксперимента подробно описаны в [96].

На рис. 5.2 показаны результаты первого наблюдения элинварного эффекта при охлаждении как полигонизированного, так и рекристаллизованного сплавов*. Кривые нагрева демонстрируют ярко выраженные пики f_r^2 в температурном диапазоне 375-400 °C, в то время как кривые охлаждения остаются почти горизонтальными от 550 °C до 150 °C. Как кривые охлаждения, так и кривые нагрева f_r^2 имеют минимум гораздо ниже 150 °C – при температуре -20 °C, которая соответствует температуре M_h этого сплава [43]. Температурные коэффициенты квадрата резонансной частоты, измеренные при охлаждении в диапазоне температур от 550 до 150 °C ($\Delta T=400$ °C), составляют $\alpha_{fr2} = -6,5 \times 10^{-5}$ °C⁻¹ для полигонизированного сплава и $-8,1 \times 10^{-5}$ °C⁻¹ для рекристаллизованного сплава. В диапазоне температур от 500 до 200 °C ($\Delta T=300$ °C) эти коэффициенты еще меньше: $-6,2 \times 10^{-5}$ и $-3,9 \times 10^{-5}$ °C⁻¹, соответственно. Наконец, в диапазоне температур от 450 до 250 °C ($\Delta T=200$ °C) они составляют $-5,3 \times 10^{-5}$ и $-2,3 \times 10^{-5}$ °C⁻¹, соответственно. Таким образом, абсолютные значения α_{fr2} аномально низкие. Они сравнимы с $(0,6...4,0) \times 10^{-5}$ °C⁻¹, наблюдавшимся в классическом элинварном сплаве *Ni-Span-C Alloy 902* в интервале температур от 143 до 32 °C [198], и на порядок меньше, чем $-52,6 \times 10^{-5}$ °C⁻¹ в классическом сплаве на основе β -титана *B-120VCA* в интервале температур от 400 до 20 °C [204].

* Данный эксперимент, единственный среди всех экспериментов с определением квадрата резонансной частоты, проведен в интервале температур -130...550°C, а не от $T_{комн.}$ до 550 °C, как в остальных местах.

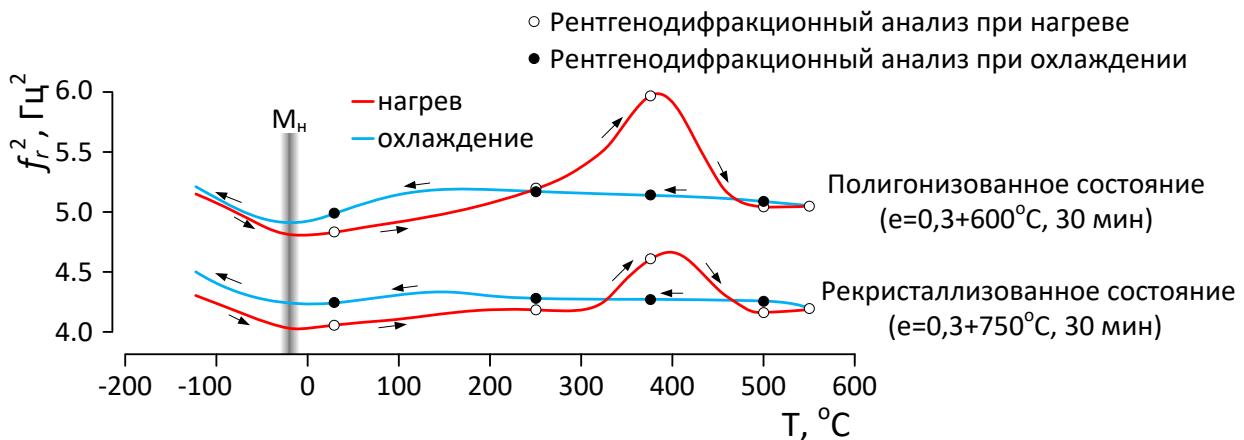


Рисунок 5.2 – Температурная зависимость квадрата резонансной частоты в полигонизированном и рекристаллизованном Ti-22Nb-6Zr; \circ и \bullet – характерные температуры нагрева и охлаждения, выбранные для рентгенодифракционного анализа [201]

Обнаруженное элинварное поведение не наблюдали ранее в сплаве Ti-22Nb-6Zr или схожих титановых сплавах с памятью формы, поэтому отсутствовали предположения о возможном механизме этого поведения. С целью установления механизма такого элинварного поведения нами была предпринята попытка с поочередной проверкой возможной реализации каждого из известных механизмов элинварного поведения. Результаты исследований, проведенных в ходе этой проверки, описаны ниже.

На рис. 5.3 показано, что намагниченность, измеренная в полигонизированном сплаве на вибрационном магнитометре VSM 250, на три порядка ниже, чем у классического ферромагнитного коммерчески чистого железа. Она даже ниже, чем в немагнитном титане Grade 2, и не меняется после эксперимента с крутильным маятником. Следовательно, наблюдаемое элинварное поведение имеет определенно немагнитную природу.

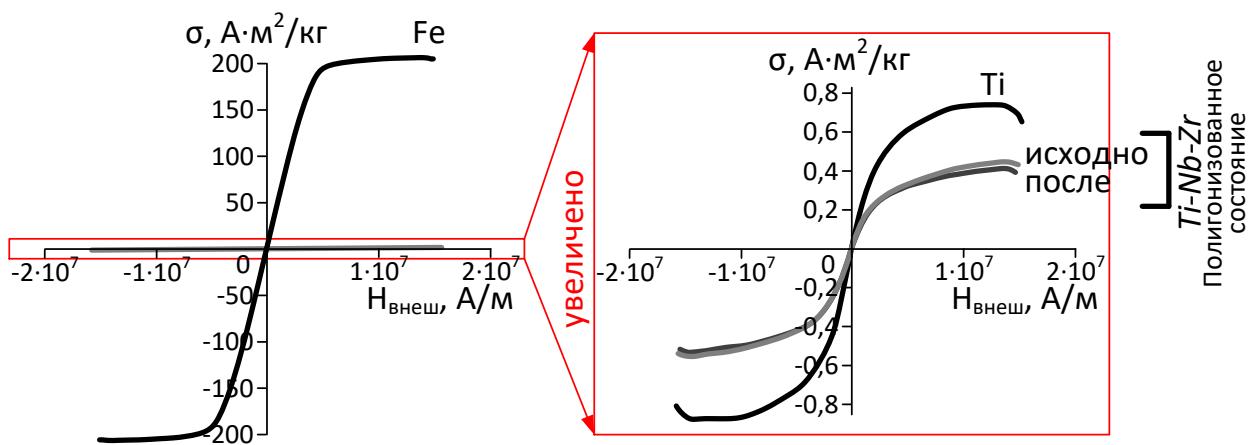


Рисунок 5.3 – Кривые намагничивания полигонизированного СПФ Ti-22Nb-6Zr в сравнении с коммерчески чистым железом (Fe) и титаном *Grade 2* (Ti) [201]

Рентгеновские дифрактограммы, снятые в $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -излучении на дифрактометре *ДРОН 4* при комнатной температуре после закалки от соответствующих характерных температур цикла нагрев-охлаждение, представлены на рис. 5.4. Для обеих исходных структур основной фазой во всем диапазоне температур является ОЦК β -фаза. При нагреве ярко выраженное образование ω -фазы наблюдается при температуре около 375°C , что соответствует пику на кривой f_r^2 . Дальнейший нагрев до 500°C приводит к практически полному растворению ω -фазы. Однако следов ω -фазы или следов образования любой другой фазы не наблюдается при охлаждении по всему пути от 550°C до $T_{\text{комн.}}$, что объясняет отсутствие пиков на кривой охлаждения f_r^2 (рис. 5.2). Такое разное поведение выделения ω -фазы при нагреве и охлаждении, объясняемое в [205–207] преобладающим влиянием полей внутренних напряжений в исходной β -фазе на изотермическое выделение ω -фазы, требует более тщательного изучения. Таким образом, можно сделать вывод, что наблюдаемое элинварное поведение при охлаждении не связано с фазовыми превращениями.

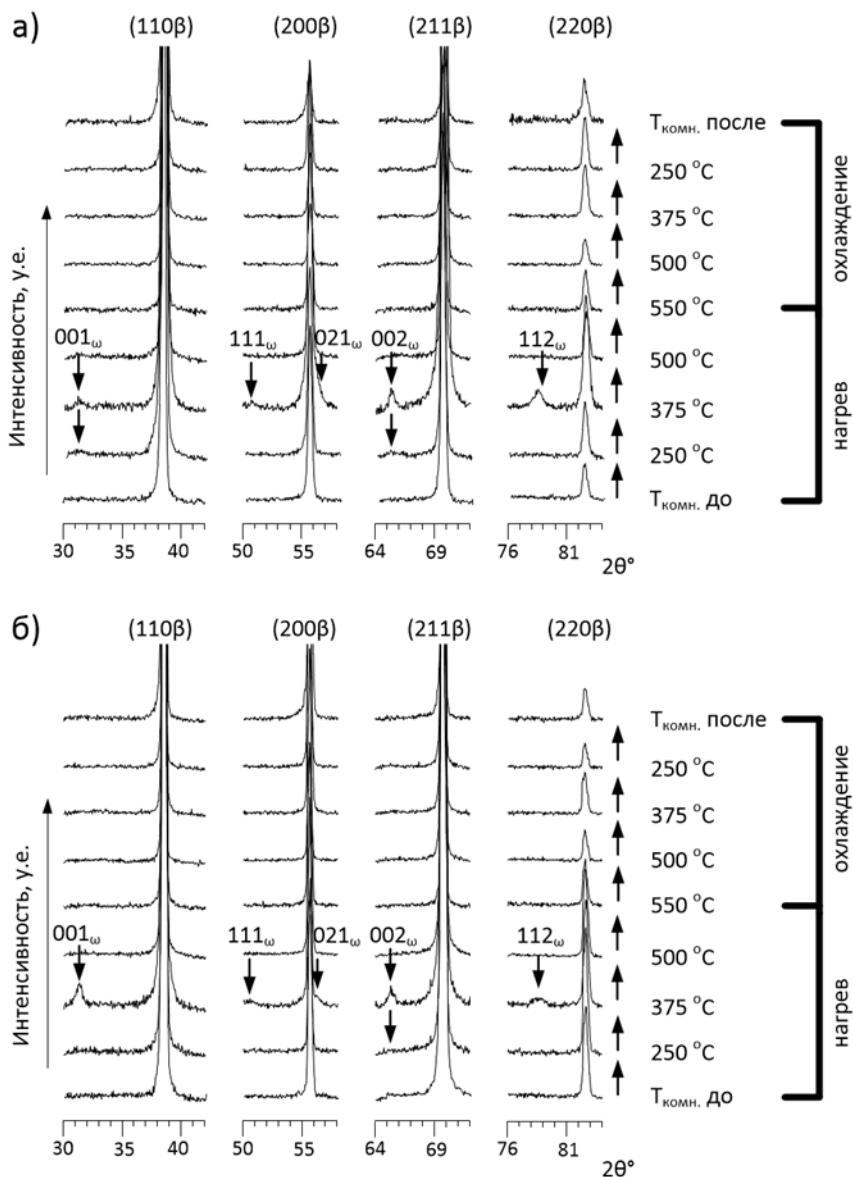


Рисунок 5.4 – Рентгеновские дифрактограммы (а) полигонизированного и (б) рекристаллизованного Ti-22Nb-6Zr [201]

Предпереходное размягчение решетки проявляется в обратимом снижении модуля упругости и f_r^2 при охлаждении по мере приближения к M_h [85]. Действительно, такой минимум f_r^2 хорошо виден вблизи $M_h = -20^\circ\text{C}$, что является конечной температурой предпереходного размягчения решетки при охлаждении в интервале температур от 150 до -20°C с последующим увеличением f_r^2 ниже -20°C вследствие образования мартенсита (рис. 5.2).

Однако значительные изменения в составе β -фазы могут привести к смещению температурных интервалов превращения и предпревращения. Для оценки степени стабильности состава β -фазы в ходе эксперимента были измерены параметр решетки β -фазы (a_β) и ширина на половине высоты (B_{hkl}) рентгеновских линий $\{110\}_\beta$ и $\{211\}_\beta$ в диапазоне температур от $T_{\text{комн.}}$ до 550 °C (рис. 5.5). Можно заметить, что во время охлаждения значения B_{hkl} остаются постоянными. Небольшое увеличение этих значений наблюдается только при нагреве до 375 °C полигонизованного образца, что может быть следствием локального диффузионного перераспределения элементов, сопровождающего изотермическое образование ω -фазы [174], или влияния упругих искажений от когерентных выделений. Однако, поскольку значительных изменений значения a_β в результате всего цикла охлаждения-нагрева не наблюдалось, состав β -твердого раствора не изменялся и не может влиять на температурные диапазоны превращения и предпереходных явлений, а значит, и предпереходное размягчение не может объяснять наблюдаемое элинварное поведение в диапазоне температур от 550 до 150 °C.

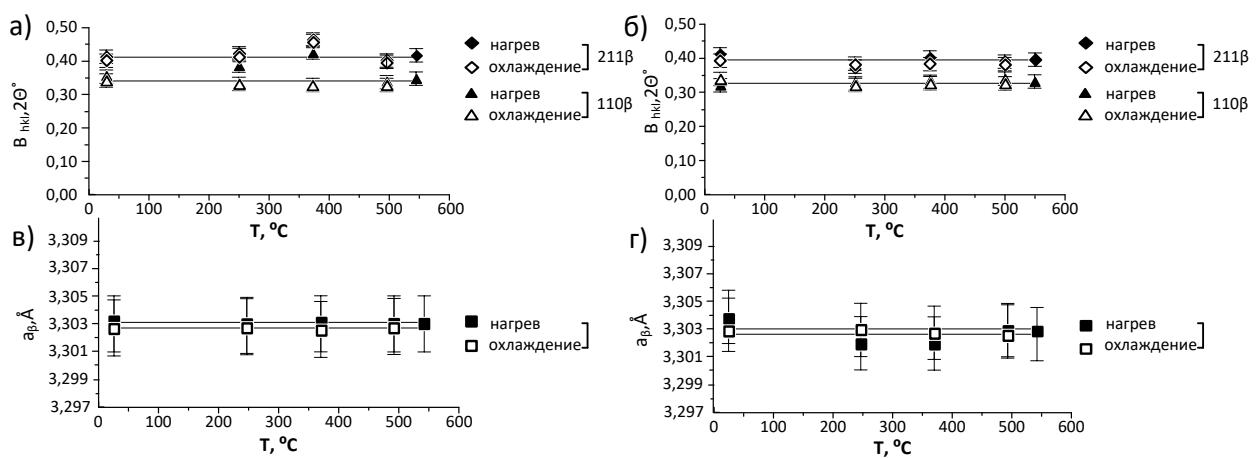


Рисунок 5.5 – Ширина рентгеновских линий B_{hkl} (а, б) и параметр решетки a_β β -фазы (в, г) в полигонизированном (а, в) и рекристаллизованном (б, г) СПФ Ti-22Nb-6Zr [201]

Высокую плотность дислокаций также следует исключить из списка возможных причин наблюдаемого элинварного поведения, поскольку плотность дислокаций полигонизированного/рекристаллизованного сплава Ti-Nb-Zr с памятью формы, исследованного в данной работе, относительно низка ($\rho < 10^9 \text{ см}^{-2}$ для Р и $10^9 \dots 10^{10} \text{ см}^{-2}$ для П состояний) [145].

Механизм, объясняющий слабые температурные изменения модуля упругости в определенном кристаллографическом направлении низкосимметричной моноклинной $B19'$ -мартенситной решетки монокристалла или сильно текстуренного поликристалла СПФ Ti-Ni [186], определенко не похож на механизм, лежащий в основе элинварного поведения в высокосимметричной ОЦК (A2) β -решетке поликристаллического сплава Ti-Nb-Zr с памятью формы.

Наконец, недавно проведенное моделирование моментного тензорного потенциала и расчеты упругих констант [200] предсказывают элинварное поведение в чистом β -титане ($\alpha \sim 8 \times 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) из-за почти полной температурной нечувствительности упругих констант c_{ij} . По аналогии с данной работой элинварный эффект в исследуемом Ti-Nb-Zr СПФ также может быть обусловлен слабой температурной зависимостью модуля упругости β -фазы, обусловленной 的独特ным характером атомных взаимодействий в данном β -титановом сплаве.

Таким образом, в нашем исследовании было экспериментально доказано, что элинварный эффект, наблюдаемый в сплаве Ti-22Nb-6Zr при охлаждении от 550 до 150 $^{\circ}\text{C}$, обусловлен не взаимодействием магнитных доменов, фазовыми превращениями, предпереходными явлениями, высокой плотностью дислокаций или низкой симметрией кристаллической решетки, и обосновано предположение, что его источник заключается в слабой температурной зависимости упругих констант решетки β -фазы. Аналогичное элинварное поведение было численно смоделировано для сплавов на основе ОЦК урана и объяснено "псевдо-ОЦК" взаимодействиями в решетке [208];

существование такого нового типа решетки было экспериментально подтверждено в [209].

Между тем, в работе [201] сплав Ti-22Nb-6Zr проявлял элинварный эффект только при охлаждении (односторонний эффект), а его проявлению при нагреве препятствовало наложение процесса образования и растворения изотермической ω_{iso} -фазы. Однако, поскольку явление выделения ω_{iso} -фазы зависит от времени и имеет С-образную кинетику [210], мы предположили, что образования изотермической ω_{iso} -фазы при нагреве можно избежать, и полноценный двухсторонний элинварный эффект может быть получен при тонком регулировании условий нагрева. Более того, некоторые другие СПФ, такие как обогащенный Zr метастабильный β -сплав Ti-15Nb-18Zr [155] или кристаллографически упорядоченные сплавы Ti-Ni [4,14,35], также потенциально могут проявлять такое элинварное поведение, но пока не были исследованы с этой точки зрения [47,211]. Наконец, есть сообщения о том, что некоторые стабильные β -фазные сплавы, такие как Ti-34.0V-14.3Cr [212,213], уже используются в качестве высокотемпературных упругих компонентов благодаря слабой температурной зависимости их модулей упругости. Однако в литературе не удалось найти сведений об их температурных коэффициентах и исследований их элинварного поведения.

В связи с вышесказанным представлялось важным углубленное изучение механизма, лежащего в основе элинварного поведения сплавов типа Ti-22Nb-6Zr, количественная оценка этого эффекта с помощью экспериментов с крутильным маятником, классического атомистического моделирования и механических испытаний, а также поиск подобного эффекта в других родственных титановых сплавах.

5.2. Получение двухстороннего элинварного поведения в сплаве Ti-22Nb-6Zr

Экспериментальные и расчетные работы провели в изложенной ниже последовательности. Сначала была измерена циклическая стабильность элинварного поведения в сплаве Ti-22Nb-6Zr при термоциклировании с использованием низкой ($2,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) скорости нагрева-охлаждения, аналогичной той, что была использована в [201] и описана в разделе 5.1. Затем был проведен эксперимент по определению чувствительности к скорости нагрева-охлаждения в диапазоне от $2,5$ до $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Далее была изучена циклическая стабильность элинварного поведения при высокой ($20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) скорости нагрева-охлаждения. Численное моделирование и механические испытания были проведены в температурном диапазоне элинварного поведения. Наконец, был осуществлен поиск других сплавов с аналогичным элинварным поведением.

5.2.1. Циклическая стабильность элинварного поведения в сплаве Ti-22Nb-6Zr при низкой скорости нагрева-охлаждения

Чтобы проверить, предотвратит ли термоциклирование с низкой скоростью нагрева-охлаждения пик паразитной ω -фазы в полуцикле нагрева, температурную зависимость f_r^2 исследовали в течение 10 термоциклов в состоянии П (рис. 5.6). Начиная с первого цикла, все кривые нагрева демонстрировали ярко выраженные пики с максимумом при $\sim 375\text{ }^{\circ}\text{C}$, в то время как кривые охлаждения оставались почти горизонтальными от $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (элинварное поведение). Постепенное обратимое уменьшение f_r^2 при охлаждении-нагреве ниже $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ объясняется явлением предмартенситного размягчения решетки [201].

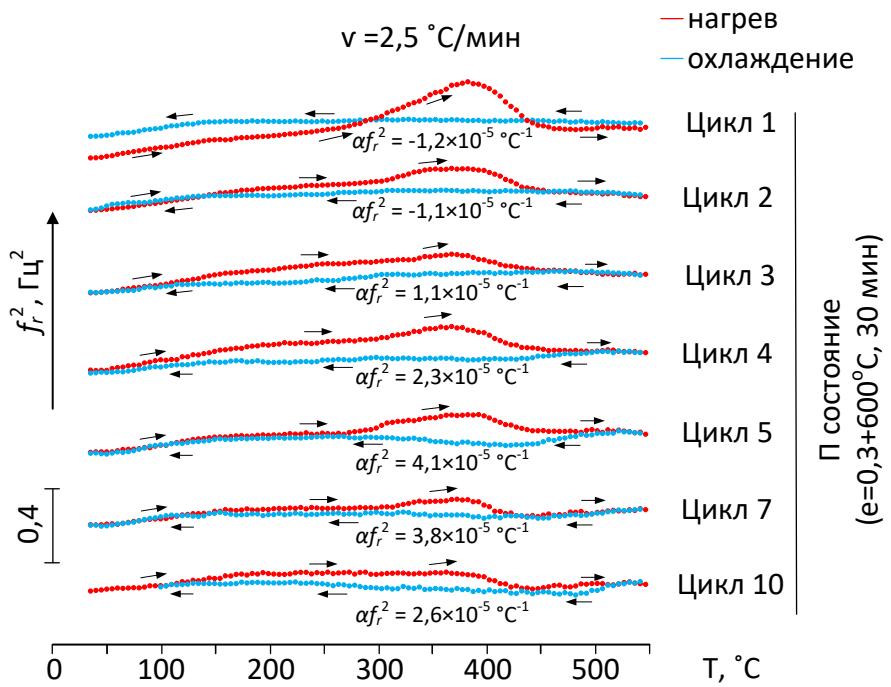


Рисунок 5.6 – Изменение температурной зависимости f_r^2 в Π состоянии сплава Ti-22Nb-6Zr при термоциклировании [96]

Ярко выраженные пики на кривых нагрева f_r^2 , вызванные образованием ω_{iso} -фазы, уже наблюдались в интервале температур 300-450 °C [201] в первом эксперименте (см. раздел 5.1). В данном исследовании термоциклирование приводит к уменьшению площади пика в интервале температур 300-450 °C при нагреве, но этот пик все еще заметен, и при циклировании он постепенно превращается из узкого в платообразный. Температурный коэффициент α_{fr2} квадрата резонансной частоты определяли по тангенсу угла наклона прямой, проводимой методом наименьших квадратов через график температурной зависимости f_r^2 в интервале 150...550 °C. Поскольку модуль Юнга и, соответственно, f_r^2 обычно уменьшаются с повышением температуры, нормальный знак температурного коэффициента отрицательный и соответствует при охлаждении в температурном диапазоне 550→150 °C ($\Delta T=400$ °C) $\alpha_{fr2}=-1,2\times10^{-5}$ °C⁻¹ для 1-го цикла и $2,6\times10^{-5}$ °C⁻¹ для

10-го цикла (рис. 5.6), оставаясь в пределах температурных коэффициентов коммерчески доступного сплава *NI-SPAN-C 902* [198].

Для оценки изменения фазового состава в процессе термоциклирования со скоростью 2,5 °С/мин после каждого цикла проводили рентгеновский дифракционный анализ образцов Ti-22Nb-6Zr при $T_{\text{комн.}}$. На рис. 5.7а показано наличие только пиков {110}, {200}, {211}, {220} и {310} β -фазы, что указывает на стабильность фазового состава при $T_{\text{комн.}}$ после каждого цикла: нет признаков присутствия какой-либо другой фазы.

Для оценки стабильности состава β -фазы в ходе эксперимента были рассчитаны параметр решетки β -фазы a_{β} методом экстраполяции Нельсона-Райли и ширина на половине высоты B_{hkl} рентгеновских линий $\{110\}_{\beta}$ и $\{211\}_{\beta}$ (рис. 5.7 б и в). После каждого цикла нагрева-охлаждения B_{hkl} рентгеновских линий $\{110\}_{\beta}$ и $\{211\}_{\beta}$ оставалась постоянной, за исключением некоторого ее увеличения в 10-м цикле, связанного, по-видимому, с механическим повреждением поверхности при подготовке образца (рис. 5.7 в). В диапазоне температур от $T_{\text{комн.}}$ до 550 °С период решетки β -фазы a_{β} оставался постоянным после каждого цикла нагрева-охлаждения (рис. 5.7 б).

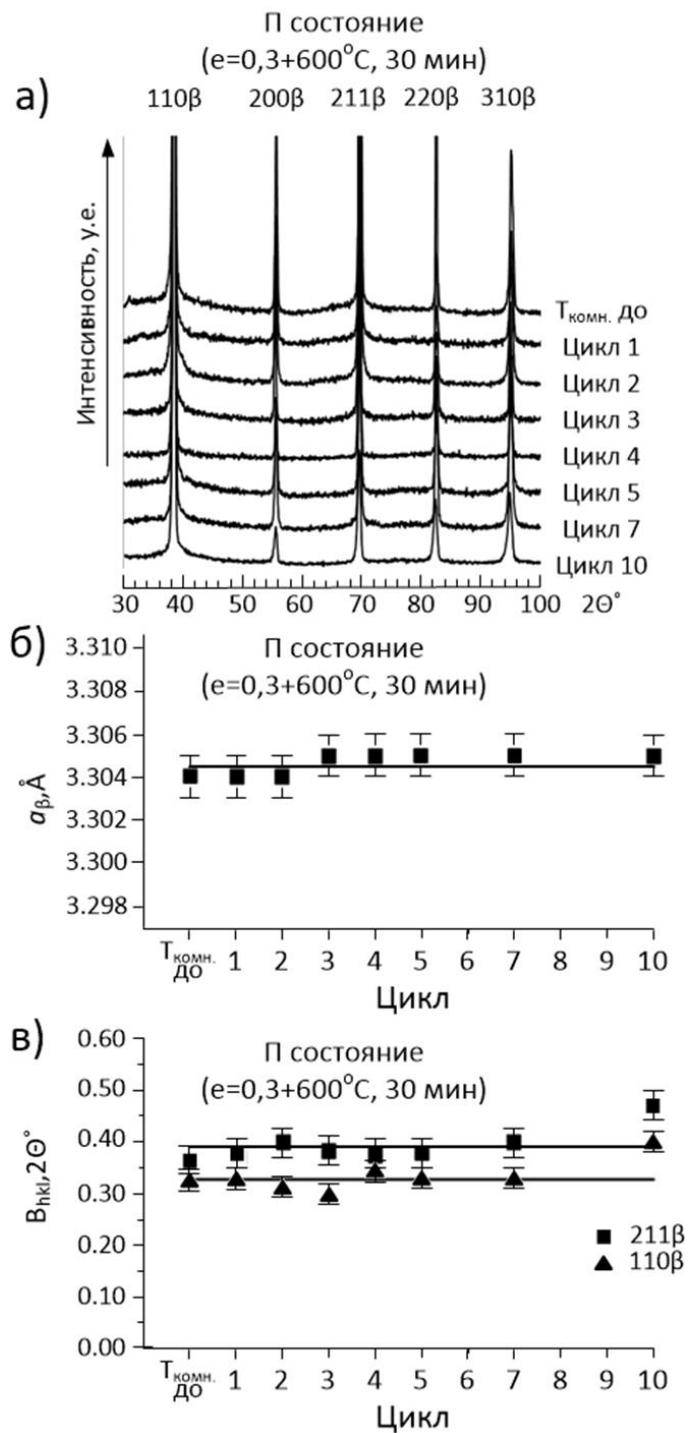


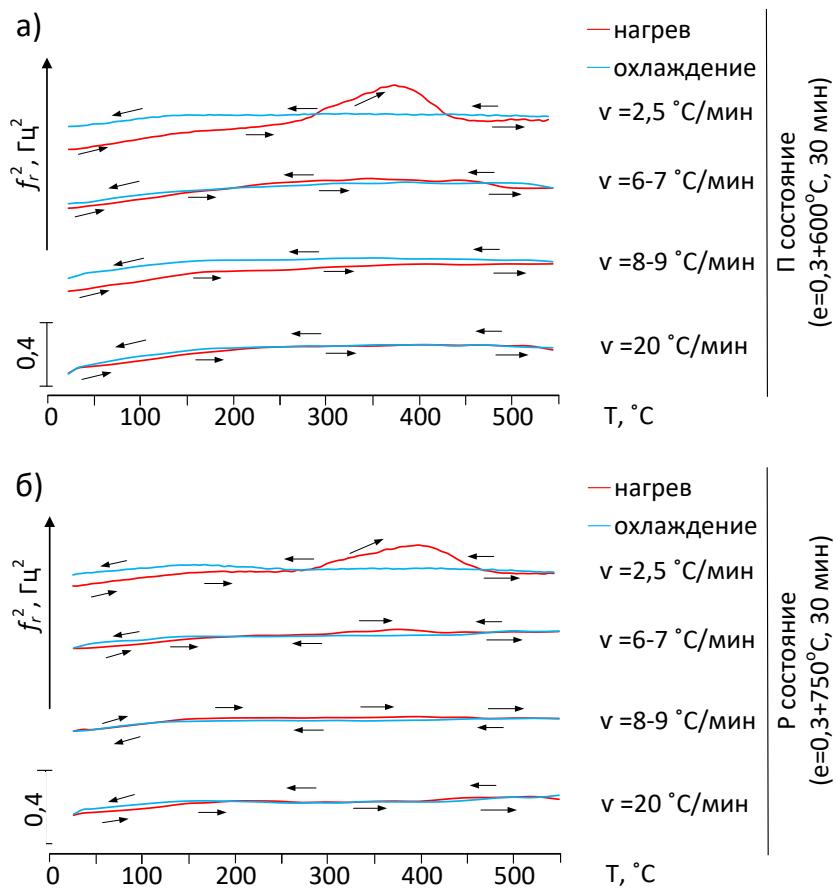
Рисунок 5.7 – Рентгеновские дифрактограммы (а), период решетки a_{β} β -фазы (б) и ширина рентгеновских линий B_{hkl} (в) в Π состоянии сплава Ti-22Nb-6Zr при $T_{\text{комн.}}$ до и после термоциклизации при скорости нагрева-охлаждения 2,5 °C/мин [96]

190

5.2.2. Зависимость элинварного поведения сплава Ti-22Nb-6Zr от скорости нагрева-охлаждения

Поскольку медленное термоциклизирование не привело к двухстороннему элинварному поведению, были проведены эксперименты при более высоких скоростях нагрева-охлаждения в попытке подавить образование ω_{iso} -фазы.

Эксперимент с крутильным маятником для обоих структурных состояний сплава Ti-22Nb-6Zr повторялся при разных скоростях нагрева-охлаждения в диапазоне от 2,5 до 20 °C/мин, с промежуточными скоростями 6-7 и 8-9 °C/мин (рис. 5.8). При увеличении скорости нагрева-охлаждения на кривых нагрева наблюдалось уменьшение площади пика в интервале 300-450 °C, соответствующего образованию ω_{iso} -фазы. Кривые нагрева со скоростью 6-7 °C/мин по-прежнему имели небольшой пик f_r^2 в интервале температур 280-450 °C, а начиная со скорости 8-9 °C/мин кривые нагрева становились практически полностью горизонтальными в интервале температур 150-550 °C. Таким образом, увеличение скорости нагрева-охлаждения подавляло образование ω_{iso} -фазы и приводило к реализации двухстороннего элинварного эффекта в интервале температур 150-550 °C. Температурные коэффициенты f_r^2 при охлаждении и нагреве со скоростью ~20 °C/мин были близки и равны $-6,5 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ для П состояния и $-5,3 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ для Р состояния.



Риунок. 5.8 – Температурная зависимость f_r^2 в (а) Π и (б) Р состояниях сплава Ti-22Nb-6Zr в цикле нагрева-охлаждения с различными скоростями нагрева-охлаждения [96]

Рентгеновские дифрактограммы, полученные при $T_{\text{комн.}}$ до и после эксперимента на крутильном маятнике при различных скоростях нагрева-охлаждения, представлены на рис. 5.9 (а и б). Для обоих структурных состояний фазовый состав соответствовал единственной ОЦК β -фазе (рис. 5.9) и оставался неизменным независимо от скорости нагрева-охлаждения. Для оценки возможных изменений в кристаллической структуре, составе и уровне напряжений β -фазы после одного цикла нагрева-охлаждения при различных скоростях в Π и Р состояниях измеряли период решетки β -фазы a_{β} и ширину на половине высоты B_{hkl} рентгеновских линий $\{110\}_{\beta}$ и $\{211\}_{\beta}$ при $T_{\text{комн.}}$ после каждого цикла (рис. 5.9 в-е). Период решетки β -фазы a_{β} и ширина

B_{hkl} рентгеновских линий $\{110\}_\beta$ и $\{211\}_\beta$ оставались постоянными после цикла нагрева-охлаждения в диапазоне $T_{комн.} \leftrightarrow 550^\circ\text{C}$ с различными скоростями и были равны значениям для состояния до эксперимента (рис. 5.9д и 6е).

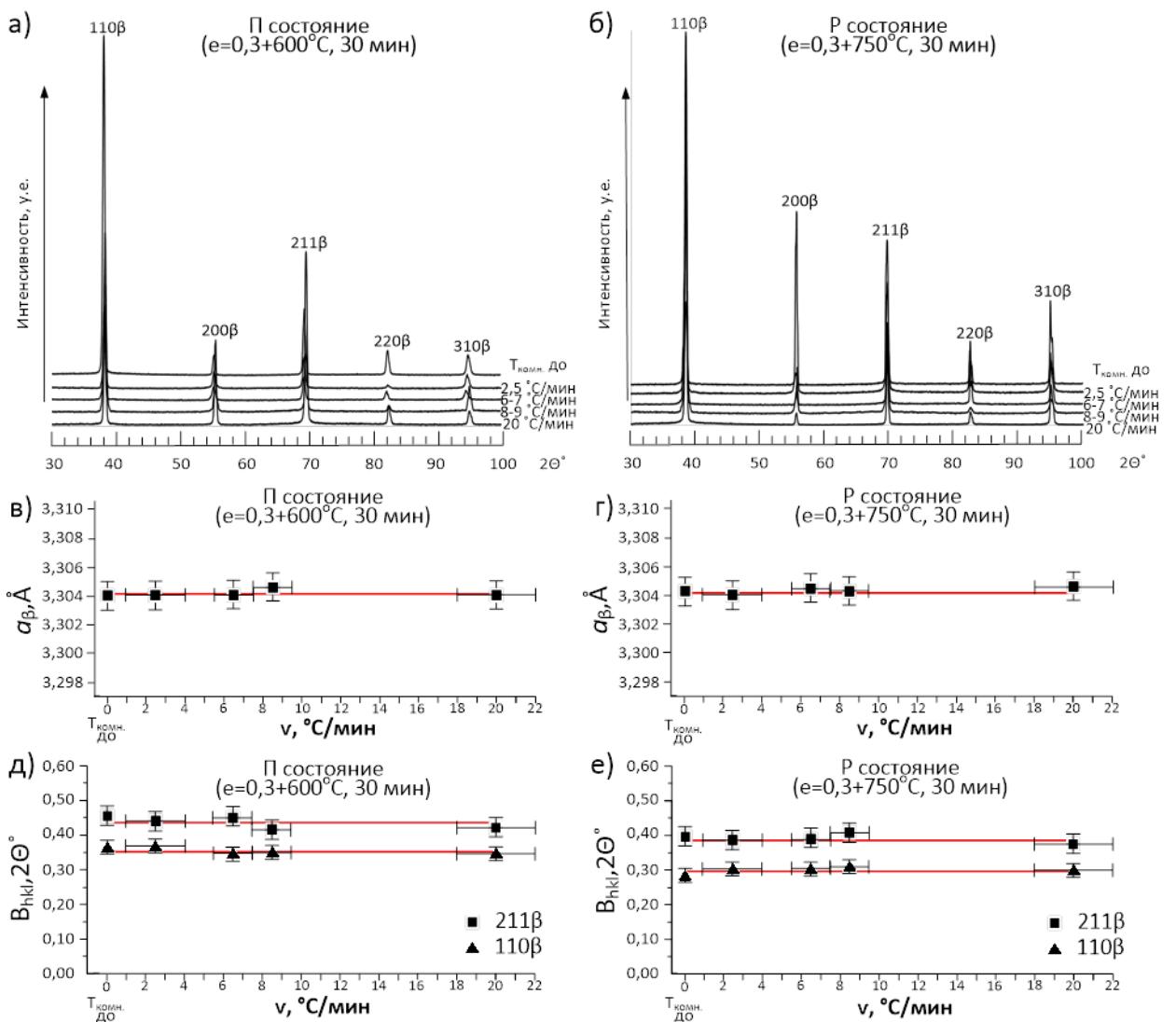


Рисунок 5.9 – Рентгеновские дифрактограммы (а и б), период решетки a_β β -фазы (в и г) и ширины рентгеновских линий B_{hkl} (д и е) в П (а, в и д) и Р (б, г и е) состояниях сплава Ti-22Nb-6Zr при $T_{комн.}$ до и после эксперимента в крутильном маятнике с различными скоростями нагрева-охлаждения [96]

5.2.3. Циклическая стабильность элинварного поведения в сплаве Ti-22Nb-6Zr при высокой скорости нагрева-охлаждения

Эксперимент по нагреву-охлаждению на крутильном маятнике со скоростью ~ 20 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ был повторен 10 раз и показал стабильное двухстороннее элинварное поведение (рис. 5.10). Для структурных П и Р состояний температурные коэффициенты f_r^2 при нагреве-охлаждении в диапазоне 150 - 550 $^{\circ}\text{C}$ ($\Delta T=400$ $^{\circ}\text{C}$) составляли порядка 10^{-5} $^{\circ}\text{C}^{-1}$ (см. табл. 5.1). Кроме элинварного эффекта при термоциклировании наблюдали эффекты, связанные с размягчением предмарктенситной решетки, в виде обратимого снижения модуля упругости и f_r^2 при охлаждении до M_h (примерно -20 $^{\circ}\text{C}$ [43]) и обратимого увеличения модуля упругости и f_r^2 при нагревании в диапазоне температур ниже 150 $^{\circ}\text{C}$.

Рентгеноструктурный анализ при $T_{\text{комн.}}$ после 10-го термического цикла с высокой скоростью (20 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) демонстрирует наличие только ОЦК β -фазы в обеих структурах (рис. 5.11). Форма пиков симметрична, а ширины пиков на половине высоты B_{hkl} равны начальным $B_{\{110\}\beta} = 0,34 \pm 0,03$ и $B_{\{211\}\beta} = 0,43 \pm 0,03$ для П состояния и $B_{\{110\}\beta} = 0,29 \pm 0,03$ и $B_{\{211\}\beta} = 0,39 \pm 0,03$ для Р состояния. Параметр решетки β -фазы $a_{\beta} = 3,304 \pm 0,002\text{\AA}$ после термоциклирования при этой скорости не зависит от структуры и равен значению до циклирования.

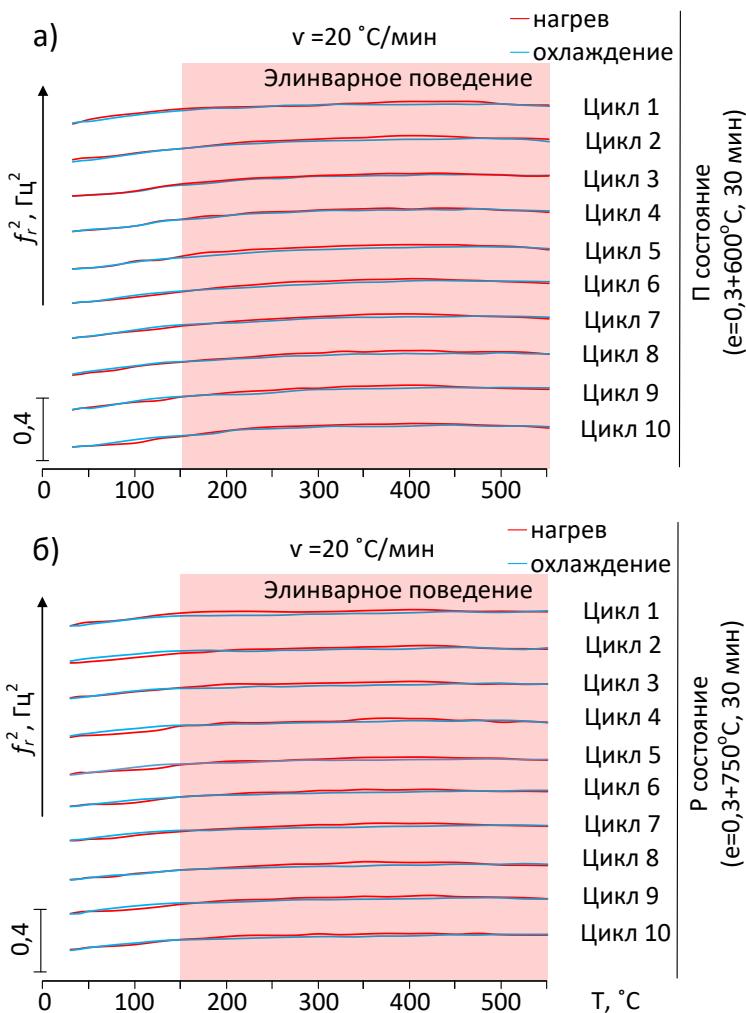


Рис. 5.10 – Температурная зависимость f_r^2 в (а) Π и (б) Р состояниях сплава Ti-22Nb-6Zr в процессе термоциклирования при высокой скорости нагрева-охлаждения ($20^\circ\text{C}/\text{мин}$) [96]

Таблица 5.1 – Температурные коэффициенты f_r^2 при термоциклизации в диапазоне от 550 до 150 °C [96]

| Номер цикла | $\alpha_{fr}^2; 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ | | | |
|-------------|---|------------|-------------|------------|
| | П состояние | | Р состояние | |
| | нагрев | охлаждение | нагрев | охлаждение |
| 1 | 4,9 | 7,0 | 1,2 | 5,1 |
| 2 | 6,1 | 6,8 | 5,4 | 1,7 |
| 3 | 5,5 | 6,1 | 4,7 | 6,7 |
| 4 | 5,1 | 7,4 | 4,8 | 3,8 |
| 5 | 3,3 | 6,0 | 6,2 | 4,9 |
| 6 | 8,0 | 7,7 | 7,2 | 6,8 |
| 7 | 7,3 | 8,1 | 7,2 | 5,1 |
| 8 | 7,7 | 7,5 | 5,9 | 5,7 |
| 9 | 8,0 | 7,4 | 7,6 | 5,2 |
| 10 | 7,2 | 7,0 | 6,0 | 6,4 |

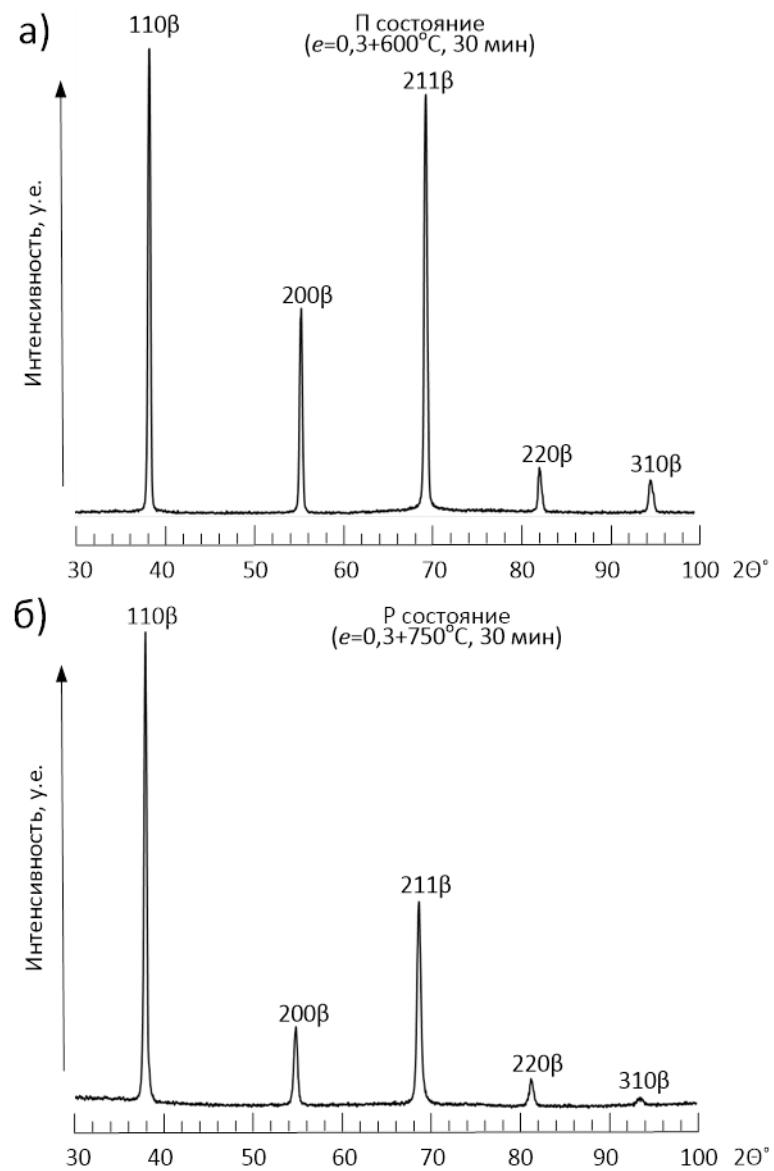


Рисунок 5.11 – Рентгеновские дифрактограммы в (а) П и (б) Р состояниях сплава Ti-22Nb-6Zr при $T_{\text{комн.}}$ после термического циклирования (10 циклов) с высокой скоростью ($20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) [96]

Таким образом, было показано, что термическое циклирование сплава Ti-22Nb-6Zr в диапазоне $T_{\text{комн.}} \leftrightarrow 550^{\circ}\text{C}$ с низкой скоростью нагрева-охлаждения ($2,5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) не приводит к элинварному поведению при нагреве, поскольку частицы ω_{iso} -фазы успевают образоваться и раствориться в течение каждого термического цикла [201]. Однако площадь пика выделения-растворения ω_{iso} -фазы при нагреве на кривой f_r^2 уменьшается

после каждого последующего цикла нагрева-охлаждения. Наиболее интенсивно это снижение происходит с 1-го по 3-й цикл (рис. С16: 3).

Цикл нагрева-охлаждения сплава Ti-22Nb-6Zr (в П и Р состояниях) проводили в диапазоне $T_{комн.} \leftrightarrow 550$ °С, увеличивая скорость нагрева-охлаждения в попытке подавить образование ω -фазы, получить стабильную β -фазу и, таким образом, реализовать двухстороннее элинварное поведение. Увеличение скорости нагрева до 8-9 °С/мин (критическая скорость нагрева) и выше подавляло образование ω_{iso} -фазы (рис. 5.8), ограничивая время для выделения ω_{iso} -фазы, что приводило к двухстороннему элинварному поведению. При критических значениях скорости и выше присутствовала только β -фаза. Было установлено, что полученное двухстороннее элинварное поведение стабильно и повторяется при термоциклизации в интервале 150-550 °С в течение как минимум 10 термических циклов при критической и более высоких скоростях нагрева и может наблюдаться в обоих П и Р структурных состояниях без влияния на кристаллическую решетку стабильной β -фазы.

5.2.4. Проверка полученного двухстороннего элинварного поведения в сплаве Ti-22Nb-6Zr методами численного моделирования и механических испытаний

Описанные выше наблюдения за элинварным 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 элинварного эффекта, а второй открыл возможности для его практического применения.

5.2.4.1.Классическое атомистическое моделирование

Температурные зависимости упругих констант c_{11} , c_{12} и c_{44} для β -сплава Ti-22Nb-6Zr были рассчитаны с помощью классического атомистического моделирования (см. рис. 5.12). Методика расчета на основании первопринципного моделирования межатомного потенциала взаимодействия приведена в [96]. Расчеты были проведены Л.Н. Колотовой и А.И. Зелениной по методике, представленной в [214–216]. Видно, что с повышением температуры константа c_{11} немного увеличивается, константа c_{12} немного уменьшается с температурой, а c_{44} остается практически постоянной в диапазоне температур, где экспериментально наблюдается элинварное поведение: от 150 до 550 °C (423-823 K, $\Delta T=400$ °C).

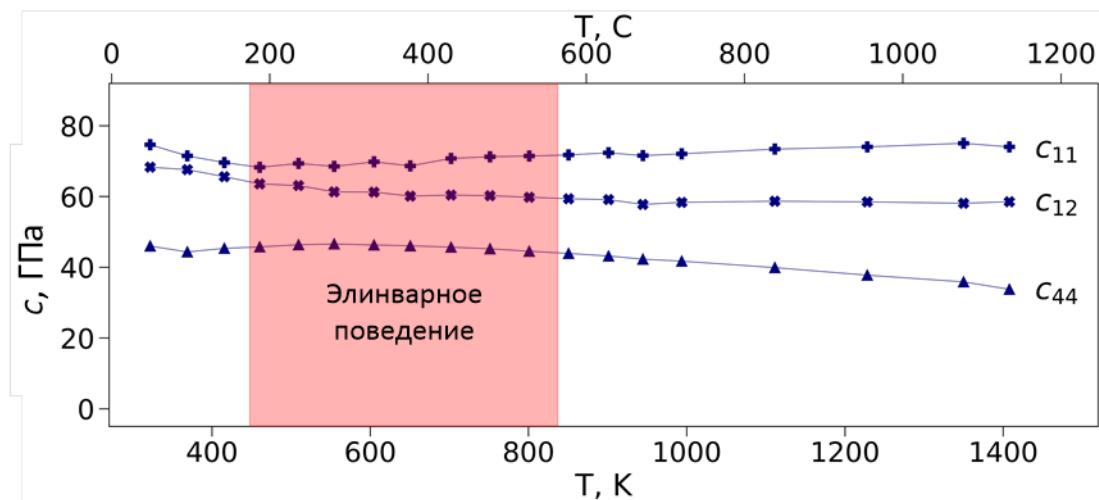


Рисунок 5.12 – Расчетные температурные зависимости констант c_{11} , c_{12} и c_{44} , полученные с помощью классического атомистического моделирования для β -сплава Ti-22Nb-6Zr [96]

На основе полученных констант упругости c_{11} , c_{12} и c_{44} были рассчитаны температурные зависимости модуля Юнга с использованием двух подходов: Фойхта и Райсса. На рис. 5.13 приведены смоделированные значения модуля Юнга β -сплава Ti-22Nb-6Zr в диапазоне температур от

27 °C (300 K) до температуры плавления. В подходе Фойхта изменение модуля Юнга при нагреве значительно меньше, чем в подходе Райсса. При этом подход Фойхта предсказывает традиционное поведение модуля Юнга: его значение, хотя и медленно, но уменьшается с ростом температуры. Этот результат указывает на то, что для систем на основе титана приближение однородности напряжений (Райсса) менее пригодно, чем приближение однородности деформаций (Фойхта), что также было продемонстрировано в работах [217–219]. В приближении Фойхта температурный коэффициент модуля Юнга в диапазоне температур от 150 до 550 °C (т. е. от 423 до 823 K) равен $\alpha_{fr2}=6,7\times10^{-5}$ °C⁻¹, что хорошо согласуется с экспериментальными наблюдениями. Отметим, что моделирование описывает β -фазу как стабильную структуру во всем температурном диапазоне расчетов, что делает его неспособным корректно отразить экспериментально наблюдаемое предмартенситное размягчение решетки ниже 150 °C.

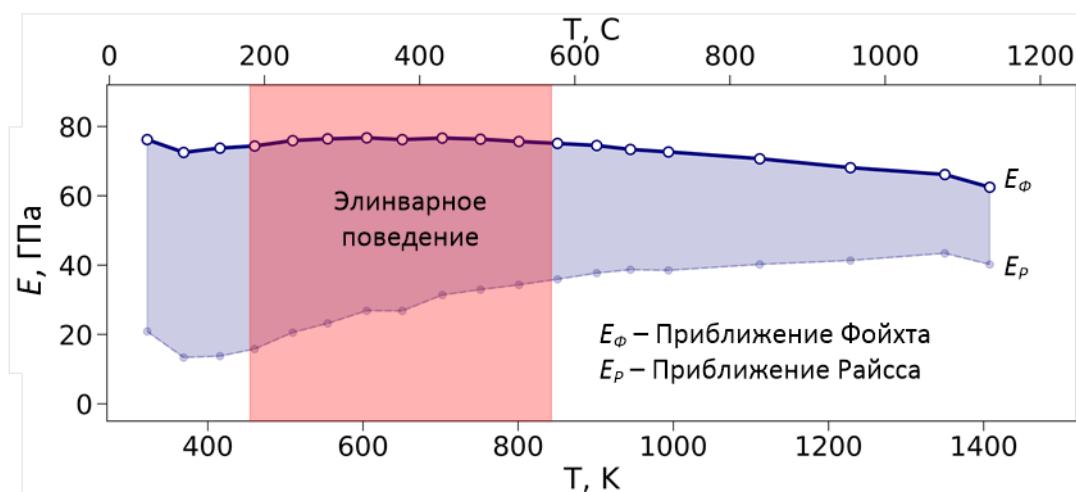


Рисунок 5.13 – Численно смоделированная температурная зависимость модуля Юнга β -фазы в сплаве Ti-22Nb-6Zr (приближения Фойхта и Райсса)
[96]

5.2.4.2. Механические испытания в широком интервале температур

Для дополнительного экспериментального подтверждения элинварного поведения, наблюдавшегося в П и Р состояниях сплава Ti-22Nb-6Zr, на макроскопическом уровне была исследована температурная зависимость «статического» модуля Юнга с помощью деформационного дилатометра *DIL 805 A/D* в режиме сжатия-разгружения образца в упругой области при нагреве-охлаждении со средней скоростью 10 °С/мин (рис. 5.14). На рис. 5.14 показано, что модуль Юнга остается постоянным (в пределах точности метода измерения) в диапазоне температур от 150 до 550 °С в течение первого (а и в) и второго (б и г) циклов нагрева-охлаждения. Отметим, что полученное значение $E=110\pm10$ ГПа является статическим «инженерным» (кажущимся) модулем упругости, который зависит от кристаллографической текстуры и схемы нагружения, и поэтому его нельзя напрямую сравнивать по величине с его динамическим «физическими» эквивалентом, определенным с помощью крутильного маятника или численного моделирования.

Для полной оценки упругого поведения сплава Ti-22Nb-6Zr в П и Р состояниях на том же оборудовании были исследованы температурные зависимости коэффициента Пуассона. В результате значения коэффициента Пуассона оказались постоянными во всем интервале температур испытаний: $\nu = 0,41 \pm 0,03$ (в П состоянии) и $\nu = 0,32 \pm 0,04$ (в Р состоянии). Если в Р состоянии коэффициент Пуассона был близок к коэффициенту Пуассона чистого титана $\nu = (0,30-0,33)$, то в П состоянии он был на 15 % выше, что требует дополнительных исследований.

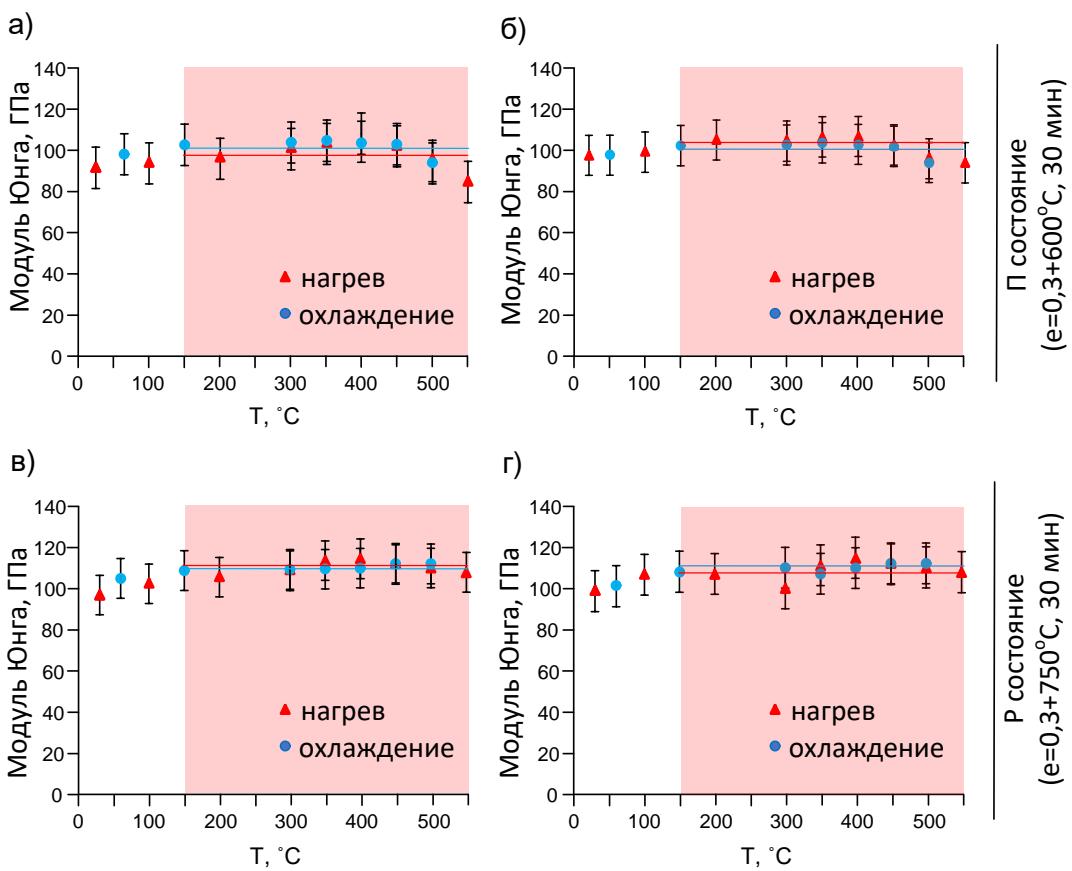


Рисунок 5.14 – Температурная зависимость модуля упругости Е сплава Ti-22Nb-6Zr в состояниях П (а и б) и Р (в и г) при механических испытаниях: а) и в) 1-й термический цикл; б) и г) 2-й термический цикл [96]

Поскольку элинварный эффект часто сопровождается инварным эффектом [186,220], который заключается в близком к нулю коэффициенте линейного теплового расширения (α), также были измерены удлинения образцов во время термоциклирования, и они показали коэффициент линейного теплового расширения $\sim 9 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ (рис. 5.15), что типично для титановых сплавов [221].

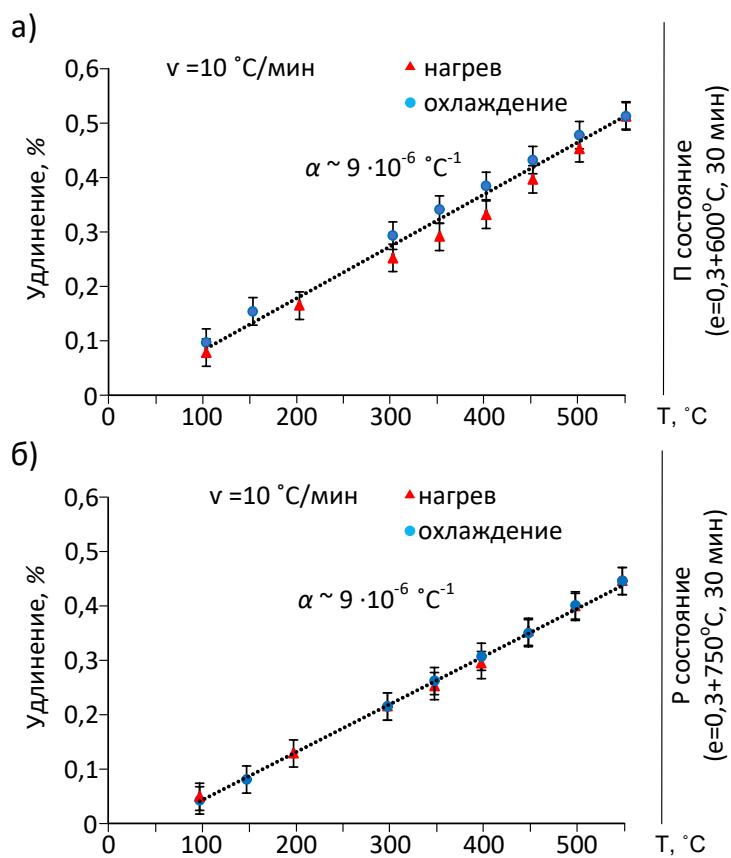


Рисунок 5.15 – Температурная зависимость удлинения в (а) Π и (б) P состояниях сплава Ti-22Nb-6Zr [96]

5.3. Общая оценка результатов исследования нетипичного элинварного поведения СПФ Ti-22Nb-6Zr в контексте элинварных эффектов других типов

5.3.1. Сравнение температурных зависимостей модуля Юнга, определенных в физическом эксперименте, численным моделированием и при механических испытаниях

Поскольку численное моделирование и механические испытания напрямую дают температурную зависимость модуля Юнга, целесообразно перевести результаты эксперимента с крутильным маятником в модуль Юнга

и затем сравнить их. Известно, что модуль Юнга E связан с модулем сдвига G через коэффициент Пуассона ν уравнением:

$$E = G \times 2(1 + \nu).$$

Для прутка квадратной формы с сечением $b \times b$ и осью вращения длиной l модуль сдвига G связан с моментом кручения M уравнением:

$$M = \frac{b^4 \times G}{6 l}.$$

Момент кручения M может быть получен из периода колебаний (t) с помощью уравнения:

$$t = 2\pi \times \sqrt{\frac{I_{\text{общ}}}{M}},$$

где $I_{\text{общ}}$ – момент инерции всей системы (движущихся частей крутильного маятника РКМ-ТПИ и грузов, эти параметры приведены в [96], который может быть рассчитан как $I_{\text{общ}} = I_{\text{грузов}} + I_{\text{установки}}$.

Таким образом, окончательное уравнение для модуля Юнга E имеет вид:

$$E = \frac{48\pi^2 \times (I_w + I_{\text{общ}}) \times l \times (1 + \nu)}{t^2 \times b^4},$$

где b – ширина и толщина образца, l – рабочая длина образца, ν – коэффициент Пуассона, полученный в эксперименте с использованием дилатометра для нагружения (см. результаты механических испытаний).

Поскольку атомистическое моделирование не учитывает дефекты кристаллической решетки, его результаты необходимо сравнивать с экспериментальными результатами, полученными в рекристаллизованном состоянии, в котором таких дефектов немного. На рис. 5.16 сравниваются температурные зависимости модуля Юнга (E), полученные в результате атомистического моделирования (приближение Фойхта), эксперимента с

крутильным маятником ($8\text{--}9$ $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) и механических испытаний на сжатие для рекристаллизованного состояния (P) сплава Ti-22Nb-6Zr в характерном для нетипичного элинварного поведения диапазоне температур.

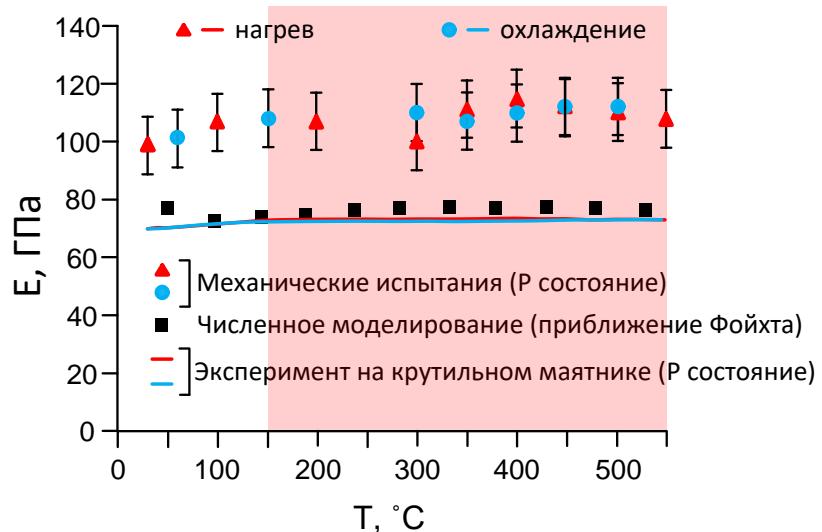


Рисунок 5.16 – Температурные зависимости модуля Юнга E сплава Ti-22Nb-6Zr в P состоянии, полученные с помощью механических испытаний, экспериментов с крутильным маятником и численного моделирования для β -фазы Ti-22Nb-6Zr с использованием подхода Фойхта

[96]

Как видно из рис. 5.16, в физических экспериментах и при численном моделировании модуль упругости β -фазы в температурном диапазоне элинварного поведения остается практически постоянным на уровне 75 ± 3 ГПа. Значения «инженерного» (кажущегося) модуля упругости β -фазы при механических испытаниях оказались выше, чем полученные в эксперименте с крутильным маятником, по причинам, указанным ранее, но они также остаются практически постоянными. Поэтому можно сделать вывод, что обнаруженное нетипичное элинварное поведение является неотъемлемым свойством β -фазы не только для чистого титана (согласно [200]), но и для

некоторых других β -сплавов на основе титана; следовательно, его можно рассматривать как «внутреннее» элинварное поведение, обусловленное упругим механическим взаимодействием, присущим β -решетке данного сплава. Кроме того, важно, чтобы такое элинварное поведение было получено не только в физическом эксперименте (крутильный маятник) и при численном моделировании, но и при механических испытаниях макроскопических образцов, что открывает возможности для практического применения этого эффекта.

5.3.2. Особенности проявления обнаруженного элинварного эффекта в сравнении с элинварными эффектами других типов

Поскольку сплав Ti-22Nb-6Zr является не единственным металлическим материалом, проявляющим элинварное поведение, целесообразно сравнить температурную зависимость нормированного модуля Юнга $E/E_0(T)$ (где E_0 – значение модуля Юнга сплава при $T_{комн.}$) этого сплава с зависимостями $E/E_0(T)$ других металлических материалов с низкой температурной чувствительностью их упругого поведения. Для этого на рис. 5.17 приведено сравнение температурных зависимостей модуля Юнга материалов, демонстрирующих одно и то же явление низкой температурной чувствительности характеристик упругости, но обусловленное различными известными физическими или структурными механизмами: магнитным, фазовым превращением, предмарテンситными явлениями, высокой плотностью дислокаций и низкой симметрией кристаллической решетки.

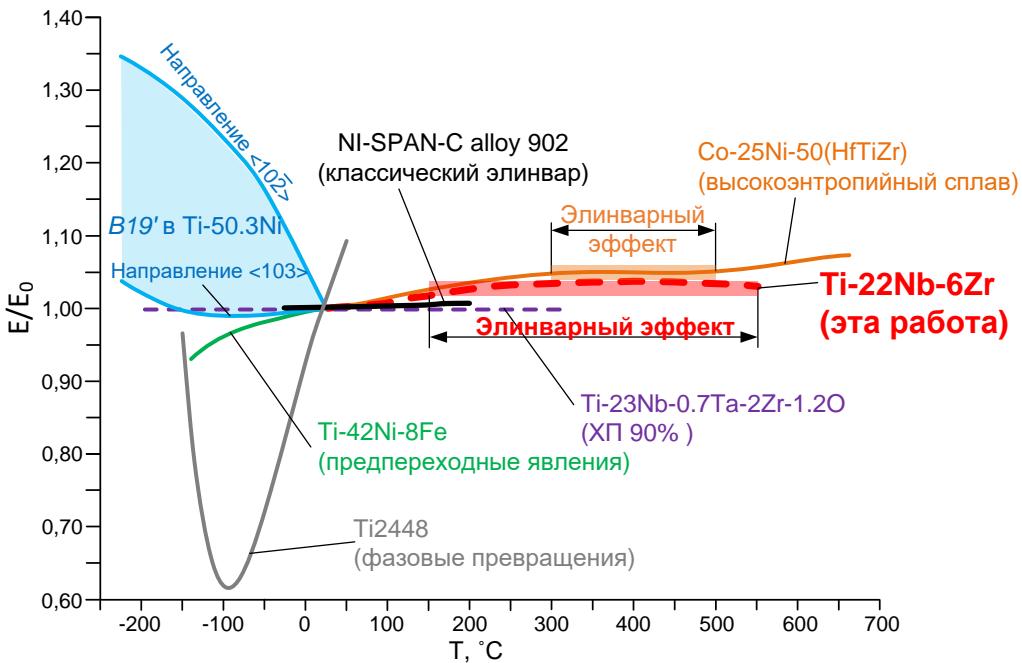


Рисунок 5.17 – Сравнение температурных зависимостей нормированного модуля Юнга (E/E_0) метастабильного β -сплава Ti-22Nb-6Zr с другими металлическими материалами из [46,172,186,194,198,222]

Во-первых, на рис. 5.17 показаны три сплава с относительно низкими температурными изменениями упругих характеристик, вызванными (1) предмарктенситными явлениями и фазовыми превращениями или (2) низкой симметрией решеток [186]. Первая группа представлена здесь сплавами Ti-42Ni-8Fe [46] и Ti2448 [172,223]. Однако, как можно видеть, температурные изменения модулей упругости этих сплавов на самом деле относительно велики, что исключает их из рассмотрения в качестве элинварных материалов. Вторая группа представлена сплавом Ti-50.3Ni с низкосимметричной моноклинной решеткой B19'-марктенсита (состав оценен по температурно-концентрационной зависимости M_k из [34]). В этом сплаве элинварное поведение может быть получено в направлении $<103>_{B19'}$ в диапазоне температур от -200 до 0 °C, в то время как в других направлениях упругие свойства демонстрируют нормальную температурную зависимость, что означает ограниченную возможность практического использования этого

сплава в качестве элинварного материала, причем только в виде специально ориентированного монокристалла.

Далее, как классический сплав *Ni-SPAN-C 902* [198] (магнитная природа элинварного поведения), так и высокоэнтропийный сплав *Co-25Ni-50(HfTiZr)* [222] (сильно искаженная кристаллическая ОЦК решетка) демонстрируют отличную температурную стабильность: первый – в диапазоне температур от -20 до 200 °C, второй – в диапазоне температур от 300 до 480 °C. Однако температурные диапазоны, в которых упругие свойства обоих сплавов остаются стабильными (~200 °C), в два раза уже, чем у сплава *Ti-22Nb-6Zr* (~400 °C).

Наконец, сильно деформированный прокаткой с обжатием 80% сплав *Ti-23Nb-0,7Ta-2Zr-1,2O* демонстрирует стабильность модуля упругости в чрезвычайно большом диапазоне температур от -200 до 330°C [194]. Однако при температуре выше 330°C сплав рекристаллизуется и возвращается к нормальной температурной зависимости модуля упругости. Таким образом, хотя сплав *Ti-22Nb-6Zr* в настоящем исследовании и демонстрирует более узкий диапазон элинварного поведения, чем сильно деформированный сплав *Ti-23Nb-0,7Ta-2Zr-1,2O* (~400 °C по сравнению с ~550 °C), но это поведение сохраняется до гораздо более высоких максимальных температур (~550 °C по сравнению с ~330 °C), что является преимуществом для высокотемпературных применений.

5.4. Поиск нетипичного элинварного поведения в других β -сплавах

Поскольку наблюдаемое элинварное поведение сплава *Ti-22Nb-6Zr* связано с β -фазой и теоретически предсказано в [200] для чистого β -титана, было также проведено экспериментальное исследование некоторых других β -титановых СПФ, включая неупорядоченный β -сплав *Ti-15Nb-18Zr*

[95,147,224,225] и упорядоченный B2-сплав Ti-50,0Ni [53,226], а также стабильный β -сплав Ti-50Nb [227].

Температурные зависимости f_r^2 в диапазоне температур $T_{\text{комн.}} \leftrightarrow 550$ °C были измерены при двух скоростях нагрева-охлаждения (2,5 и 20 °C/мин) для сплавов 15Nb-18Zr и Ti-50Nb и при одной скорости нагрева-охлаждения (2,5 °C/мин) для сплава Ti-50,0Ni (рис. 5.18). Использование только одной скорости нагрева-охлаждения для последнего сплава оправдано тем, что это нестареющий сплав, претерпевающий мартенситное превращение сдвигового типа, поэтому он нечувствителен к изменениям скорости изменения температуры.

Неупорядоченный β -метастабильный Ti-15Nb-18Zr СПФ, в отличие от Ti-22Nb-6Zr, демонстрирует элинварное поведение в гораздо более узком и низко расположенному диапазоне температур: кривые охлаждения и нагрева f_r^2 демонстрируют постоянство значений f_r^2 в диапазоне температур от $T_{\text{комн.}}$ до 180 °C ($\Delta T=155$ °C) при обеих скоростях нагрева-охлаждения (рис. 5.18 а и б). За пределами этого диапазона кривые f_r^2 при охлаждении и нагревании демонстрируют обратимое уменьшение значений f_r^2 с ростом температуры, что характерно для большинства материалов. На кривой нагрева со скоростью 2,5 °C/мин виден выраженный пик в диапазоне 300-400 °C (рис. 5.18 а), который объясняется образованием и растворением ω_{iso} -фазы [80] аналогично тому, как это происходит в Ti-22Nb-6Zr. Быстрый нагрев подавляет образование ω_{iso} -фазы и приводит к отсутствию пика на кривой нагрева f_r^2 (рис. 5.18 б), как это имеет место в Ti-22Nb-6Zr. Для сплава Ti-15Nb-18Zr температурный коэффициент f_r^2 при термоциклировании со скоростью 2,5 °C/мин в интервале $T_{\text{комн.}} \leftrightarrow 180$ °C составляет $a_{fr2} = -6,5 \times 10^{-5}$ °C⁻¹. Температурные коэффициенты f_r^2 при термоциклировании со скоростью 20 °C/мин в том же диапазоне температур составляют $a_{fr2} = -1,7 \times 10^{-5}$ °C⁻¹ при нагреве и $-7,9 \times 10^{-5}$ °C⁻¹ при охлаждении.

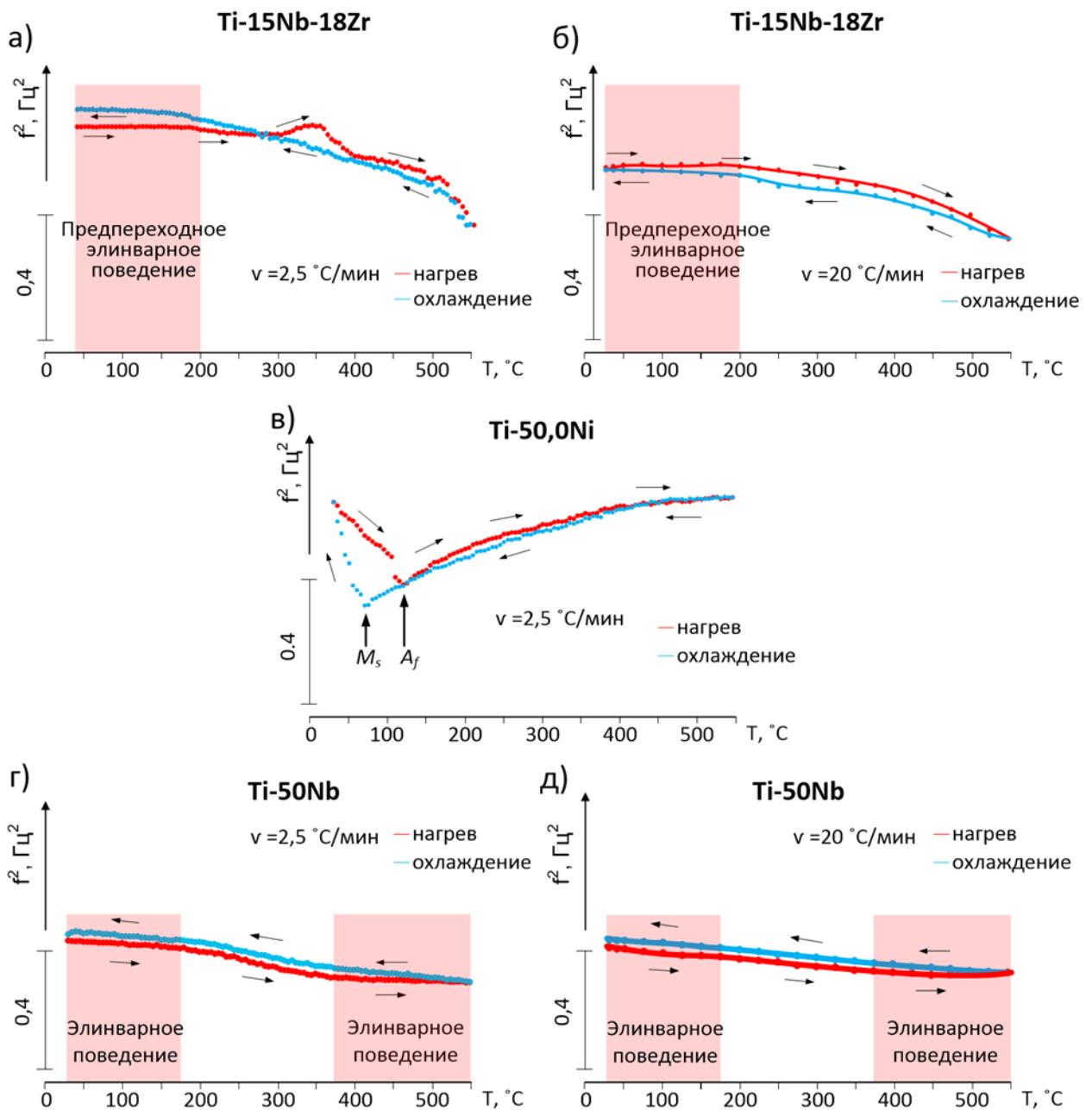


Рисунок 5.18 – Температурная зависимость f_r^2 в неупорядоченном метастабильном β -сплаве Ti-15Nb-18Zr (а и б), упорядоченном B2-сплаве Ti-50Ni с памятью формы (в) и стабильном β -сплаве Ti-50Nb (г и д) при термоциклировании со скоростью $2,5 \text{ } ^\circ\text{C/мин}$ (а, в и г) и $20 \text{ } ^\circ\text{C/мин}$ (б и д)

[96,202]

B2-упорядоченный СПФ Ti-50,0Ni вообще не проявляет элинварного поведения в исследуемом диапазоне температур (рис. 5.18 в). На кривых

нагрева-охлаждения f_r^2 можно наблюдать результаты термоупругого мартенситного превращения $B2 \leftrightarrow B19'$. Начальная температура прямого мартенситного превращения M_h соответствует $75\text{ }^\circ\text{C}$, а конечная температура обратного мартенситного превращения $A_k = 122\text{ }^\circ\text{C}$. На кривых нагрева и охлаждения вблизи температур A_k и M_h f_r^2 уменьшается в результате обратимого предмартенситного размягчения решетки $B2$ -фазы, что хорошо согласуется с литературными данными [53]. Элинварное поведение можно наблюдать при более высоких температурах ($>550\text{ }^\circ\text{C}$) в узком температурном диапазоне вблизи точки, где предмартенситное размягчение решетки окончательно переходит в нормальное температурное поведение модуля Юнга.

На рис. 5.18 г и д показано элинварное поведение β -стабильного сплава Ti-50Nb в двух температурных диапазонах: $T_{комн.} - 180\text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta T=155\text{ }^\circ\text{C}$) и $370 - 550\text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta T=180\text{ }^\circ\text{C}$). Кривые f_r^2 при нагреве-охлаждении имеют два обратимых перегиба при температурах ~ 180 и $\sim 370\text{ }^\circ\text{C}$, между которыми значения f_r^2 возрастают до $|\alpha_{fr2}| \gtrapprox 10^{-4}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, что характерно для обычных сплавов на основе титана [228]. Температурный коэффициент f_r^2 в диапазоне температур элинварного поведения составляет $-4,9 \times 10^{-5}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ при нагреве и $-6,5 \times 10^{-5}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ при охлаждении со скоростью $2,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ и $-1,7 \times 10^{-5}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ при нагреве и $-7,7 \times 10^{-5}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ при охлаждении со скоростью $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. При этом увеличение скорости нагрева-охлаждения с $2,5$ до $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ не приводит к значительным изменениям кривых f_r^2 (сравн. рис. 5.18 г и д).

Для изучения фазового состава и его возможных изменений в ходе экспериментов с крутильным маятником был проведен рентгеноструктурный анализ при $T_{комн.}$ до и после циклов нагрева-охлаждения сплавов Ti-15Nb-18Zr, Ti-50Nb и Ti-50,0Ni (рис. 5.19).

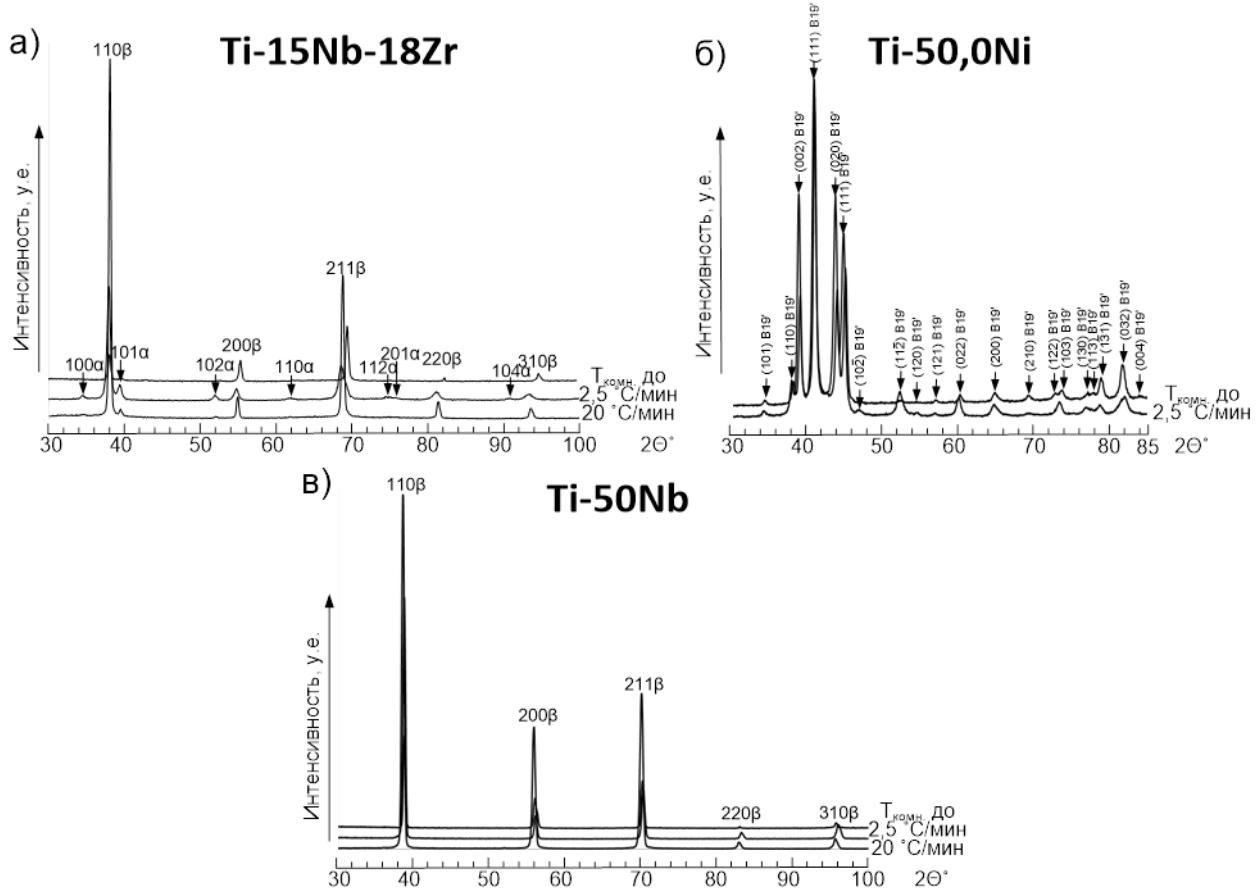


Рисунок 5.19 – Рентгеновские дифрактограммы (а) неупорядоченного β -метастабильного Ti-15Nb-18Zr, (б) B2-упорядоченного Ti-50,0Ni СПФ и (в) β -стабильного сплава Ti-50Nb до и после термоциклирования со скоростями $2,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ (а, в и г) и $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ (а и в) [96,202]

На рис. 5.19а видно, что фазовый состав неупорядоченного Ti-15Nb-18Zr СПФ при $T_{\text{комн.}}$ до и после испытания соответствует ОЦК β -фазе. После термоциклирования появляется небольшое количество α -фазы. Увеличение скорости нагрева-охлаждения с $2,5$ до $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ приводит к уменьшению интенсивности рентгеновских линий α -фазы. На рис. 5.19б показано, что фазовый состав B2-упорядоченного Ti-50,0Ni СПФ при $T_{\text{комн.}}$ до и после испытания соответствует B19'-фазе, что коррелирует с диапазоном температур мартенситного превращения, наблюдаемым на кривых f_r^2 выше $T_{\text{комн.}}$. B2-фаза может присутствовать в сплаве в незначительных количествах,

но ее пики очень слабы и перекрываются пиками $B19'$ -фазы. На рис. 5.19в видно, что фазовый состав сплава Ti-50Nb со стабильной β -фазой остается неизменным при $T_{\text{комн.}}$ до и после испытания и соответствует ОЦК β -фазе независимо от скорости нагрева-охлаждения.

Чтобы разобраться в причинах изменений f_r^2 в сплаве Ti-50Nb, был проведен рентгеновский анализ образцов, нагретых до 300 и 550 °C со скоростью 2,5 °C/мин, с последующей закалкой в воде. Из рис. 5.20 видно, что фазовый состав сплава Ti-50Nb был представлен одной β -фазой с нормальной симметрией пиков, и форма, положение и интенсивность пика оставались стабильными на протяжении всего эксперимента.

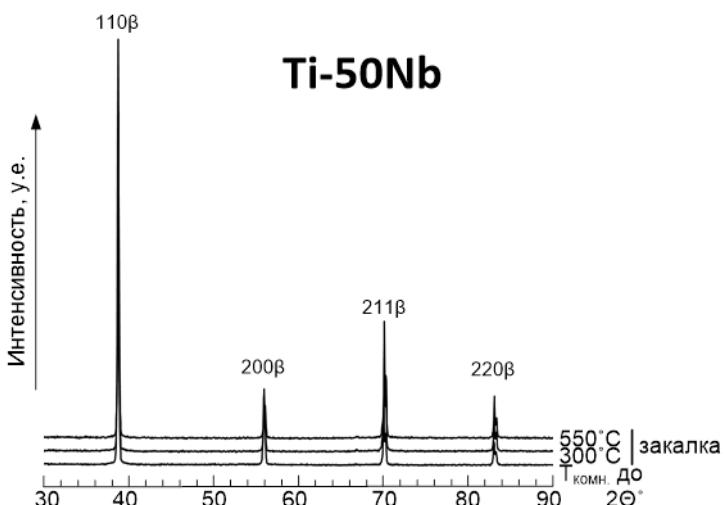


Рисунок 5.20 – Рентгеновские дифрактограммы стабильного β -сплава Ti-50Nb при комнатной температуре и после нагрева до 300 и 550 °C со скоростью 2,5 °C/мин и закалки [96,202]

Чтобы прояснить причины «нормальной» температурной зависимости f_r^2 в диапазоне температур между областями с нетипичным элинварным поведением, была проведена дифференциальная сканирующая калориметрия сплава Ti-50Nb в ходе одного цикла нагрева-охлаждения со скоростью

10 °C/мин. Кривые ДСК на рис. 5.21 показывают отсутствие какого-либо теплового эффекта в интервале температур от ≈ 180 до ≈ 375 °C, между которыми температурный коэффициент f_r^2 быстро изменяется. Результаты ДСК хорошо коррелируют с результатами рентгеноструктурного анализа (рис. 5.19в), где следов фазовых превращений также не было обнаружено. Итак, поиск существования нетипичного элинварного поведения в других титановых сплавах привел к обнаружению этого явления в β -стабильном сплаве Ti-50Nb, но только в двух узких температурных диапазонах, разделенных температурным диапазоном с неэлинварным поведением. Природа такого «нормального» промежутка на кривых f_r^2 может быть отнесена к релаксационным пикам, таким как релаксация Снука [229,230]. Однако для подтверждения этой теории требуются дополнительные детальные исследования. В свою очередь, в метастабильных неупорядоченном β -сплаве Ti-15Nb-18Zr и B2-упорядоченном сплаве Ti-50,0Ni с памятью формы такое элинварное поведение не обнаружено.

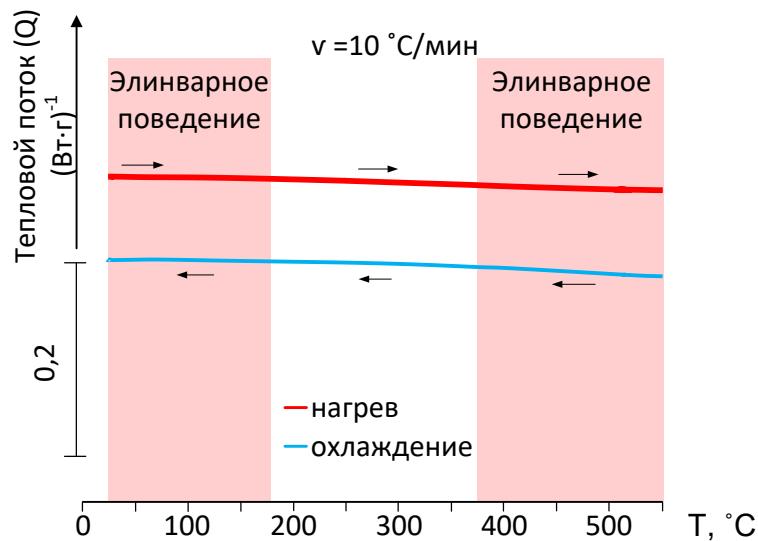


Рисунок 5.21 – ДСК кривые сплава Ti-50Nb [96,202]

5.5. Выводы по Главе 5

Таким образом, по результатам исследований в области аномального упругого поведения высокотемпературной фазы в Ti-Zr-Nb можно сделать следующие выводы:

1. При исследовании β -сплава Ti-22Nb-6Zr впервые обнаружено элинварное поведение нового типа, являющееся примером 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. Это было доказано с помощью физических экспериментов с крутильным маятником, измерения магнитных свойств, рентгенодифракционных исследований, механических испытаний и атомистического моделирования упругих свойств.
2. 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 для подавления образования ω -фазы при нагреве. Такое поведение с температурным коэффициентом $f_r^2 \approx 10^{-5}$ °C⁻¹ является стабильным, повторяемым и не зависит от структурного состояния β -фазы, независимо от того, содержит ли она полигонизованную дислокационную субструктуру или бездефектную рекристаллизованную структуру. В сплаве Ti-22Nb-6Zr в наблюдаемых условиях такое элинварное поведение не сопровождается инварным поведением.
3. 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 узких температурных диапазонах ($T_{\text{комн.}} \leftrightarrow 180$ °C и $370 \leftrightarrow 550$ °C), разделенных неэлинварным диапазоном. В метастабильных неупорядоченном β -Ti-15Nb-18Zr и B2-упорядоченном Ti-50,0Ni СПФ элинварное поведение не обнаружено.

4. 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, обусловливающих 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.

Раздел содержит результаты, опубликованные в работах автора [57, 80, 210], и кандидатской диссертации А.П. Барановой, защищенной под руководством автора [96].

6.1. Сравнение изотермической и атермической ω -фаз

Основное функциональное свойство сплавов с памятью формы системы Ti-Zr-Nb – сверхупругость – можно регулировать путем изменения структурных факторов: размера зерен и субзерен, плотности дислокаций, а также путем старения, связанного с образованием частиц ω -фазы, в том числе наноразмерных [30,231]. В некоторых сплавах, например, близкой системы Ti-Nb-Ta [30], старение, сопровождающееся выделением ω -фазы, легко контролируется и может быть полезным, в то время как в других, таких как Ti-Zr-Nb [30,232], образование ω -фазы быстро приводит к охрупчиванию сплава. Эти данные объясняют большое количество работ, посвященных изучению явлений образования ω -фазы в СПФ на основе Ti-Nb.

Во многих работах наблюдается два типа кинетики образования ω -фазы: (1) атермическая, по которой образуется ω_{ath} -фаза при охлаждении по явно сдвиговому механизму, и (2) изотермическая, по которой образуется ω_{iso} -фаза при изотермическом старении по, как обычно считалось, диффузионному механизму [233,234]. Помимо различной кинетики, наблюдаются и другие различия в условиях их образования. Во-первых, температурный диапазон, соответствующий образованию ω_{ath} -фазы при охлаждении и ее исчезновению при нагревании ($T_{\text{комн.}} \dots -180^{\circ}\text{C}$), очень далек от температурного диапазона изотермического старения, приводящего к зарождению и росту ω_{iso} -фазы ($300 \dots 500^{\circ}\text{C}$) [234,235]. Во-вторых, выделение ω_{iso} -фазы при изотермическом старении не препятствует образованию ω_{ath} -фазы при последующем охлаждении [234]. Более того, легирование Ti-Nb цирконием замедляет образование ω_{iso} -фазы, но способствует образованию ω_{ath} -фазы [236]. С другой стороны, основной параметр гексагональной решетки ω -фазы – соотношение c/a , измеренное для ω_{ath} - и ω_{iso} -фаз в Ti-сплавах, всегда считалось одинаковым [234,237]. Например, для СПФ на основе Ti-Nb действительно были измерены значения c/a , близкие к 0,613 для

ω_{ath} - и ω_{iso} -фаз [238–240], но они никогда не сравнивались между собой для одного и того же сплава. В связи с этим представляется интересным провести прямое сравнительное рентгенодифракционное исследование *in situ* кристаллических решеток атермической и изотермической ω -фаз одного сплава Ti-Nb-Zr с целью получения убедительных данных о природе ω_{ath} - и ω_{iso} -фаз.

Для этого сплав Ti-22Nb-6Zr был подвергнут холодной прокатке с умеренной степенью деформации ($e=0,3$) и последеформационному отжигу при 600 °C (30 мин) для формирования полигонизированной (наносубзеренной) дислокационной субструктуры β -фазы, которая является оптимальным структурным состоянием для потенциального медицинского применения [49], и при 750 °C (30 мин) для формирования эталонной рекристаллизованной структуры β -фазы [50].

Рентгеноструктурные исследования проводили в $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -излучении на дифрактометре *Ultima Rigaku IV*, оснащенном термокамерой *R300*. Были использованы две экспериментальные последовательности (рис. 6.1):

а) Для изучения образования ω_{ath} -фазы *in situ* проводили рентгеновскую съемку сначала при $T_{\text{комн.}}$ (точка сканирования 1), затем при -180°C (2), после чего проводили контрольную съемку при $T_{\text{комн.}}$ после повторного нагрева (3) (рис. 6.1).

б) Для изучения образования ω_{iso} -фазы рентгеновскую съемку проводили при $T_{\text{комн.}}$ после 1 (3'), 3 (5) и 10 ч (6) старения при 300°C (рис. 6.1). Чтобы убедиться в отсутствии образования ω_{ath} -фазы при охлаждении до $T_{\text{комн.}}$, что могло бы исказить результаты исследования, в конце периода старения 3 ч, непосредственно перед охлаждением до $T_{\text{комн.}}$, также было проведена рентгеновская съемка при 300°C (4).

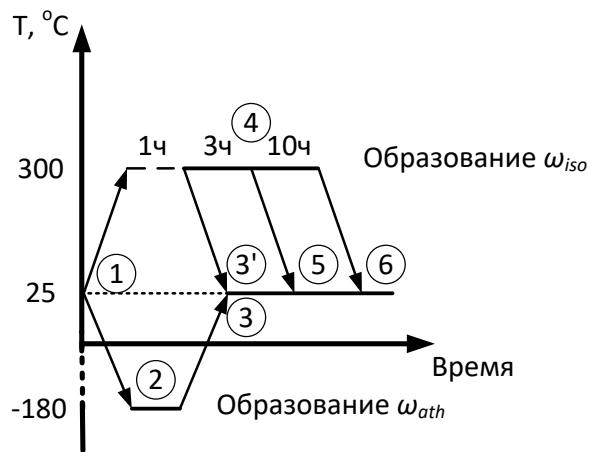


Рисунок 6.1 – Схемы рентгенодифракционного эксперимента для получения и исследования ω_{ath} - и ω_{iso} -фаз. Обведенными цифрами обозначены точки съемки рентгенограмм [57]

Период решетки a_{β} рассчитывали по угловым координатам рентгеновских линий {110}, {200}, {211} и {220} ОЦК β -фазы с использованием экстраполяционной функции Нельсона-Райли [161]. Параметры решетки a и c гексагональной ω -фазы были рассчитаны методом наименьших квадратов, описанным в [55], с предварительной коррекцией положений пиков (001), (111), (002) и (112) ω -фазы по экстраполяционной функции для периода решетки β -фазы.

Отметим, что в состоянии, предшествующем эксперименту, дифракционные линии ω -фазы не были видны при $T_{\text{комн.}}$. Следовательно ω -фаза, образовавшаяся при последующем охлаждении при отрицательных температурах, была определено атермической, а ω -фаза, образовавшаяся в результате старения при 300°C, была определено изотермической.

6.1.1. Экспериментальная схема «а»: образование ω_{ath} -фазы

Фрагменты дифрактограмм, представленные на рис. 6.2, показывают отсутствие значительных следов ω -фазы как при $T_{\text{комн.}}$ до охлаждения до -180°C , так и после повторного нагрева до $T_{\text{комн.}}$. Эта процедура приводит к обратимому росту и исчезновению пиков ω_{ath} -фазы, что указывает на обратимое $\beta \leftrightarrow \omega$ превращение. Такое поведение характерно для ω_{ath} -фазы в исследуемом сплаве [43]. Очень большая ширина рентгеновских линий ω_{ath} -фазы является следствием нанометрового размера структурных элементов (частиц) и больших искажений их решетки от микронапряжений, создаваемых когерентными частицами ω_{ath} -фазы [234].

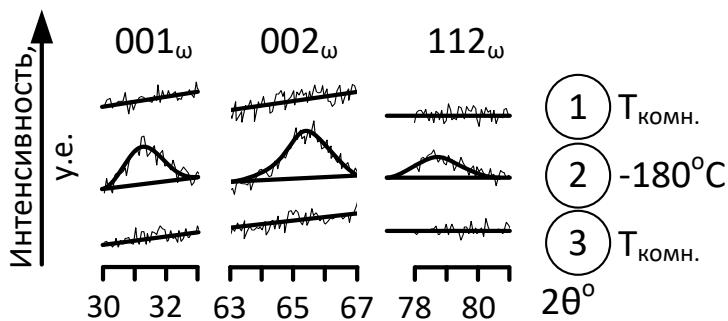


Рисунок 6.2 – Фрагменты дифрактограмм в окрестностях рентгеновских линий ω_{ath} -фазы при $T_{\text{комн.}}$ перед охлаждением (1), после охлаждения при -180°C (2) и при $T_{\text{комн.}}$ после отогрева от -180°C (3) (сплав Ti-22Nb-6Zr (HCC))
[57]

6.1.2. Экспериментальная последовательность «б»: образование ω_{iso} -фазы

Чтобы убедиться в отсутствии значительного образования ω_{ath} -фазы при охлаждении до $T_{\text{комн.}}$ после выдержки при 300°C , сравнивали рентгеновские дифрактограммы, полученные в конце периода выдержки при

300°C (3 ч) и сразу после последующего охлаждения до $T_{\text{комн.}}$ (эти результаты здесь не показаны). Поскольку не наблюдалось существенной разницы в интегральной интенсивности рентгеновских линий между съемками при 300°C и после охлаждения до $T_{\text{комн.}}$, было сделано заключение, что охлаждение на воздухе до $T_{\text{комн.}}$ не привело к дополнительному образованию ω_{ath} -фазы.

Съемки при $T_{\text{комн.}}$ после старения с разными выдержками выявили отчетливые рентгеновские линии ω_{iso} -фазы (рис. 6.3а, б). Чем больше время старения, тем больше интенсивность линий ω_{iso} -фазы и меньше их ширина. Интенсивность и ширина пиков ω_{iso} -фазы увеличиваются со временем старения β -фазы в полигонизированном состоянии более значительно, чем в рекристаллизованном состоянии [30]. Однако не зависимо от структуры материала ширина рентгеновских линий ω_{ath} -фазы (рис. 6.3а) более чем в два раза превышает ширину линии ω_{iso} -фазы.

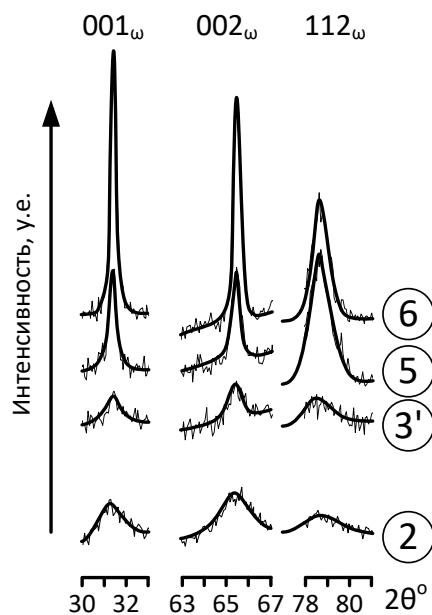


Рисунок 6.3 – Профили рентгеновских линий ω -фазы сплава Ti-22Nb-6Zr, охлажденного до -180°C (2) или выдержанного при 300°C в течение 10 ч (6), 3 ч (5) и 1 ч (3'). Рентгеновские дифрактограммы были записаны при -180°C (2) и при $T_{\text{комн.}}$ (3',5,6) [57]

Параметры решетки (ПР) ω_{ath} -фазы, полученные в ходе эксперимента последовательности «а» (рис. 6.2), непосредственно сопоставлены с ПР ω_{iso} -фазы из экспериментальной последовательности «б» (рис. 6.3) на рис. 6.4: для ω_{iso} -фазы – в зависимости от времени старения, а для ω_{ath} -фазы – как значения, полученные при самой низкой температуре анализа (-180°C). Для сравнения период решетки β -фазы (a_{β}) также показан при $T_{\text{комн.}}$ и при -180°C .

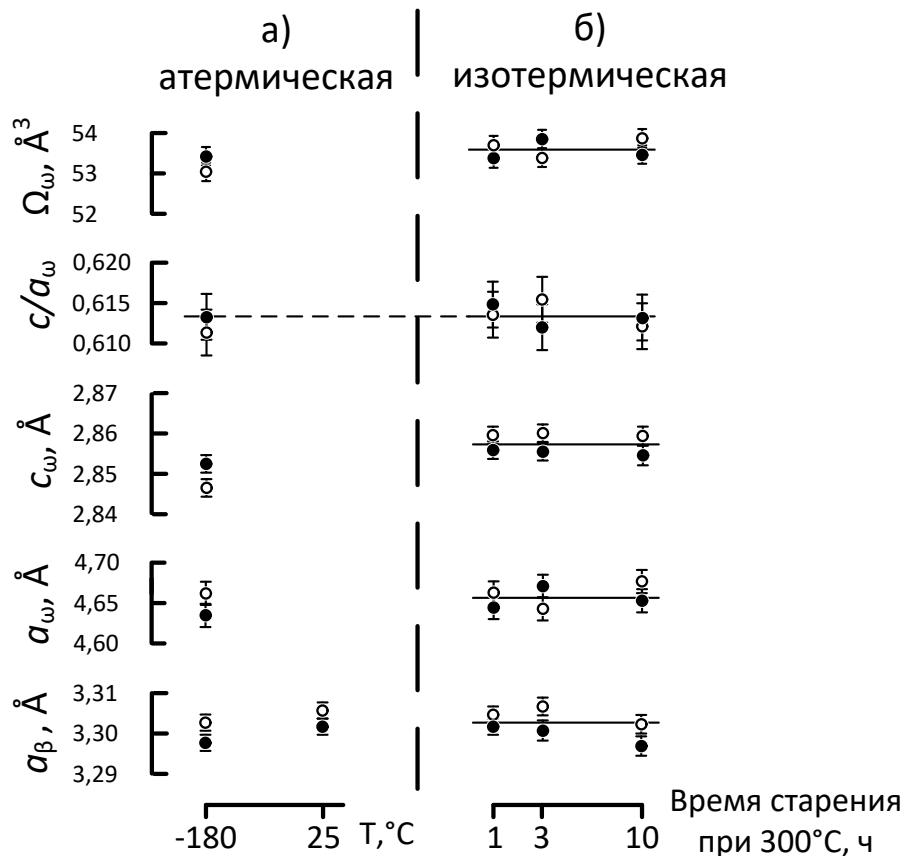


Рисунок 6.4 – Параметры решеток ω_{ath} , ω_{iso} и β -фаз: а) при -180°C и $T_{\text{комн.}}$ в эксперименте "а", б) при $T_{\text{комн.}}$ после старения при 300°C в эксперименте "б"; сплав Ti-22Nb-6Zr в следующих структурных состояниях β -фазы: ● – Π , ○ – P [57]

Как видно из рис. 6.4, параметры решетки ω_{ath} -фазы близки к соответствующим ПР ω_{iso} -фазы. Поскольку параметры решетки любой фазы чувствительны к изменению температуры, параметры элементарной ячейки

(c, a) и объем (Ω) ω_{ath} -фазы, измеренные при -180°C , систематически меньше соответствующих ПР ω_{iso} -фазы, измеренные при $T_{\text{комн.}}$ из-за термического сжатия. Однако независимо от температуры измерения, значение $c/a=0,613\pm0,003$ для ω_{ath} - и ω_{iso} -фаз одинаковы, что совпадает с литературными данными [238–240].

Из рис. 6.4 следует, что ПР β - и ω_{iso} - фаз существенно не изменяются при длительном изотермическом выделении ω -фазы при 300°C , несмотря на предполагаемые структурные явления, лежащие в основе старения этого сплава и заключающиеся в перераспределении легирующих элементов и обеднении ω -фазы ниобием и цирконием, [22]. Это может быть объяснено, во-первых, слабой концентрационной зависимостью параметра решетки β -фазы от количества ниobia [88,146] и, во-вторых, тем, что цирконий из ω -фазы обогащает α -фазу за счет β -фазы [174], однако это требует дополнительного исследования.

Значительно большая ширина рентгеновской линии ω_{ath} -фазы по сравнению с ω_{iso} -фазой (см. рис. 6.3) свидетельствует о более развитом (и потенциально диффузионном при повышенных температурах) процессе релаксации микронапряжений, происходящем после сдвигового зарождения ω_{iso} , по сравнению с ω_{ath} -фазой, образующейся при отрицательных температурах, где диффузионный механизм релаксации невозможен.

Таким образом, сравнительное рентгеноструктурное исследование сплава Ti-22Nb-6Zr в широком интервале температур, охватывающем образование атермической и изотермической ω -фаз, показывает, что эти фазы действительно являются одной и той же фазой с гексагональной решеткой с $c/a=0,613\pm0,003$, хотя и образуются по разной кинетике и сопровождаются различными процессами релаксации микронапряжений.

6.1.3. Влияние состава сплава на параметр c/a ω -фазы

Несмотря на наглядную демонстрацию одинаковости соотношения параметров c/a атермической ω_{ath} - и изотермической ω_{iso} -фаз в случае сплава Ti-22Nb-6Zr, является не очевидным, сохраняется ли такое соотношение ПР при варьировании состава сплавов на этой основе. В рамках работы [80] были проведены исследования новых перспективных для медицинского применения сплавов системы Ti-Zr-Nb, дополнительно легированных tantalом для облегчения контроля образования ω_{iso} -фазы при старении и улучшения их функциональных свойств. За основу был взят перспективный состав сплава Ti-18Zr-14Nb, где часть ниобия замещалось 1, 2 и 3% tantalа, чтобы получить следующие составы сплавов: Ti-18Zr-13Nb-1Ta, Ti-18Zr-12Nb-2Ta и Ti-18Zr-11Nb-3Ta. Сплавы были подвергнуты старению при 300°C в течение 10 часов для формирования заметного количества ω_{iso} -фазы. Рентгенограммы сплавов после старения приведены на рис. 6.5.

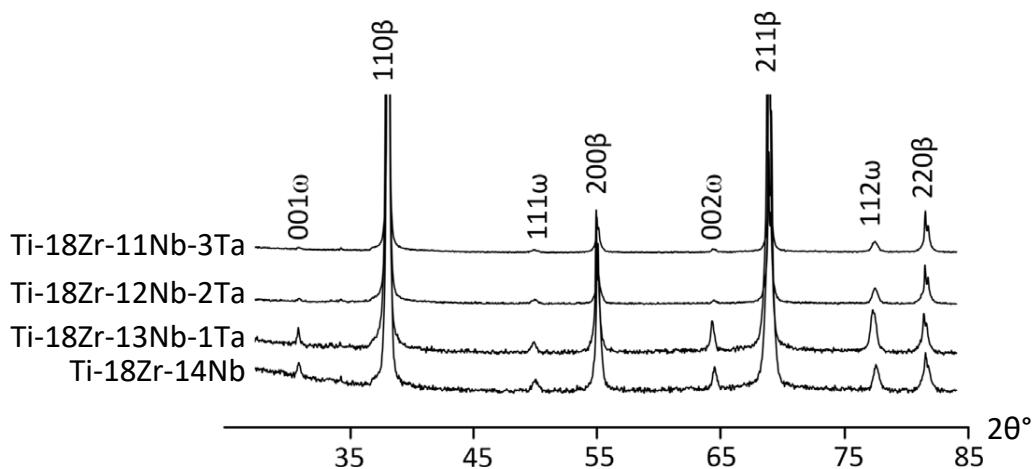


Рисунок 6.5 – Рентгенограммы сплавов Ti-18Zr-14Nb, Ti-18Zr-13Nb-1Ta, Ti-18Zr-12Nb-2Ta, Ti-18Zr-11Nb-3Ta после старения при 300°C, 10 часов [80]

Как видно из рентгенограмм, приведенных на рис. 6.5, после старения в течение 10 часов во всех сплавах присутствуют рентгеновские линии (001), (111), (002) и (112) ω_{iso} -фазы. Причем линия (112) $_{\omega}$ наиболее интенсивная из всех. По мере увеличения замещения ниобия танталом интенсивность рентгеновских линий ω_{iso} -фазы падает. На рис. 6.6 показано отношение суммарной интегральной интенсивности рентгеновских линий ω_{iso} -фазы к суммарной интегральной интенсивности рентгеновских линий β -фазы для различных сплавов. Эта диаграмма показывает, что образование ω_{iso} -фазы также замедляется (но не полностью подавляется) при увеличении содержания тантала. Этот эффект в определенном смысле повторяет влияние добавления тантала на атермическое образование ω_{ath} -фазы. Оказывается, добавление тантала подавляет образование ω -фазы как с изотермической, так и с атермической кинетикой превращения. Для ω_{iso} -фазы это может быть прямым следствием тормозящего влияния тантала на диффузию в титановых сплавах [57], что замедляет движение атомов и релаксацию микронапряжений. Но эта причина вряд ли может играть роль в случае криогенной области температур, в которой образуется ω_{ath} -фаза и где диффузионные процессы незначительны. Поэтому, причина влияния добавки тантала на развитие $\beta \rightarrow \omega$ превращений с различной кинетикой требует выяснения.

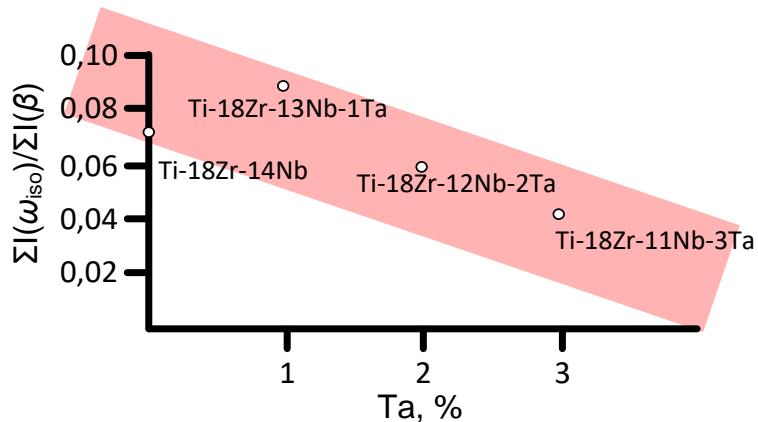


Рисунок 6.6 – Относительные суммарные интенсивности рентгеновских линий ω_{iso} -фазы $\Sigma I(\omega_{\text{iso}})/\Sigma I(\beta)$ в зависимости от содержания тантала [80]

Расчет параметров решетки ω -фазы подтверждает, что гексагональные ω_{ath} - и ω_{iso} -фазы имеют одинаковое характерное значение параметра c/a , которое выглядит следующим образом: $c/a = 0.613 \pm 0.003$ для всех сплавов независимо от состава (рис. 6.7). Этот экспериментальный факт подтверждает вывод работы [57], основанный на исследовании СПФ Ti-Nb-Zr, о том, что ω_{ath} и ω_{iso} представляют собой одну и ту же фазу, но отличаются друг от друга кинетикой процессов релаксации микронапряжений. Можно только добавить, что различие может заключаться не только в кинетике, но и в механизме процессов релаксации. Например, при образовании атермической ω -фазы основную роль играет релаксация микронапряжений путем образования мартенсита напряжений, а изотермической – срыв когерентности решеток матрицы и выделения, с образованием эпитаксиальных дислокаций и их движением.

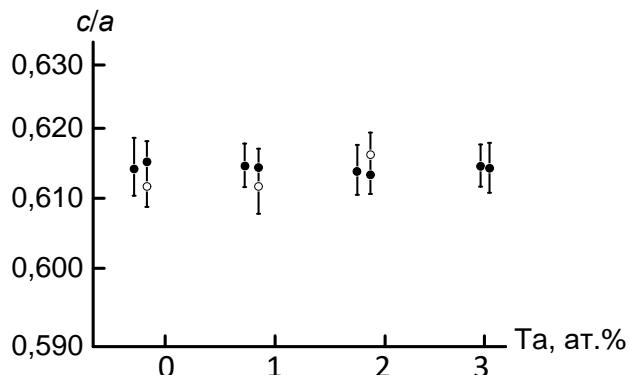


Рисунок 6.7 – Соотношение параметров решетки c/a ω -фазы в зависимости от содержания тантала в сплавах Ti-18Zr-14Nb, Ti-18Zr-14Nb-1Ta, Ti-18Zr-13Nb-1Ta, Ti-18Zr-13Nb-2Ta, Ti-18Zr-12Nb-2Ta, Ti-18Zr-11Nb-3Ta: ω_{iso} (●) и ω_{ath} (○) [80]

Таким образом, можно сделать вывод, что атермическая ω_{ath} - и изотермическая ω_{iso} -фаза есть одна фаза во всей системе сплавов Ti-Zr-Nb, в

том числе и легированных третьим компонентом, характеризующаяся соотношением параметров решетки $c/a = 0.613 \pm 0.003$, а ее атермическая и изотермическая разновидности, отличающиеся кинетикой и механизмом релаксации микронапряжений.

6.2. Механизм образования изотермической ω -фазы

Если в случае образования атермической ω_{ath} -фазы механизм не вызывает сомнений, то сделанный выше вывод о едином механизме образования атермической ω_{ath} - и изотермической ω_{iso} -фаз не дает однозначного ответа на вопрос о роли диффузионного механизма в образовании изотермической ω_{iso} -фазы. Кроме того, известно, что на образование ω_{iso} -фазы влияют различия в условиях нагрева, выдержки и охлаждения при старении [206,236,237,241], но влияние этих различий на кинетику образования фазы до конца не изучено [231,242]. И если бы диффузионный механизм в образовании ω_{iso} -фазы играл первостепенную роль, то такое влияние было бы минимальным или вообще отсутствовало, а процесс образования ω_{iso} -фазы зависел бы только от температуры и времени выдержки.

Чтобы разобраться во вкладах сдвигового и диффузионного механизмов в процесс образования ω_{iso} -фазы, был выбран сплав Ti-22Nb-6Zr, подвергнутый холодной прокатке с истинной деформацией $e = 0,3$ и ПДО при 600°C в течение 30 минут для формирования в β -фазе полигонизированной дислокационной субструктуре, обеспечивающей оптимальное сочетание функциональных свойств [49]. Были выбраны следующие четыре схемы температурно-скоростных режимов для достижения температуры старения 300°C :

- (1) быстрое охлаждение после выдержки при температуре ПДО до $T_{\text{комн.}}$ с последующим быстрым нагревом (рис. 6.8а);
- (2) медленное охлаждение после выдержки при ПДО до $T_{\text{комн.}}$ с последующим медленным нагревом (рис. 6.8б);
- (3) медленное охлаждение после выдержки при ПДО до $T_{\text{комн.}}$ с последующим быстрым нагревом (рис. 6.8в);
- (4) прямое медленное охлаждение после выдержки при ПДО до температуры старения (рис. 6.8г).

Быстрое охлаждение соответствовало охлаждению в воде ($\sim 500^{\circ}\text{C}/\text{с}$), быстрый нагрев – нагреву в печи ($\sim 20^{\circ}\text{C}/\text{с}$), а медленные охлаждение и нагрев – охлаждению и нагреву в печи со скоростью $2,5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Для стабилизации структуры и предотвращения неконтролируемого образования ω_{iso} -фазы после всех процедур старения проводили охлаждение в воде.

Рентгенофазовый анализ проводили при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-3 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Наиболее интенсивное образование ω_{iso} -фазы соответствовало быстрому охлаждению до комнатной температуры с последующим быстрым нагревом (рис. 6.8а). Все остальные схемы либо вообще не приводили к образованию ω_{iso} -фазы (старение в течение 1 ч), либо приводили к появлению незначительных следов выделений (старение в течение 3 ч) (рис. 6.8б-г). Этот эксперимент прямо доказывает ускоряющее влияние больших «начальных» (закалочных) напряжений на образование ω_{iso} -фазы [242] и важную роль быстрого нагрева для поддержания этих напряжений в нерекристаллизованном состоянии до достижения температуры и в ходе старения. Напротив, как слабые «начальные» напряжения, возникающие при медленном охлаждении, так и релаксация «начальных» напряжений при медленном нагреве, очевидно, радикально уменьшают число предпочтительных мест для образования ω_{iso} -фазы при старении.

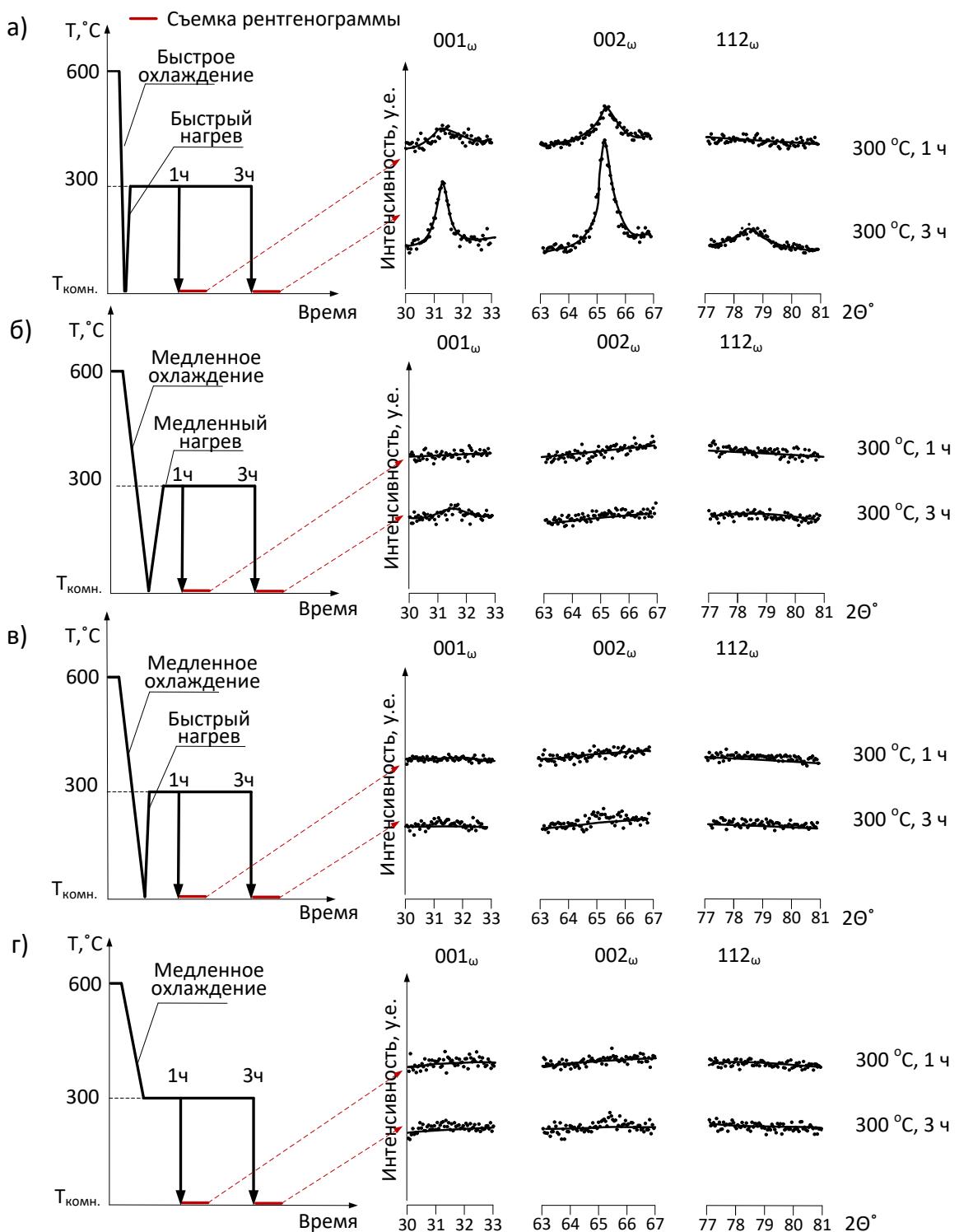


Рисунок 6.8 – Фрагменты рентгеновских дифрактограмм вблизи положений линий ω_{iso} -фазы после старения при 300 °C. Схемы выхода в интервал старения: (а) быстрое охлаждение до $T_{комн.}$ с последующим быстрым нагревом; (б) медленное охлаждение до $T_{комн.}$ с последующим медленным нагревом; (в) медленное охлаждение до $T_{комн.}$ с последующим быстрым нагревом; (г) медленное охлаждение до температуры старения [210]

Исследование структуры и фазового состава проводили на просвечивающем электронном микроскопе *JEOL JEM-2100* при напряжении 200 кВ. На рис. 6.9 видно, что частицы ω_{iso} -фазы имеют вытянутую форму с отношением ширины к длине $\sim 1/3$. Это косвенно свидетельствует о том, что механизмом образования ω_{iso} -фазы в основном является сдвиг решетки, а не диффузионное перераспределение легирующих элементов, так как в противном случае частицы ω_{iso} -фазы стремились бы при росте к окружной форме.

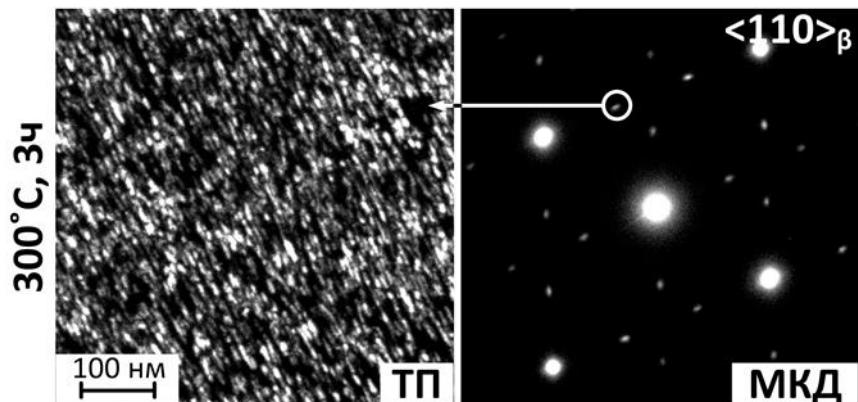


Рисунок 6.9 – ПЭМ после выдержки сплава Ti-22Nb-6Zr в течение 3 ч при 300°C. Темнопольное изображение (слева) от обведенного кружком рефлекса ω -фазы на МКД картине (справа) [210]

Таким образом, можно было бы предположить, что ω_{iso} -фаза имеет сдвиговый механизм образования и роста частиц, контролируемый напряжениями, без существенного вклада диффузионного распределения элементов, в рамках условий старения в данном исследовании. Высокие «начальные» напряжения, сохранившиеся до начала и в ходе старения, создают предпочтительные места для образования ω_{iso} -фазы, что радикально ускоряет процесс выделения. Однако в работе [174] методом локального атомного зонда было выявлено, что образование ω_{iso} -фазы в некоторых

сплавах Ti-Nb-Zr сопровождается перераспределением элементов через границу частиц ω_{iso} -фазы. В тоже время прямых доказательств влияния такой диффузии элементов на химический состав основного тела матрицы β -фазы в сплаве Ti-22Nb-6Zr нет. Вклад диффузионного механизма в формирование ω_{iso} -фазы в различных условиях старения по-прежнему остается неясным.

Более того, в работе [201] в сплаве Ti-22Nb-6Zr при нагреве наблюдали $\beta \rightarrow \omega_{\text{iso}} \rightarrow \beta$ превращение, а при последующем охлаждении оно отсутствовало (см. подробности в Главе 4 диссертации). Поскольку в работе [210] был сделан вывод о том, что ведущий механизм образования ω_{iso} -фазы – сдвиговой, вопрос о стабильности образования ω_{iso} -фазы при повторяющихся нагревах-охлаждениях также представляет значительный интерес. Таким образом, представлялось важным более детально изучить роль диффузии элементов в процессе образования сдвиговой ω -фазы и ее влияния на стабильность характеристик $\beta \rightarrow \omega_{\text{iso}}$ превращения при термоциклизации в СПФ Ti-22Nb-6Zr.

Для определения фазового состояния после циклов нагрев-охлаждение и после закалки в воде от характерных температур, как в [201] (250 °C, 375 °C и 550 °C при нагреве), для 1-го, 4-го и 10-го циклов нагрева-охлаждения (рис. 6.10) проводили рентгеновский дифракционный анализ при $T_{\text{комн.}}$ с использованием дифрактометра ДРОН-4 в $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -излучении. Средняя скорость нагрева-охлаждения составляла $\sim 2,5$ °C/мин за исключением случаев закалки в воде.

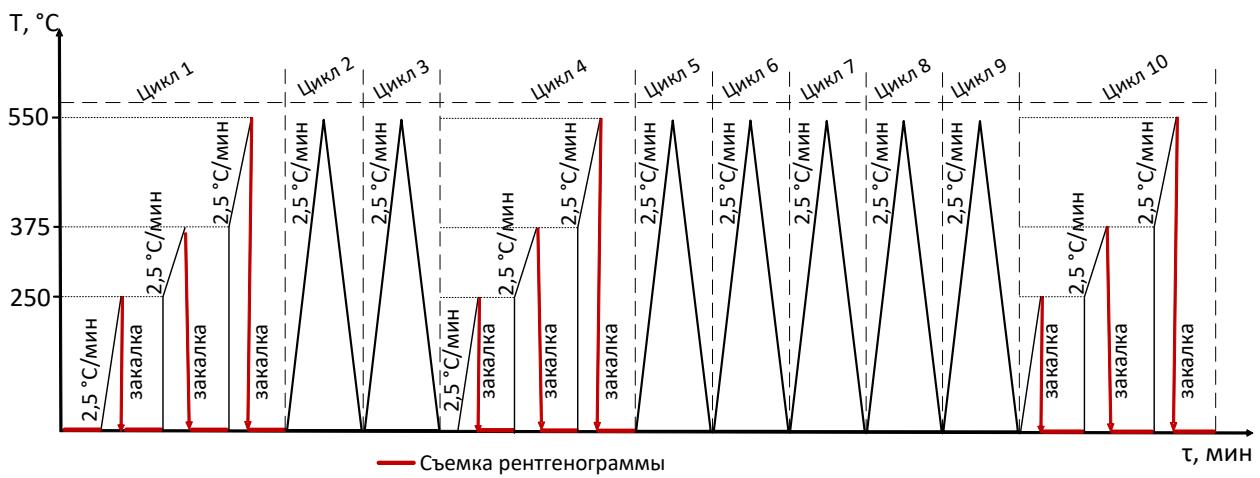


Рис. 6.10 – Схема проведения рентгенодифракционного анализа во время циклирования [96]

Чтобы ответить на вопрос, вносит ли диффузионное перераспределение элементов вклад в $\beta \rightarrow \omega$ превращение, в полигонизованном сплаве Ti-22Nb-6Zr методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) было изучено распределение компонентов (Ti, Nb, Zr) в β -фазе в непосредственной близости от частиц ω -фазы, образовавшихся после старения при 300 и $375\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3 ч). Температура $375\text{ }^{\circ}\text{C}$ была выбрана дополнительно, так как именно при ней наблюдается пик на кривой $f_r^2(T)$, связанный с образованием ω -фазы [201], то есть еще происходит достаточно интенсивное выделение ω -фазы, но в условиях повышенной диффузионной подвижности компонентов при более высокой температуре. На рис. 6.11 представлены ПЭМ изображения микроструктуры сплава в светлом и темном поле после старения, а также соответствующие МКД картины.

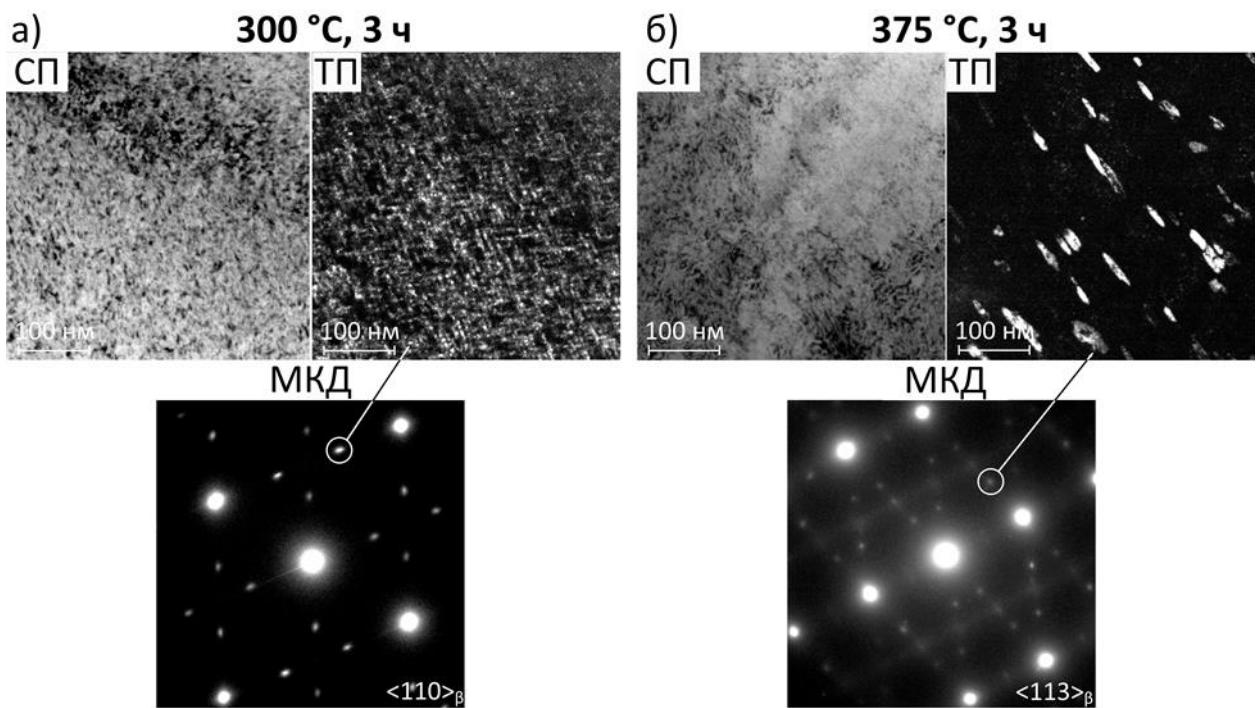


Рисунок 6.11 – ПЭМ после старения в течение 3 ч при 300 (а) и 375 °С (б) отожженного при 600 °С Ti-22Nb-6Zr СПФ: СП – светлопольные изображения, ТП – темнопольные изображения, МКД – микродифракционные изображения. ТП-изображения получены из рефлексов ω -фазы, обозначенных кольцами [96]

После старения при обеих температурах образуются вытянутые частицы ω_{iso} -фазы или ряды частиц, что согласуется с данными в [243,244]. Это может косвенно свидетельствовать о том, что $\beta \rightarrow \omega$ превращение реализуется преимущественно механизмом сдвига. В противном случае в случае диффузионно-контролируемого образования частицы, как правило, более равноосные [88,245]. Размер частиц ω_{iso} -фазы после старения при 300 °С, 3 ч составляет $5...7 \times 15...30$ нм. Повышение температуры старения до 375 °С приводит к увеличению размера частиц ω_{iso} -фазы примерно в 3 раза.

Для исследования использован сканирующий просвечивающий электронный микроскоп высокого разрешения *FEI Technai Osiris*, оснащенный системой *SuperX EDX*. Линейный сканирующий анализ ЭДС

проводили с шагом 0,4 нм и шириной луча 0,3 нм. Изображения микроструктуры, полученные в режиме сканирования, при меньшем и большем увеличении после старения при 300 °C и 375 °C и соответствующее распределение локальных концентраций элементов Ti, Nb и Zr в областях β -фазы, окружающих частицу ω -фазы, и в самой частице ω -фазы показаны на рис. 6.12. После старения при 300 °C концентрации кривые титана и ниобия демонстрируют неупорядоченные противоположные колебания вдоль линии сканирования (рис. 6.12а). Эти колебания наблюдаются как в матрице β -фазы, так и внутри частиц ω -фазы. Величины и ширины таких колебаний внутри частиц не отличаются от наблюдавшихся в матрице. Это означает, что частицы ω -фазы «унаследовали» распределение элементов, существовавшие в матрице β -фазы до $\beta \rightarrow \omega_{\text{iso}}$ превращения, без явных признаков диффузии элементов.

Ситуация изменилась после повышения температуры старения с 300 до 375 °C (рис. 6.12б). В областях, близких к частицам ω_{iso} -фазы, произошли противоположные изменения концентрации титана и ниобия: концентрация титана увеличилась, а концентрация ниобия уменьшилась внутри частиц, а в приграничных областях – наоборот. Отметим, что изменения концентрации в приграничных областях были неравномерными, как и в работе [174], то есть более интенсивными с одной стороны частицы, чем с другой. Состав основного объема матрицы β -фазы оставался стабильным после образования ω_{iso} -фазы (рис. 6.12б). После обоих режимов старения концентрация циркония оставалась постоянной и равной 6 % в ω_{iso} -фазы и β -матрице, как и в работе [174].

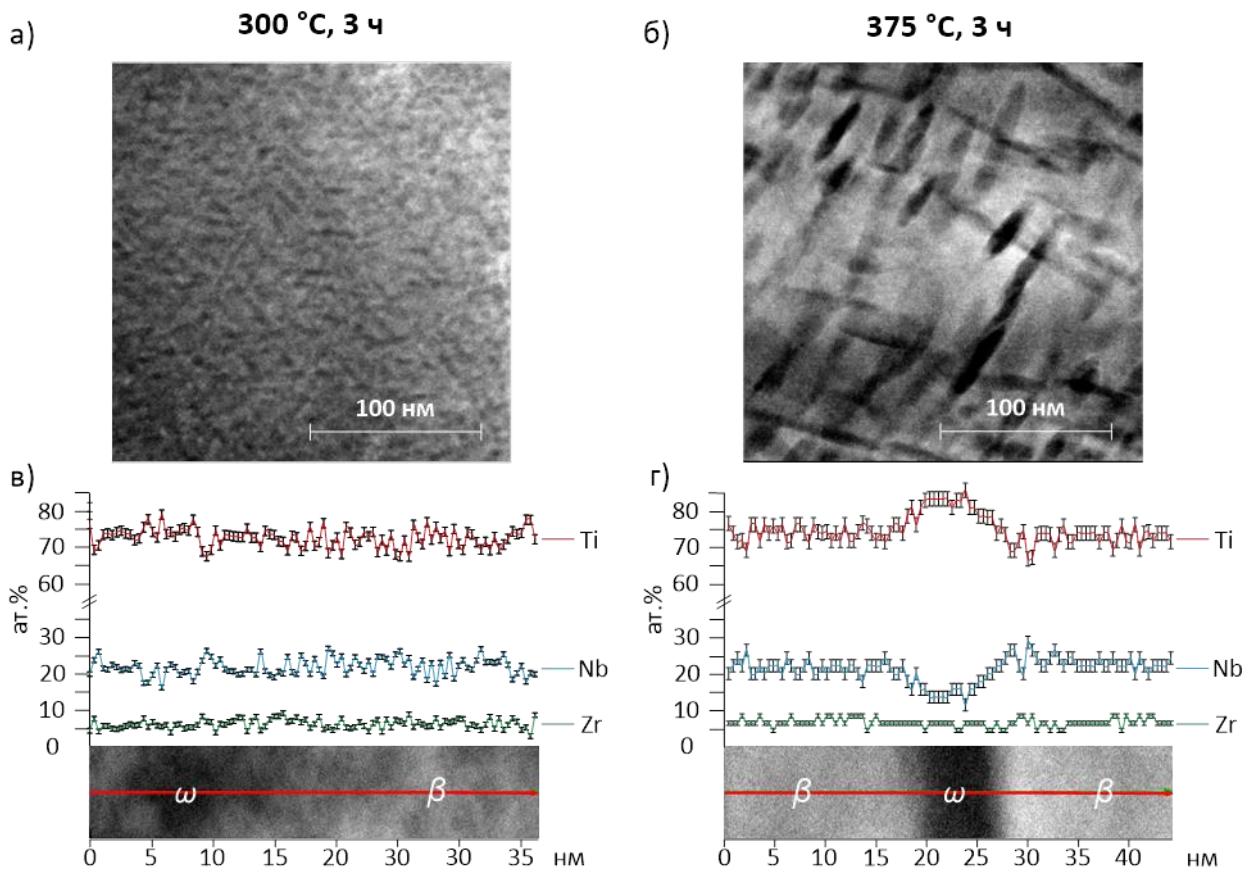


Рисунок 6.12 – ПЭМ при меньшем и большем увеличении после старения в течение 3 ч при 300 °С (а) и 375 °С (б) (СП в режиме сканирования) Ti-22Nb-6Zr СПФ, отожженного при 600 °С. ЭДС анализ в области частицы ω_{iso} -фазы в полигонизованном Ti-22Nb-6Zr СПФ после старения в течение 3 ч при 300 °С (в) и 375 °С (г). Горизонтальная линия в центре каждого изображения – линия сканирования [96]

Таким образом, диффузионное перераспределение элементов в областях, окружающих частицы ω_{iso} -фазы, участвует в процессе формирования и роста частиц только при более высокой температуре старения, использованной в эксперименте. Это перераспределение носит локальный (нанометровый) характер и не влияет на общий состав матрицы β -фазы. Это подтверждает тот факт, что после старения при 300 °С, которое приводит к наиболее интенсивному образованию ω_{iso} -фазы [210], локального диффузионного перераспределения элементов в области, окружающей

частицы ω_{iso} -фазы, не происходит, а при старении при 375 °С этот эффект становится значительным из-за увеличения диффузионной подвижности при этой температуре. В любом случае ведущим механизмом образования ω_{iso} -фазы является сдвиг кристаллической решетки. В соответствии с концепцией Ройтбурда-Курдюмова, изотермическим сдвиговым превращениям присуща интенсивная релаксация напряжений [246,247]. С этой точки зрения, приграничное диффузионное перераспределение элементов может играть роль одного из механизмов релаксации напряжений.

Исследование термоциклической стабильности $\beta \rightarrow \omega_{\text{iso}}$ превращения проводили в полигонизированном и рекристаллизованном структурных состояниях сплава, чтобы исключить влияние дефектов кристаллической решетки на этот процесс. Рентгеновские дифрактограммы, соответствующие закалке от ключевых температур в 1-м, 4-м и 10-м циклах в экспериментах по термоциклической стабильности, приведены на рис. 6.13 а, б. Как в П, так и в Р структурных состояниях основной фазой в исследованном интервале температур данного сплава является ОЦК β -фаза. Появление рентгеновских дифракционных линий ω_{iso} -фазы наблюдается после нагрева до 375 °С во всех исследованных циклах. Дальнейший нагрев до 550 °С приводил к исчезновению ω_{iso} -фазы. Такое поведение ω_{iso} -фазы хорошо коррелирует с пиком $\beta \rightarrow \omega \rightarrow \beta$ превращения на температурной зависимости квадрата резонансной частоты f_r^2 при нагреве в эксперименте с крутильным маятником [201]. Признаков образования каких-либо других фаз не обнаружено.

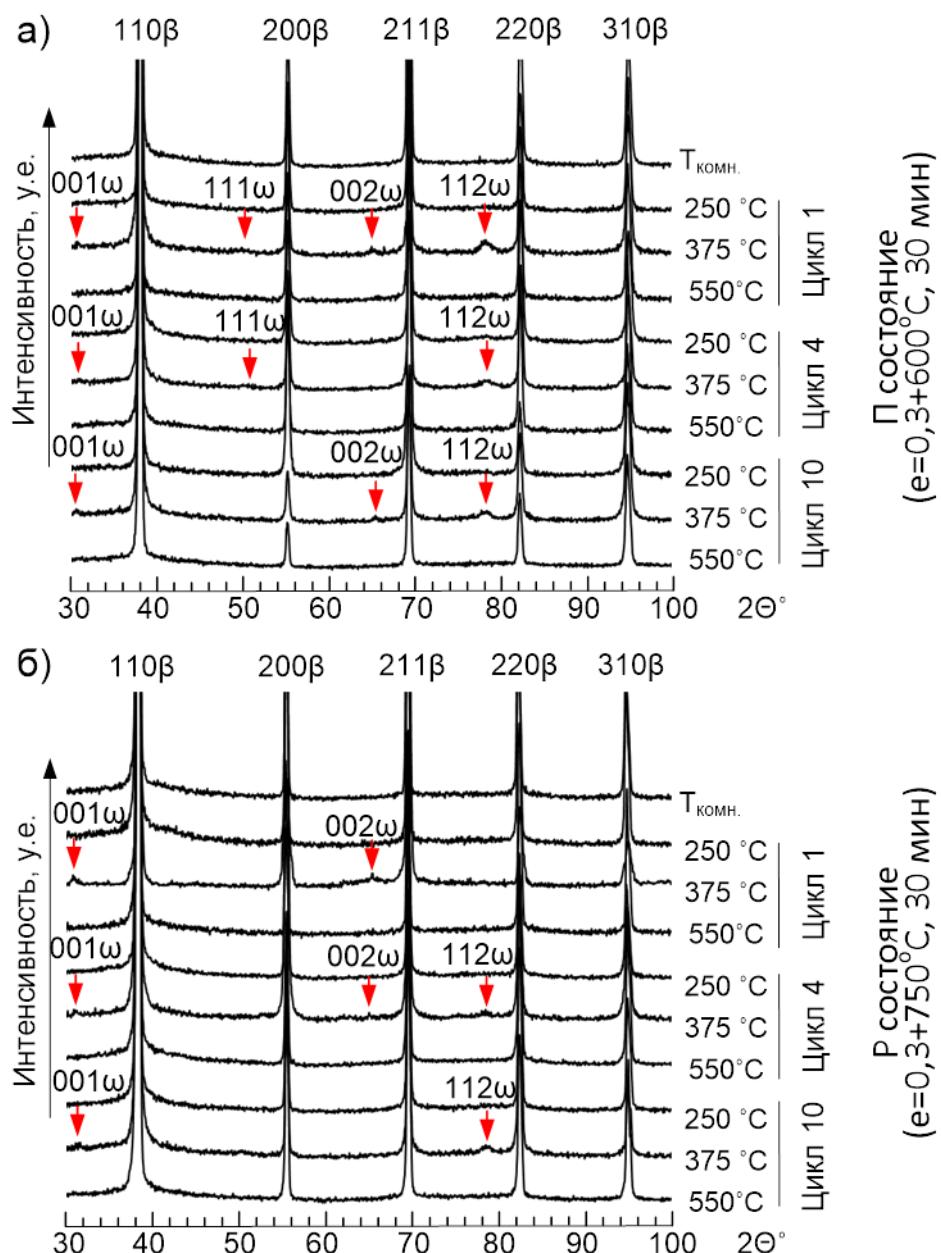


Рисунок 6.13 – Рентгеновские дифрактограммы (а,б) в полигонизированном (а) и рекристаллизованном (б) состояниях Ti-22Nb-6Zr в процессе термоциклирования (при $T_{\text{комн.}}$ после закалки) [96]

Для комплексной оценки стабильности состава β -фазы при нагреве после закалки в воде от характерных температур измеряли параметр решетки β -фазы a_β и полуширину B_{hkl} линий $\{110\}_\beta$ и $\{211\}_\beta$ при $T_{\text{комн.}}$ (рис. 6.14). Параметр решетки a_β был рассчитан с помощью экстраполяции Нельсона-Райли.

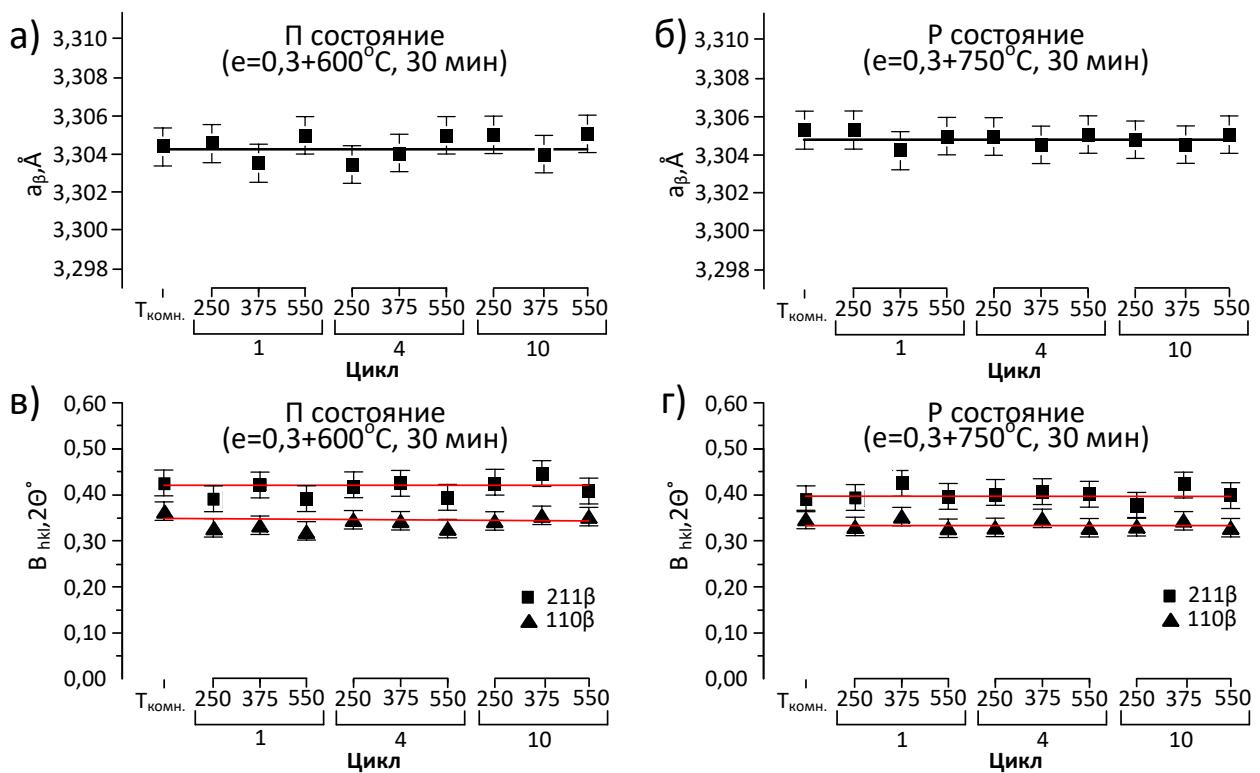


Рисунок 6.14 – Параметры решетки a_β (а, б) и ширина B_{hkl} рентгеновских линий β -фазы (в, г) в полигонизированном (а, в) и рекристаллизованном (б, г) состояниях Ti-22Nb-6Zr в ходе термоцикличирования (при $T_{\text{комн.}}$ после закалки)

[96]

На рис. 6.14а,б показано, что параметр решетки β -фазы a_β не изменяется после закалки от всех характерных температур, что подтверждает отсутствие заметного диффузионного перераспределения элементов в объеме тела β -фазы в процессе образования ω -фазы. Профили рентгеновских линий имеют нормальную симметрию без смещения центра тяжести, что подтверждает отсутствие неоднородности твердого раствора. Ширина линий β -фазы B_{hkl} не изменяется, за исключением отдельных случаев небольшого систематического увеличения значений B_{211} после закалки от 375 °C в результате образования ω_{iso} -фазы. Это увеличение не выходит за пределы погрешности (рис. 6.14 в, г). Периоды решетки ω_{iso} -фазы рассчитывали методом наименьших квадратов, ранее использованным в [43]. Параметры

решетки ω_{iso} -фазы a , c , c/a и объем элементарной ячейки (Ω) остаются постоянными при $T_{\text{комн.}}$ после каждого цикла нагрева-охлаждения (рис. 6.15). Рассчитанное соотношение $c/a=0,613\pm0,004$ совпадает с ранее полученными значениями для изотермической и атермической ω -фаз, измеренными для сплава Ti-22Nb-6Zr в работах [43,210].

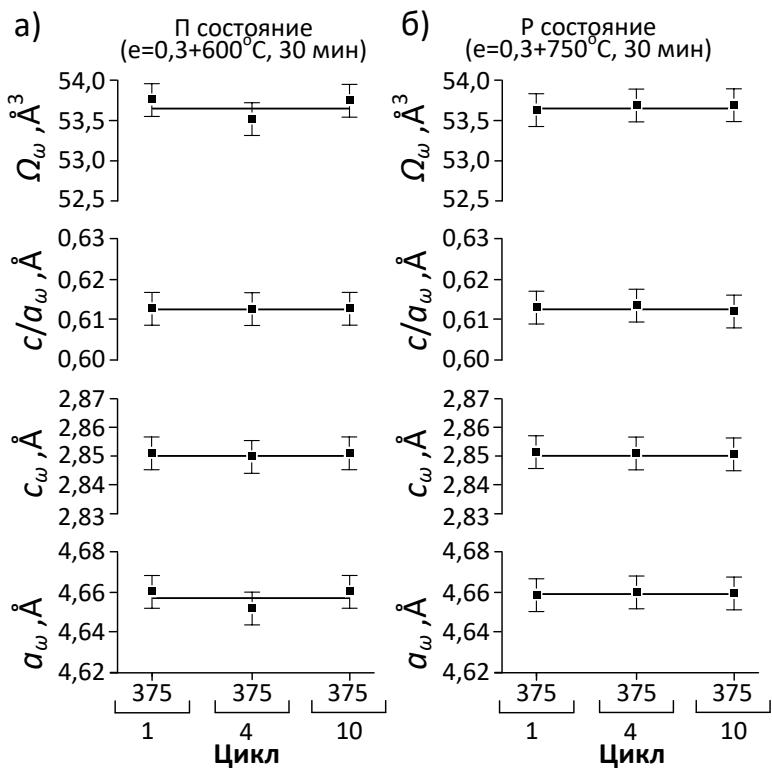


Рисунок 6.15 – Параметры решетки ω_{iso} -фазы в полигонизированном (а) и рекристаллизованном (б) состояниях СПФ Ti-22Nb-6Zr при термоциклировании (измерены при $T_{\text{комн.}}$ после закалки от 375 °C) [96]

Таким образом, можно утверждать, что наблюдаемое образование ω_{iso} -фазы при нагреве происходит по сдвиговому механизму, сопровождающему диффузионным перераспределением элементов, только при более высоких температурах, и этот процесс стабилен и воспроизводим по крайней мере в течение 10 термических циклов; природа полей

напряжений, сопровождающих образование ω -фазы, требует дальнейшего детального изучения.

6.3. Кинетика образования изотермической ω -фазы

После определения механизма образования изотермической ω_{iso} -фазы представляется интересным уточнение кинетики ее образования. Для этого после определения оптимальной схемы достижения температуры старения (закалка от температуры последнего ПДО ($\sim 500^{\circ}\text{C}/\text{с}$) и быстрый нагрев в разогретой печи ($\sim 20^{\circ}\text{C}/\text{с}$)) сплав Ti-22Nb-6Zr был состарен в течение 1 и 3 ч в интервале температур 275-375 °С с целью изучения кинетики образования ω_{iso} -фазы. Для стабилизации структуры и предотвращения неконтролируемого образования ω_{iso} -фазы после всех процедур старения проводили охлаждение в воде. Сплав был подвергнут холодной прокатке с умеренной степенью деформации $e = 0,3$ и последеформационному отжигу при 600 °С в течение 30 минут для формирования полигонизированной субструктурой β -фазы [49].

Рентгенофазовый анализ проводили при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-3 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Период решетки a_{β} рассчитывали с использованием экстраполяционной функции Нельсона-Райли. На рис. 6.16 видно, что образование ω_{iso} -фазы наиболее интенсивно происходит в результате старения при 300 °С и замедляются при удалении от этой температуры старения в сторону более высоких и низких температур. На нижней (275 °С) и верхней (375 °С) границах исследованного диапазона температур рентгеновские линии ω_{iso} -фазы либо не наблюдаются (1 ч), либо слабо выражены (3 ч).

Параметры решетки a и c гексагональной ω_{iso} -фазы рассчитаны методом наименьших квадратов. Они не изменяются при любой температуре

старения, а их отношение $c/a = 0,613 \pm 0,002$ совпадает с ранее полученными данными [57] (рис. 6.17). Следовательно, ω_{iso} -фаза сохраняет одну и ту же кристаллическую решетку независимо от температуры и времени старения. Период решетки β -фазы также остается постоянным после старения при любой температуре (рис. 6.17), что свидетельствует об отсутствии заметного диффузационного перераспределения легирующих элементов при образовании ω_{iso} -фазы.

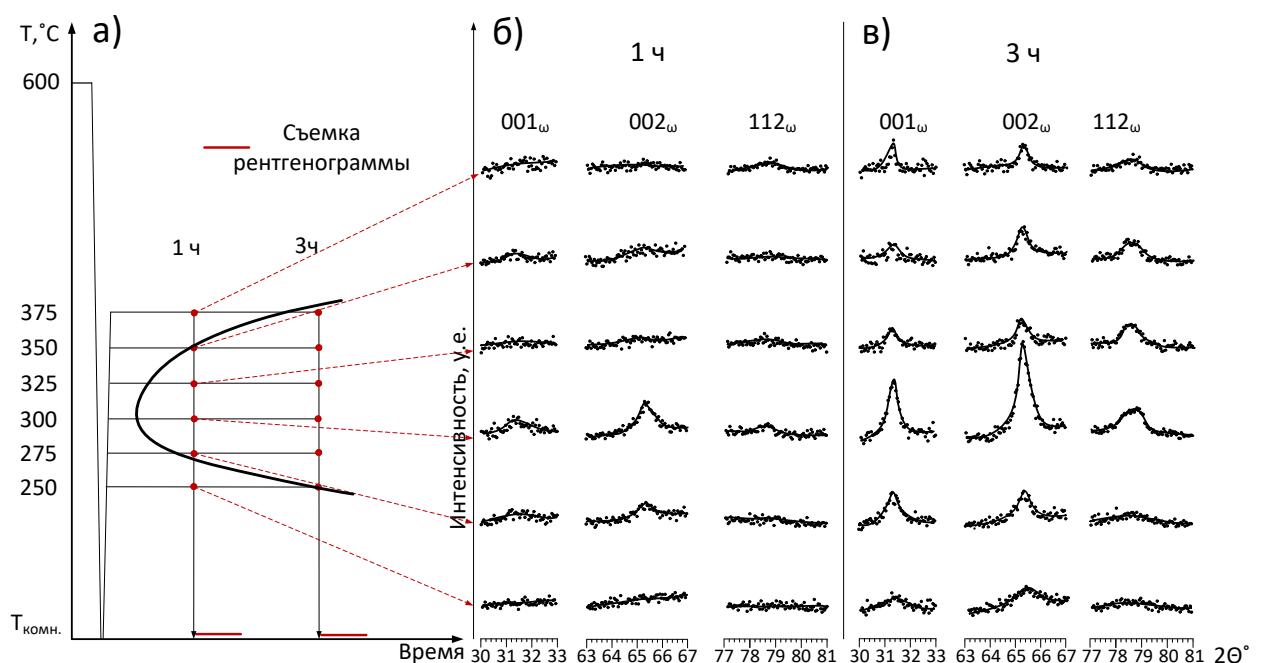


Рисунок 6.16 – С-образная кривая образования ω_{iso} -фазы (а) и фрагменты рентгеновских дифрактограмм вблизи положений пиков ω_{iso} -фазы после выдержки при 250 – 375 °С в течение 1 (б) и 3 (в) часов [210]

Поскольку интенсивность рентгеновских линий ω_{iso} -фазы чувствительна к условиям съемки, размеру образца и кристаллографической ориентировке зерен, важно оценить отношение суммарных интегральных интенсивностей линий ω_{iso} - и β -фаз ($\Sigma I_{\omega}/\Sigma I_{\beta}$). Как видно из рис. 6.17, температурная зависимость отношения $\Sigma I_{\omega}/\Sigma I_{\beta}$ имеет четкий куполообразный

пик с максимумом при температуре около 300 °С, что характерно для С-образной кинетики превращения. Ширина рентгеновской линии (B_{hkl}) ω_{iso} -фазы достаточно велика и с понижением температуры старения увеличивается, но далеко не достигает таковой для ω_{ath} -фазы [57]. Большая ширина рентгеновских пиков может быть в принципе обусловлена высокой плотностью дефектов решетки и микронапряжениями, возникающими при образовании ω_{iso} -фазы, а также малым размером частиц. Однако реальный размер частиц, как показывает расчет по формуле Шеррера, не может объяснить всю наблюдаемую ширину пика при любой температуре старения. Таким образом, сужение пика с ростом температуры старения является следствием как роста частиц, так и релаксации дефектов решетки и микронапряжений.

Исследование структуры и фазового состава проводили на просвечивающем электронном микроскопе *JEOL JEM-2100* при напряжении 200 кВ. На рис. 6.18 видно, что частицы ω_{iso} -фазы имеют вытянутую форму после старения при всех температурах, причем отношение ширины к длине варьируется от ~ 1/3 для 250 и 300 °С до ~ 1/4 для 375 °С. Надо, однако, иметь в виду, что вытянутые светящиеся в темном поле «стержни» в ряде случаев образованы группировками равноосных частиц ω_{iso} -фазы. С повышением температуры размер частиц (точнее, их проекция на плоскость фольги) увеличивается с $3,8 \times 10,4$ нм при 250 °С до $8,1 \times 21,4$ нм при 300 °С и $13,8 \times 52,4$ нм при 375 °С. Это может быть объяснено с учетом ведущего сдвигового механизма образования ω_{iso} -фазы. Так, преимущественное увеличение является следствием прогрессирующей релаксации «вторичных» микронапряжений, вызванных частицами ω_{iso} -фазы. Параллельно происходит уменьшение количества частиц за счет прогрессирующей релаксации «начальных» концентраторов напряжений, которые являются предпочтительными местами для образования ω_{iso} -фазы.

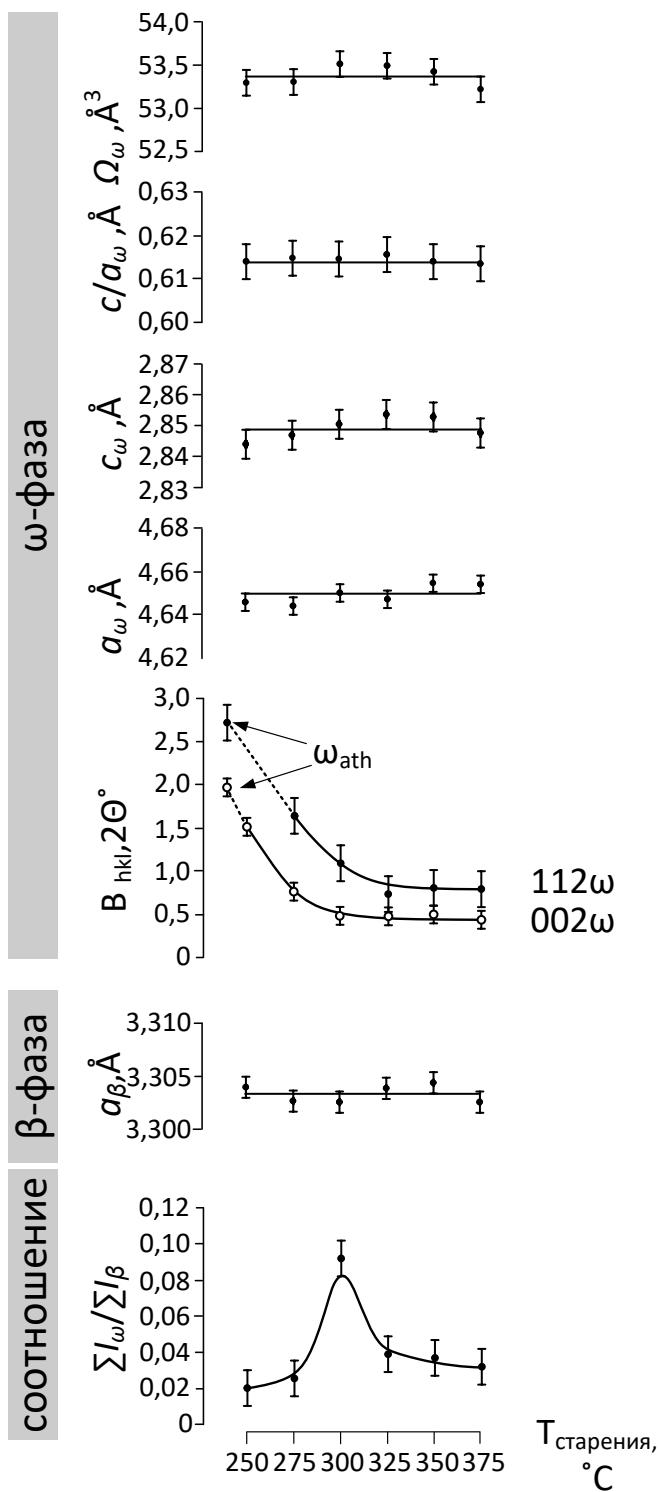


Рисунок 6.17 – Параметры решетки ω_{iso} - и β -фаз, отношение суммарных интегральных интенсивностей $\Sigma I_{\omega}/\Sigma I_{\beta}$ и ширина рентгеновской линии B_{hkl} ω_{iso} -фазы после старения при $250 – 375$ $^\circ\text{C}$ (3 ч) [210]

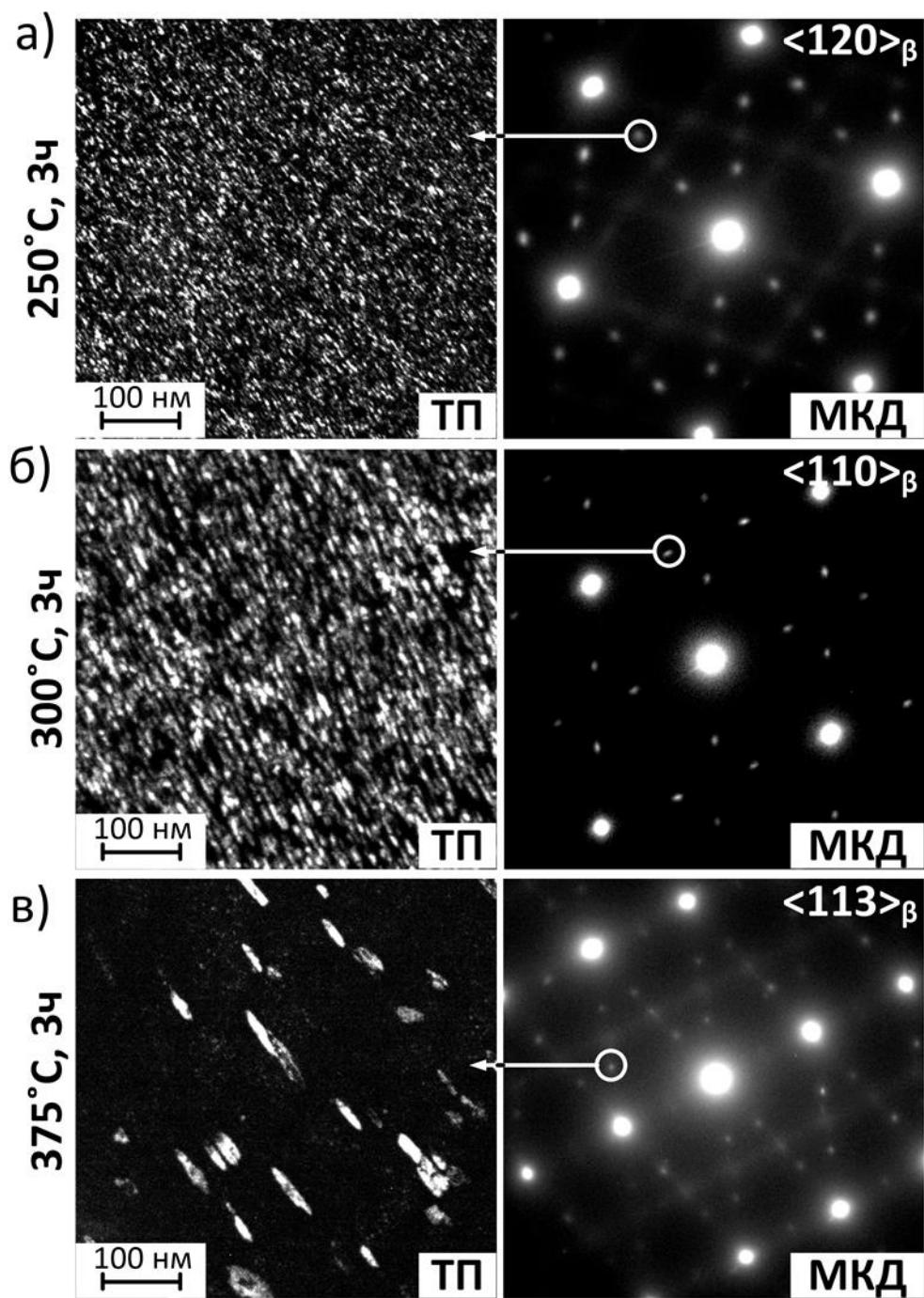


Рисунок 6.18 – ПЭМ сплава Ti-22Nb-6Zr после выдержки в течение 3 ч при 250 (а), 300 (б) и 375 °С (в). Темнопольные изображения (слева) от обведенных кружками рефлексов ω -фазы на МКД картинах (справа). Рис. (б) взят для наглядного сравнения из рис. 6.9 [210]

Все это позволяет сделать вывод, что $\beta \rightarrow \omega_{\text{iso}}$ превращение в сплаве Ti-22Nb-6Zr имеет ярко выраженную С-образную кинетику с максимумом при

300 °C, несмотря на ведущий сдвиговой механизм образования. В этом просматривается аналогия с изотермическим мартенситным превращением в сплавах железа, также имеющим сдвиговой механизм, но С-образную кинетику [248,249].

6.4. Выводы по Главе 6

Таким образом, по результатам изучения механизма и кинетики «дополнительного» $\beta \rightarrow \omega$ превращения в сплавах Ti-Zr-Nb можно сделать следующие выводы:

- 1) Сравнительное рентгеноструктурное исследование *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.
- 2) 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 $c/a = 0.613 \pm 0.003$, имеют общий ведущий сдвиговой механизм образования, но различные процессы релаксации микронапряжений.
- 3) Отсутствие диффузионного перераспределения элементов через $\omega_{\text{iso}}/\beta$ границу 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.

4) Особенности превращения $\beta \rightarrow \omega_{\text{iso}}$, параметры структуры β - и ω -фаз при термоциклировании СПФ Ti-22Nb-6Zr стабильны и воспроизводимы по крайней мере до 10 термоциклов. Параметры решеток ω_{iso} - и β -фаз, ширина рентгеновских линий β -фаз 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.

5) В сплавах системы Ti-Zr-Nb $\beta \rightarrow \omega_{\text{iso}}$ превращение в сплаве имеет ярко выраженную С-образную кинетику с максимумом при 300 °С в случае сплава Ti-22Nb-6Zr, несмотря на ведущий сдвиговой механизм образования.

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 холоднокатанных 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 °C (5 мин) наблюдается нанозеренная структура β -фазы с некоторым количеством а-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 В2-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 $\varepsilon_{r,1}^{\max}$ и максимального реактивного напряжения σ_r^{\max} при измельчении зерна ниже ≈ 50 нм. Очевидно, что при измельчении зерен аустенита в нанометровой области зернограничные 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 $\geq A_h$ при различных комбинациях скоростей нагрева и охлаждения (от $0,03\text{ }^{\circ}\text{C/сек}$ до $>50\text{ }^{\circ}\text{C/сек}$), 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_h .

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 °C ($\Delta T=400$ °C) при скорости нагрева-охлаждения 8-9 °C/мин и выше для подавления образования высокомодульной ω -фазы при нагреве. 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. Существование описанного элинварного поведения было подтверждено не только физическими экспериментами и численным моделированием, но и механическими испытаниями в интервале температур 25-550 °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 tantalом, 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.

Список использованных источников

- [1] S. Miyazaki, My experience with Ti–Ni-based and Ti-based shape memory alloys, *Shape Memory and Superelasticity*. 3 (2017) 279–314.
- [2] J.M. Jani, M. Leary, A. Subic, M.A. Gibson, A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, *Materials & Design* (1980–2015). 56 (2014) 1078–1113.
- [3] V. Sokolovskiy, M. Zagrebin, V. Buchelnikov, Shape Memory Alloys: Properties, Technologies, Opportunities, in: 2015: pp. 38–77.
- [4] V. Brailovski, S.D. Prokoshkin, P. Terriault, Shape Memory Alloys: Fundamentals, Modeling and Applications, 2003.
- [5] C. Cismasiu, Shape Memory Alloys, IntechOpen, 2010.
<https://books.google.ru/books?id=BIqfDwAAQBAJ>.
- [6] W.J. Buehler, J. V Gilfrich, R.C. Wiley, Effect of low-temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi, *Journal of Applied Physics*. 34 (1963) 1475–1477.
- [7] S.A. Muslov, V.A. Andreev, A.B. Bondarev, P.Y. Sukhochev, Superelastic alloys with shape memory effect in science, technology and medicine, Folium, Moscow. (2010).
- [8] A.I. Razov, Application of titanium nickelide-based alloys in engineering, *Physics of Metals and Metallography*. 97 (2004) S97.
- [9] A. Razov, SMA applications and design principles, in: 2003: pp. 685–729.
- [10] V. Brailovski, F. Trochu, Review of shape memory alloys medical applications in Russia, *Bio-Medical Materials and Engineering*. 6 (1996) 291–298.
- [11] K. Otsuka, C.M. Wayman, Shape memory materials, Cambridge university press, 1999.
- [12] V.G. Pushin, Alloys with a thermomechanical memory: Structure, properties, and application, *The Physics of Metals and Metallography*. 90 (2000) 68–95.
- [13] T. Yoneyama, S.T. Miyazaki, Shape Memory Alloys for Biomedical

Applications, 2009.

- [14] M. Long, H.J. Rack, Titanium alloys in total joint replacement--a materials science perspective., *Biomaterials*. 19 (1998) 1621–1639. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(97\)00146-4](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(97)00146-4).
- [15] M. Niinomi, Recent titanium R&D for biomedical applications in japan, *JOM*. 51 (1999) 32–34. <https://doi.org/10.1007/s11837-999-0091-x>.
- [16] J.R. Davis, *Handbook of materials for medical devices*, ASM international, 2003.
- [17] M. Gepreel, M. Niinomi, Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. (2012).
- [18] M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia, Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review, *Progress in Materials Science*. 54 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.06.004>.
- [19] S. Ozan, J. Lin, Y. Li, R. Ipek, C. Wen, Development of Ti–Nb–Zr alloys with high elastic admissible strain for temporary orthopedic devices, *Acta Biomaterialia*. 20 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2015.03.023>.
- [20] J. Fu, A. Yamamoto, H.Y. Kim, H. Hosoda, S.T. Miyazaki, Novel Ti-base superelastic alloys with large recovery strain and excellent biocompatibility., *Acta Biomaterialia*. 17 (2015) 56–67.
- [21] S. Kuramoto, T. Furuta, J. Hwang, K. Nishino, T. Saito, Elastic properties of Gum Metal, *Materials Science and Engineering A*. 442 (2006) 454–457. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.12.089>.
- [22] E.W. Collings, The physical metallurgy of titanium alloys, in: *Metals Park Ohio*, 1984. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:137506147>.
- [23] С.Д. Прокошкин, И.Ю. Хмельницкая, Е.П. Рыклина, Ультрамелкозернистые сплавы с памятью формы, учебное по, МИСиС, Москва, 2005.
- [24] H.S. Rawdon, S.W. Epstein, Structure of martensitic carbon steels and changes in the microstructure which occur upon tempering, US Department

of Commerce, Bureau of Standards, 1922.

- [25] H. Scott, Relation of the high-temperature treatment of high-speed steel to secondary hardening and red hardness, US Government Printing Office, 1920.
- [26] M.P. Arbuzov, L.I. Lysak, Y.G. Nesterenko, On the Structure of Crystals of Martensite in Hardened Steel, US Atomic Energy Commission, Technical Information Service, 1954.
- [27] M.L. Bernshtein, L.M. Kaplinskina, S.D. Prokoshkin, S. V Dobatkin, Structural changes during hot deformation of austenite in alloy steels, *Acta Metallurgica*. 33 (1985) 247–254.
- [28] S.D. Prokoshkin, V. Brailovski, K.E. Inaekyan, V. Demers, I.Y. Khmelevskaya, S. V Dobatkin, E. V Tatyanyin, Structure and properties of severely cold-rolled and annealed Ti–Ni shape memory alloys, *Materials Science and Engineering: A*. 481–482 (2008) 114–118. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.02.150>.
- [29] S.M. Dubinskiy, S.D. Prokoshkin, V. Brailovski, K.E. Inaekyan, A. V. Korotitskiy, M.R. Filonov, M.I. Petrzhik, Structure formation during thermomechanical processing of Ti-Nb-(Zr, Ta) alloys and the manifestation of the shape-memory effect, *Physics of Metals and Metallography*. 112 (2011) 529–542. <https://doi.org/10.1134/S0031918X11050206>.
- [30] K. Inaekyan, V. Brailovski, S. Prokoshkin, V. Pushin, S. Dubinskiy, V. Sheremetev, Comparative study of structure formation and mechanical behavior of age-hardened Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Ta shape memory alloys, *Materials Characterization*. 103 (2015) 65–74. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.03.016>.
- [31] K.E. Lukashevich, V.A. Sheremetev, A.A. Kudryashova, M.A. Derkach, V.A. Andreev, S.P. Galkin, S.D. Prokoshkin, V. Brailovski, Effect of forging temperature on the structure, mechanical and functional properties of superelastic Ti-Zr-Nb bar stock for biomedical applications, *Letters on Materials*. 12 (2022) 54–58.

- [32] M. Nakaniwa, T.W. Duerig, K.N. Melton, D. Stöckel, C.M. Wayman, T.W. Duerig, D. Stockel, C.M. Waymanb, Butterworth-Heinemann, Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, in: 1990. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:107537887>.
- [33] S. Miyazaki, H.Y. Kim, H. Hosoda, Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys, Materials Science and Engineering A. 438–440 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.054>.
- [34] S. Prokoshkin, A. V Korotitskiy, V. Brailovski, K. Inaekyan, S. Dubinskiy, Crystal lattice of martensite and the reserve of recoverable strain of thermally and thermomechanically treated Ti-Ni shape-memory alloys, The Physics of Metals and Metallography. 112 (2011) 170–187. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:136950332>.
- [35] K. Otsuka, X. Ren, Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys, Progress in Materials Science. 50 (2005) 511–678.
- [36] E.P. Da Silva, Calorimetric analysis of the two way memory effect in a NiTi alloy--Experiments and calculations, Scripta Materialia. 40 (1999).
- [37] J.K. Allafi, X. Ren, G. Eggeler, The mechanism of multistage martensitic transformations in aged Ni-rich NiTi shape memory alloys, Acta Materialia. 50 (2002) 793–803.
- [38] В.И. Зельдович, В.Г. Пушин, Н.Ю. Фролова, В.Н. Хачин, Л.И. Юрченко, Фазовые превращения в сплавах никелида титана. I. Дилатометрические аномалии, Физика Металлов и Металловедение. (1990) 90–96.
- [39] В.И. Прокошкин, С.Д. Хмелевская, И.Ю. Рыклина, Е.П. Браиловский, В.А. Коротицкий, А.В. Дубинский, С.М. Жукова, Ю.С. Шереметьев, И.В. Конопацкий, А.С. Комаров, В.С. Полякова, К.А. Смарыгина, Физические основы пластической деформации. Термомеханическая обработка и применение сплавов с памятью формы на основе никелида титана, Изд. Дом НИТУ «МИСиС», Москва, 2019.
- [40] А.В. Коротицкий, Концентрационные, температурные и деформационные зависимости параметров решетки Мартенсита в

бинарных сплавах Ti-Ni, (2004).

- [41] V. Brailovski, S.D. Prokoshkin, K. Inaekyan, M. Petrzhik, M. Filonov, Y. Pustov, S. Dubinskiy, Y. Zhukova, A. Korotitskiy, V. Sheremetev, Thermomechanical Treatment of Ti-Nb Solid Solution Based SMA, in: Materials Science Foundations, 2015: pp. 342–405. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSFo.81-82.342>.
- [42] Y. Zhukova, M.I. Petrzhik, S. Prokoshkin, Estimation of the crystallographic strain limit during the reversible $\beta \rightleftharpoons \alpha''$ martensitic transformation in titanium shape memory alloys, Russian Metallurgy (Metally). 2010 (2010) 1056–1062.
- [43] 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. 88 (2014) 127–142. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2013.12.008>.
- [44] X. Ren, Strain Glass and Strain Glass Transition BT - Disorder and Strain-Induced Complexity in Functional Materials, in: T. Kakeshita, T. Fukuda, A. Saxena, A. Planes (Eds.), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012: pp. 201–225. https://doi.org/10.1007/978-3-642-20943-7_11.
- [45] Y. Wang, J. Gao, H. Wu, S. Yang, X. Ding, D. Wang, X. Ren, Y. Wang, X. Song, J. Gao, Strain glass transition in a multifunctional β -type Ti alloy, Scientific Reports. 4 (2014). <https://doi.org/10.1038/srep03995>.
- [46] L. Zhang, D. Wang, X. Ren, Y. Wang, A new mechanism for low and temperature-independent elastic modulus, Scientific Reports. 5 (2015) 11477. <https://doi.org/10.1038/srep11477>.
- [47] Z. Deng, K. Chu, Q. Li, Y. Onuki, Q. Sun, Elinvar property of cold-rolled NiTi alloy, Scripta Materialia. 187 (2020) 197–201. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.05.058>.
- [48] S. Dolnicar, A. Chapple, Angiostrongylus-Vindinw, VR. 120 (1987) 424.
- [49] V. Brailovski, S. Prokoshkin, K. Inaekyan, S. Dubinskiy, M. Gauthier,

- Mechanical properties of thermomechanically-processed metastable beta Ti-Nb-Zr alloys for biomedical applications, in: Materials Science Forum, 2012: pp. 455–460. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.706-709.455>.
- [50] S.M. Dubinskiy, S.D. Prokoshkin, V. Brailovski, K.E. Inaekyan, A. V. Korotitskiy, M.R. Filonov, M.I. Petrzhik, Structure formation during thermomechanical processing of Ti-Nb-(Zr, Ta) alloys and the manifestation of the shape-memory effect, Physics of Metals and Metallography. 112 (2011) 503–516. <https://doi.org/10.1134/S0031918X11050206>.
- [51] В.Г. Пушин, С.Д. Прокошкин, Р.З. Валиев, В. Браиловский, Э.З. Валиев, А.Е. Волков, А.М. Глазер, С.В. Добаткин, Е.Ф. Дударев, Ю.Т. Жу, Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч. 1. Структура, фазовые превращения и свойства, (2006).
- [52] В.Г. Пушин, В.Н. Хачин, В.В. Кондратьев, С.А. Муслов, С.П. Павлова, Структура и свойства B2 соединений титана. I. Предмаргантенситные явления, Физика Металлов и Металловедение. 66 (1988) 350–358.
- [53] V.G. Pushin, S.D. Prokoshkin, R.Z. Valiev, et al., Titanium Nickelide Shape Memory Alloys. Part 1. Structure, Phase Transformations and Properties, (2006).
- [54] V. Brailovski, I.Y. Khmelevskaya, S.D. Prokoshkin, E.P. Ryklina, V.G. Pushin, R.Z. Valiev, Foundations of heat and thermomechanical treatments and their effect on the structure and properties of titanium nickelide-based alloys, The Physics of Metals and Metallography. 97 (2004) 23–27.
- [55] S. Prokoshkin, V. Brailovski, K. Inaekyan, A. Korotitskiy, A. Kreitberg, Thermomechanical treatment of TiNi intermetallic-based shape memory alloys, Materials Science Foundations. 81 (2015) 260–341.
- [56] H.Y. Kim, Y. Ikehara, J. Il Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki, Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti–Nb binary alloys, Acta Materialia. 54 (2006) 2419–2429.
- [57] 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. 168 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.01.012>.
- [58] B.S. Hickman, Precipitation of the omega-phase in titanium- vanadium alloys, J INST METALS. 96 (1968) 330–337.
- [59] V. Brailovski, S. Prokoshkin, K. Inaekyan, Functional properties of nanocrystalline, submicrocrystalline and polygonized Ti–Ni alloys, J Alloys Compd. 509 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.142>.
- [60] S. Prokoshkin, V. Brailovski, S. Dubinskiy, K. Inaekyan, A. Kreitberg, Gradation of Nanostructures in Cold-Rolled and Annealed Ti–Ni Shape Memory Alloys, Shape Mem. Superelasticity. 2 (2016) 12–17.
- [61] S.D. Prokoshkin, V. Brailovskii, I.Y. Khmelevskaya, S. V Dobatkin, K.E. Inaekyan, V.Y. Turilina, V. Demers, E. V Tat’yanin, Creation of substructure and nanostructure in thermomechanical treatment and control of functional properties of Ti–Ni alloys with shape memory effect, Metal Science and Heat Treatment. 47 (2005) 182–187.
- [62] V. Brailovski, S.D. Prokoshkin, I.Y. Khmelevskaya, Structure and properties of the Ti–50.0at%Ni alloy after strain hardening and nanocrystallizing thermomechanical processing, Mater Trans. 47 (2006) 795 – 804. <https://doi.org/10.2320/matertrans.47.795>.
- [63] V. Brailovski, S.D. Prokoshkin, I.Y. Khmelevskaya, K.E. Inaekyan, V. Demers, E. Bastarache, S. V Dobatkin, E. V Tatyanin, Interrelations between the properties and structure of thermomechanically-treated equiautomic Ti–Ni alloy, Materials Science and Engineering: A. 438 (2006) 597–601.
- [64] S. Prokoshkin, V. Brailovski, K. Inaekyan, V. Demers, A. Kreitberg, Nanostructured Ti–Ni shape memory alloys produced by thermomechanical processing, Shape Memory and Superelasticity. 1 (2015) 191–203.
- [65] K.A. Polyakova-Vachiyana, E.P. Ryklina, S.D. Prokoshkin, S.M. Dubinskii, Dependence of the functional characteristics of thermomechanically processed titanium nickelide on the size of the structural elements of austenite, The Physics of Metals and Metallography. 117 (2016) 817–827.

- [66] S.D. Prokoshkin, V. Brailovski, A. V Korotitskiy, Specific features of the formation of the microstructure of titanium nickelide upon thermomechanical treatment including cold plastic deformation to degrees from moderate to severe, *Phys Met Metallogr.* 110 (2010) 289 – 303. <https://doi.org/10.1134/S0031918X10090127>.
- [67] A. Ahadi, Q. Sun, Stress-induced nanoscale phase transition in superelastic NiTi by in situ X-ray diffraction, *Acta Mater.* 90 (2015) 272 – 281. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.02.024>.
- [68] W.-S. Ko, S.B. Maisel, B. Grabowski, J.B. Jeon, J. Neugebauer, Atomic scale processes of phase transformations in nanocrystalline NiTi shape-memory alloys, *Acta Materialia.* 123 (2017) 90–101.
- [69] V.G. Pushin, Structures, Properties, and Application of Nanostructured Shape Memory TiNi-Based Alloys, *Nanomaterials by Severe Plastic Deformation.* (2004) 822–828.
- [70] T. Waitz, V. Kazykhanov, H.P. Karnthaler, Martensitic phase transformations in nanocrystalline NiTi studied by TEM, *Acta Mater.* 52 (2004) 137–147. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2003.08.036>.
- [71] В.Г. Пушин, С.А. Муслов, В.Н. Хачин, Рентгенографическое и электронно-микроскопическое исследование B2-соединений на основе TiNi, *Физика Металлов и Металловедение.* 64 (1987) 802–808.
- [72] В.Г. Пушин, В.Н. Хачин, Л.Ю. Иванова, В.П. Воронин, Л.И. Юрченко, Особенности микроструктуры и фазовых превращений в тройных сплавах Ti50Ni50-xCox с эффектом памяти формы. II. Ромбоэдрический мартенсит, *ФММ.* 77 (1994) 130.
- [73] В.Г. Пушин, В.Н. Хачин, Л.И. Юрченко, С.А. Муслов, Л.Ю. Иванова, А.Ю. Соколова, Микроструктура и физические свойства сплавов системы Ti50Ni50-xFex с эффектами памяти формы. Сообщение II. Упругие свойства, *Физ. Метал. и Металловедение.* 79 (1995) 70–76.
- [74] Ю.П. Миронов, С.Н. Кульков, Исследование мартенситного превращения в TiNi методом рентгенодифракционного кино, *Изв.*

Вузов. Физика. 37 (1994) 49.

- [75] S.D. Prokoshkin, V. Brailovski, S. Turenne, I.Y. Khmelevskaya, A. V Korotitskiy, I.B. Trubitsyna, Concentration, temperature and deformation dependences of martensite lattice parameters in binary Ti-Ni shape memory alloys, in: *Journal de Physique IV*, 2003: pp. 651–654.
- [76] В.М. Гундырев, В.И. Зельдович, А.В. Коротицкий, С.Д. Прокошкін, С.В. Федоров, Низкотемпературное рентгенографическое исследование концентрационных и температурных зависимостей параметров решетки мартенсита бинарных сплавов Ti-Ni, *Известия Российской Академии Наук. Серия Физическая*. 70 (2006) 1349–1354.
- [77] M.I. Petrzhik, S.G. Fedotov, Thermal stability and dynamics of martensitic structure in Ti–(Ta, Nb) alloys, in: *Proceedings of XVI Conference on Applied Crystallography*, World Scientific Publishing, Cieszyn, Poland, 1995: pp. 273–276.
- [78] L.P. Khromova, N.B. Dyakonova, Y.L. Rodionov, G. V Yudin, I. Korms, Martensitic transformations, thermal expansion and mechanical properties of titanium-niobium alloys, in: *Journal de Physique IV (Proceedings)*, EDP sciences, 2003: pp. 1051–1054.
- [79] D. Gehring, J.A. Monroe, I. Karaman, Effects of composition on the mechanical properties and negative thermal expansion in martensitic TiNb alloys, *Scripta Materialia*. 178 (2020) 351–355.
- [80] A. Konopatsky, S. Dubinskiy, Y. Zhukova, V. Sheremetev, 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*. 702 (2017) 301–311. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.07.046>.
- [81] S. Prokoshkin, A. Korotitskiy, V. Brailovski, S. Turenne, I.Y. Khmelevskaya, I.B. Trubitsyna, On the lattice parameters of phases in binary Ti-Ni shape memory alloys, *Acta Materialia*. 52 (2004) 4479–4492.
- [82] S.D. Prokoshkin, A. V Korotitskiy, V.M. Gundyriv, V.I. Zeldovich, Low-

- temperature X-ray diffraction study of martensite lattice parameters in binary Ti–Ni alloys, Materials Science and Engineering: A. 481 (2008) 489–493.
- [83] V.I. Zeldovich, V.M. Gundyrev, X-ray study of martensitic transformation in titanium nickelide single crystal, Materials Science and Engineering: A. 438 (2006) 464–467.
- [84] 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. 112 (2011) 180–198.
- [85] В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев, В.Н. Хачин, Предпереходные явления и мартенситные превращения, Учреждение Российской академии образования "Уральское отделение", 1998.
- [86] В.Н. Хачин, В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев, Никелид титана: структура и свойства, Наука, 1992.
- [87] Dubinskiy S.M., Markova G.N., Yudina E., Prokoshkin S.D., V. Brailovski, Elinvar effect in thermomechanically treated Ti-Nb-Zr alloy, in: Invited Articles from ESOMAT 2018—European Symposium on Martensitic Transformations (Ed.), ESOMAT 2018—European Symposium on Martensitic Transformations, 2019: pp. 83–83.
- [88] B.S. Hickman, Omega phase precipitation in alloys of titanium with transition metals., in: North American Rockwell Corp, Thousand Oaks, California, 1969.
- [89] J.A. Bagarjatskij, G.I. Nosova, T. V Tagunova, On the nature of the omega phase in quenched titanium alloys, Acta Crystallographica. 14 (1961) 1087–1088. <https://doi.org/10.1107/S0365110X61003132>.
- [90] S. Dubinskiy, S. Prokoshkin, V. Sheremetev, A.S. Konopatsky, A. V Korotitskiy, N.Y. Tabachkova, E.N. Blinova, A.M. Glezer, V. Brailovski, The mechanisms of stress-induced transformation in ultimately fine-grained titanium nickelide, and critical grain size for this transformation, Journal of

- [91] S. Prokoshkin, V. Brailovski, S. Dubinskiy, K. Inaekyan, A. Kreitcberg, Peculiarities of nanostructure formation upon post-deformation annealing of Ti-Ni shape memory alloys, *Materials Today: Proceedings*. 4 (2017) 4819–4824.
- [92] S. Prokoshkin, S. Dubinskiy, A. Korotitskiy, A. Konopatsky, V. Sheremetev, I. Shchetinin, A. Glezer, V. Brailovski, Nanostructure features and stress-induced transformation mechanisms in extremely fine-grained titanium nickelide, *Journal of Alloys and Compounds*. 779 (2019) 667–685.
- [93] S. Prokoshkin, S. Dubinskiy, V. Brailovski, A. Korotitskiy, A. Konopatsky, V. Sheremetev, E. Blinova, Nanostructures and stress-induced phase transformation mechanism in titanium nickelide annealed after moderate cold deformation, *Materials Letters*. 192 (2017) 111–114.
- [94] 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*. 5 (2019) 336–345.
- [95] V. Sheremetev, S. Dubinskiy, A. Kudryashova, S. Prokoshkin, V. Brailovski, 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*. 902 (2022) 163704.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163704>.
- [96] А.П. Баранова, Структурные факторы и термомеханические условия проявления нетипичного элинварного эффекта в сплавах с памятью формы на основе Ti-Nb. Кандидатская диссертация., НИТУ МИСИС, 2022.
- [97] V.. Fedorov, V.G. Kurdyumov, D.K. Khakimova, E.V. Tatyanin, Dispersion Effect upon Plastic Deformation of Titanium Nickelide, in: *Dokl. Akad. Nauk SSSR, SSSR*, 1983: pp. 885 – 888.
- [98] E. V Tatyanin, V.G. Kurdyumov, V.B. Fedorov, Production of amorphous

- Ti–Ni alloys by shear deformation under pressure, *Fiz. Met. Metalloved.* 62 (1986) 133–137.
- [99] J. Koike, D.M. Parkin, M. Nastasi, Crystal-to-amorphous transformation of NiTi induced by cold rolling, *Journal of Materials Research.* 5 (1990) 1414–1418.
- [100] J.C. Ewert, I. Böhm, R. Peter, F. Haider, The role of the martensite transformation for the mechanical amorphisation of NiTi, *Acta Materialia.* 45 (1997) 2197–2206.
- [101] H. Nakayama, K. Tsuchiya, M. Umemoto, Crystal refinement and amorphisation by cold rolling in TiNi shape memory alloys, *Scripta Materialia.* 44 (2001) 1781–1785.
- [102] I.Y. Khmelevskaya, I.B. Trubitsyna, S.D. Prokoshkin, S. V Dobatkin, E. V Tatyanin, V. V Stolyarov, E.A. Prokofjev, Thermomechanical treatment of Ti-Ni-based shape memory alloys using severe plastic deformation, in: *Materials Science Forum*, Trans Tech Publications Ltd., 2003: pp. 2765–2770.
- [103] A. V Sergueeva, C. Song, R.Z. Valiev, Structure and properties of amorphous and nanocrystalline NiTi prepared by severe plastic deformation and annealing, *Mater Sci Eng A.* 339 (2003) 159 – 165. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00122-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00122-3).
- [104] V. Brailovski, I.Y. Khmelevskaya, S.D. Prokoshkin, Foundation of heat and thermomechanical treatments and their effect on the structure and properties of titanium nickelide-based alloys, *Phys Metals Metallogr.* 97 (2004) 3–55.
- [105] S.D. Prokoshkin, I.Y. Khmelevskaya, S. V Dobatkin, Alloy composition, deformation temperature, pressure and post-deformation annealing effects in severely deformed Ti–Ni based shape memory alloys, *Acta Mater.* 53 (2005) 2703–2714. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.02.032>.
- [106] V.I. ZelDovich, N.Y. Frolova, V.P. Pilyugin, V.M. Gundyrav, A.M. Patselov, Formation of amorphous structure in titanium nickelide under plastic deformation, *Fizika Metallov i Metallovedenie.* 99 (2005) 425–434.

- [107] V.B. Fedorov, V.G. Kurdyumov, D.K. Khakimova, E. V Tatyanin, Dispersion effect upon plastic deformation of titanium nickelide, Dokl Akad Nauk SSSR. 269 (1983).
- [108] V. Brailovski, S. Prokoshkin, K. Inaekyan, V. Demers, Functional properties of nanocrystalline, submicrocrystalline and polygonized Ti–Ni alloys processed by cold rolling and post-deformation annealing, Journal of Alloys and Compounds. 509 (2011) 2066–2075.
- [109] R. Delville, B. Malard, J. Pilch, Microstructure changes during non-conventional heat treatment of thin Ni–Ti wires by pulsed electric current studied by transmission electron microscopy, Acta Mater. 58 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.04.046>.
- [110] B. Malard, J. Pilch, P. Sittner, In situ investigation of the fast microstructure evolution during electropulse treatment of cold drawn NiTi wires, Acta Mater. 59 (2011) 1542 – 1556. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.11.018>.
- [111] A. Zafari, X.S. Wei, W. Xu, K. Xia, Formation of nanocrystalline β structure in metastable beta Ti alloy during high pressure torsion: the role played by stress induced martensitic transformation, Acta Materialia. 97 (2015) 146–155.
- [112] Y. Kim, G. Cho, S. Hur, S. Jeong, T. Nam, Nanocrystallization of a Ti–50.0 Ni (at.%) alloy by cold working and stress/strain behavior, Materials Science and Engineering: A. 438 (2006) 531–535.
- [113] K. Tsuchiya, M. Inuzuka, D. Tomus, A. Hosokawa, H. Nakayama, K. Morii, Y. Todaka, M. Umemoto, Martensitic transformation in nanostructured TiNi shape memory alloy formed via severe plastic deformation, Materials Science and Engineering: A. 438 (2006) 643–648.
- [114] A. Ahadi, Q. Sun, Stress hysteresis and temperature dependence of phase transition stress in nanostructured NiTi—effects of grain size, Applied Physics Letters. 103 (2013) 1 – 5.
- [115] A. Ahadi, Q. Sun, Effects of grain size on the rate-dependent

- thermomechanical responses of nanostructured superelastic NiTi, *Acta Mater.* 76 (2014) 186 – 197. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.05.007>.
- [116] I.I. Kornilov, N.F. Zhebyneva, S. V Oleynikova, L.P. Fatkullina, Effect of plastic deformation on structure and shape memory effect of Ti-54.8 Ni alloy, in: Martensitic Transformations. Proc Int Conf ICOMAT-77, Kiev, USSR, 1978: pp. 208–211.
- [117] H.C. Lin, S.-K. Wu, Determination of heat of transformation in a cold-rolled martensitic TiNi alloy, *Metallurgical Transactions A.* 24 (1993) 293–299.
- [118] M.L. Bernshtein, L.M. Kaputkina, S.D. Prokoshkin, The inheritance of lattice defects during γ - α transformation and martensite structure in thermomechanically treated steel, *Proc. Int. Conf. ICOMAT.* (1979) 118–123.
- [119] V. Demers, V. Brailovski, S.D. Prokoshkin, K.E. Inaekyan, Thermomechanical fatigue of nanostructured Ti–Ni shape memory alloys, *Materials Science and Engineering: A.* 513 (2009) 185–196.
- [120] A. Kreitberg, V. Brailovski, S. Prokoshkin, Y. Facchinello, K. Inaekyan, S. Dubinskiy, Microstructure and functional fatigue of nanostructured Ti–50.26 at% Ni alloy after thermomechanical treatment with warm rolling and intermediate annealing, *Materials Science and Engineering: A.* 562 (2013) 118–127.
- [121] A. Kreitberg, V. Brailovski, S. Prokoshkin, K. Inaekyan, Influence of thermomechanical treatment on structure and processing-induced crack propagation in nanostructured Ti-50.26at%Ni alloy, *Metallogr Microstr Anal.* 3 (2014) 46–57. <https://doi.org/10.1007/s13632-013-0114-4>.
- [122] R. Valiev, Materials science: nanomaterial advantage, *Nature.* 419 (2002) 887–889. <https://doi.org/10.1038/419887a>.
- [123] S. Jiang, L. Hu, Y. Zhao, Y. Zhang, Y. Liang, Multiscale investigation of inhomogeneous plastic deformation of NiTi shape memory alloy based on local canning compression, *Materials Science and Engineering: A.* 569 (2013) 117–123.

- [124] Y. Zhang, S. Jiang, L. Hu, Y. Liang, Deformation mechanism of NiTi shape memory alloy subjected to severe plastic deformation at low temperature, *Materials Science and Engineering: A.* 559 (2013) 607–614.
- [125] L. Hu, S. Jiang, Y. Zhang, Y. Zhao, S. Liu, C. Zhao, Multiple plastic deformation mechanisms of NiTi shape memory alloy based on local canning compression at various temperatures, *Intermetallics.* 70 (2016) 45–52.
- [126] G. Tadayyon, M. Mazinani, Y. Guo, S.M. Zebarjad, S.A.M. Tofail, M.J. Biggs, The effect of annealing on the mechanical properties and microstructural evolution of Ti-rich NiTi shape memory alloy, *Materials Science and Engineering: A.* 662 (2016) 564–577.
- [127] G. Tadayyon, Y. Guo, M. Mazinani, S.M. Zebarjad, P. Tiernan, S.A.M. Tofail, M.J.P. Biggs, Effect of different stages of deformation on the microstructure evolution of Ti-rich NiTi shape memory alloy, *Materials Characterization.* 125 (2017) 51–66.
- [128] K. Tsuchiya, Y. Hada, T. Koyano, Production of TiNi amorphous/nanocrystalline wire with high strength and elastic modulus by severe cold drawing, *Scr Mater.* 60 (2009).
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.12.058>.
- [129] H. Nakayama, K. Tsuchiya, Y. Todaka, X.J. Hao, M. Umemoto, K. Morii, T. Shimizu, Partial Amorphization in B2 Type Shape Memory Alloys by Cold Rolling, *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials.* 15 (2003) 283–288.
- [130] M. Peterlechner, T. Waitz, H.P. Karnthaler, Nanocrystallization of NiTi shape memory alloys made amorphous by high-pressure torsion, *Scripta Materialia.* 59 (2008) 566–569.
- [131] T. Waitz, The self-accommodated morphology of martensite in nanocrystalline NiTi shape memory alloys, *Acta Materialia.* 53 (2005) 2273–2283.
- [132] X.B. Shi, F.M. Guo, J.S. Zhang, H.L. Ding, L.S. Cui, Grain size effect on stress hysteresis of nanocrystalline NiTi alloys, *Journal of Alloys and Compounds.* 700 (2017) 103–110.

Compounds. 688 (2016) 62–68.

- [133] C. Yu, B. Aoun, L. Cui, Y. Liu, H. Yang, X. Jiang, S. Cai, D. Jiang, Z. Liu, D.E. Brown, Synchrotron high energy X-ray diffraction study of microstructure evolution of severely cold drawn NiTi wire during annealing, *Acta Materialia*. 115 (2016) 35–44.
- [134] R. V Sundeev, A. V Shalimova, A.M. Glezer, E.A. Pechina, M. V Gorshenkov, G.I. Nosova, In situ observation of the “crystalline \Rightarrow amorphous state” phase transformation in Ti₂NiCu upon high-pressure torsion, *Materials Science and Engineering: A*. 679 (2017) 1–6.
- [135] Y. Facchinello, V. Brailovski, S.D. Prokoshkin, T. Georges, S.M. Dubinskiy, Manufacturing of nanostructured Ti–Ni shape memory alloys by means of cold/warm rolling and annealing thermal treatment, *Journal of Materials Processing Technology*. 212 (2012) 2294–2304.
- [136] A.Y. Kreitberg, S.D. Prokoshkin, V. Brailovski, A. V Korotitskiy, Role of the structure and texture in the realization of the recovery strain resource of the nanostructured Ti-50.26 at% Ni alloy, *The Physics of Metals and Metallography*. 115 (2014) 926–947.
- [137] Z.C. Li, X.K. Zhao, H. Zhang, L. Liu, Y.B. Xu, Microstructure and superelasticity of severely deformed TiNi alloy, *Materials Letters*. 57 (2003) 1086–1090.
- [138] I.Y. Khmelevskaya, S.D. Prokoshkin, S. V Dobatkin, V. V Stolyarov, Structure and properties of severely deformed Ti-Ni-based shape memory alloys, in: *Journal de Physique IV (Proceedings)*, EDP sciences, 2003: pp. 819–822.
- [139] H.C. Lin, S.-K. Wu, T.S. Chou, H.P. Kao, The effects of cold rolling on the martensitic transformation of an equiatomic TiNi alloy, *Acta Metallurgica et Materialia*. 39 (1991) 2069–2080.
- [140] M. Peterlechner, J. Bokeloh, G. Wilde, T. Waitz, Study of relaxation and crystallization kinetics of NiTi made amorphous by repeated cold rolling, *Acta Mater.* 58 (2010) 6637–6648.

<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.08.026>.

- [141] M. Piao, K. Otsuka, S. Miyazaki, H. Horikawa, Mechanism of the As temperature increase by pre-deformation in thermoelastic alloys, *Materials Transactions, JIM.* 34 (1993) 919–929.
- [142] S.D. Prokoshkin, S. Turenne, I.Y. Khmelevskaya, V. Brailovski, F. Trochu, Structural mechanisms of high-temperature shape changes in titanium-nickel alloys after low-temperature thermomechanical treatment, *Canadian Metallurgical Quarterly.* 39 (2000) 225–234.
- [143] K. Inaekyan, V. Brailovski, S. Prokoshkin, A. Korotitskiy, A. Glezer, Characterization of amorphous and nanocrystalline Ti–Ni-based shape memory alloys, *Journal of Alloys and Compounds.* 473 (2009) 71–78.
- [144] Y. Xiao, P. Zeng, L. Lei, Grain size effect on mechanical performance of nanostructured superelastic NiTi alloy, *Materials Research Express.* 4 (2017) 035702.
- [145] S. Prokoshkin, V. Brailovski, A. Korotitskiy, K. Inaekyan, S. Dubinskiy, M. Filonov, M. Petrzhik, Formation of nanostructures in thermomechanically-treated Ti-Ni and Ti-Nb-(Zr, Ta) SMAs and their roles in martensite crystal lattice changes and mechanical behavior, *Journal of Alloys and Compounds.* 577 (2013) 418–422. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.153>.
- [146] H.Y. Kim, J. Fu, H. Tobe, J. Il Kim, S. Miyazaki, Crystal Structure, Transformation Strain, and Superelastic Property of Ti–Nb–Zr and Ti–Nb–Ta Alloys, *Shape Memory and Superelasticity.* 1 (2015) 107–116. <https://doi.org/10.1007/s40830-015-0022-3>.
- [147] V. Sheremetyev, A. Kudryashova, S. Dubinskiy, S. Galkin, S. Prokoshkin, V. Brailovski, Structure and functional properties of metastable beta Ti-18Zr-14Nb (at.%) alloy for biomedical applications subjected to radial shear rolling and thermomechanical treatment, *Journal of Alloys and Compounds.* 737 (2018) 678–683. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.119>.
- [148] 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*. 858 (2021) 157733.
- [149] T. Waitz, H.P. Karnthaler, Martensitic transformation of NiTi nanocrystals embedded in an amorphous matrix, *Acta Materialia*. 52 (2004) 5461–5469.
- [150] A. Zafari, K. Xia, Grain refinement in a metastable beta Ti alloy deformed to large strains at high strain rates, *Acta Materialia*. 157 (2018) 174–185.
- [151] A. Panigrahi, M. Bönisch, T. Waitz, E. Schafler, M. Calin, J. Eckert, W. Skrotzki, M. Zehetbauer, Phase transformations and mechanical properties of biocompatible Ti–16.1 Nb processed by severe plastic deformation, *Journal of Alloys and Compounds*. 628 (2015) 434–441.
- [152] M. Umemoto, W.S. Owen, Effects of austenitizing temperature and austenite grain size on the formation of athermal martensite in an iron-nickel and an iron-nickel-carbon alloy, *Metallurgical and Materials Transactions B*. 5 (1974) 2041–2046.
- [153] A.M. Glezer, E.N. Blinova, V.A. Pozdnyakov, A. V Shelyakov, Martensite transformation in nanoparticles and nanomaterials, *Journal of Nanoparticle Research*. 5 (2003) 551–560.
- [154] A.M. Glezer, E.N. Blinova, On a structural parameter determining the tendency to a martensitic transformation in polycrystals, in: *Doklady Physics*, Springer, 2004: pp. 279–281.
- [155] A. Konopatsky, V. Sheremetev, S. Dubinskiy, Y. Zhukova, K. Firestein, D. Golberg, M. Filonov, S. Prokoshkin, V. Brailovski, Structure and Superelasticity of Novel Zr-Rich Ti-Zr–Nb Shape Memory Alloys, *Shape Memory and Superelasticity*. 7 (2021) 304–313.
<https://doi.org/10.1007/s40830-021-00322-5>.
- [156] A. Konopatsky, V. Brailovski, M. Filonov, S. Dubinskiy, Y. Zhukova, A. Korotitskiy, S. Prokoshkin, Manufacturing and characterization of novel Ti-Zr-Based shape memory alloys, *Materials Today: Proceedings*. 4 (2017)

4856–4860.

- [157] M.L. Bernshtein, S.V. Dobatkin, L.M. Kaputkina, S.D. Prokoshkin, Hot strain diagrams, structure and properties of steels, Metallurgia. (1989) 544.
- [158] S.H. Chang, S.K. Wu, G.H. Chang, Transformation sequence in severely cold-rolled and annealed Ti50Ni50 alloy, Materials Science and Engineering: A. 438 (2006) 509–512.
- [159] A.K. Srivastava, D. Schryvers, J. Van Humbeeck, Grain growth and precipitation in an annealed cold-rolled Ni50. 2Ti49. 8 alloy, Intermetallics. 15 (2007) 1538–1547.
- [160] H. Shahmir, M. Nili-Ahmabadi, Y. Huang, J.M. Jung, H.S. Kim, T.G. Langdon, Shape memory effect in nanocrystalline NiTi alloy processed by high-pressure torsion, Materials Science and Engineering: A. 626 (2015) 203–206.
- [161] J.B. Nelson, D.P. Riley, An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals, Proceedings of the Physical Society. 57 (1945) 160–177.
- [162] Y. Al-Zain, H.Y. Kim, T. Koyano, H. Hosoda, T.-H. Nam, S. Miyazaki, Anomalous temperature dependence of the superelastic behavior of Ti–Nb–Mo alloys, Acta Materialia. 59 (2011) 1464–1473. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.11.008>.
- [163] E. Scheil, Über die Umwandlung des Austenits in Martensit in Eisen-Nickellegierungen unter Belastung, Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie. 207 (1932) 21–40.
- [164] P.J. Brofman, G.S. Ansell, On the effect of fine grain size on the Ms temperature in Fe-27Ni-0.025C alloys, Metallurgical Transactions A. 14 (1983) 1929–1931. <https://doi.org/10.1007/BF02645565>.
- [165] C. Hayzelden, B. Cantor, The martensite transformation in Fe \square Ni \square C alloys, Acta Metallurgica. 34 (1986) 233–242.
- [166] В.А. Лободюк, Размерный эффект при мартенситном превращении, Физика Металлов и Металловедение. 99 (2005) 29–40.

- [167] N.N. Kuranova, D. V Gunderov, A.N. Uksusnikov, A. V Luk'Yanov, L.I. Yurchenko, E.A. Prokof'Ev, V.G. Pushin, R.Z. Valiev, Effect of heat treatment on the structural and phase transformations and mechanical properties of TiNi alloy subjected to severe plastic deformation by torsion, *The Physics of Metals and Metallography*. 108 (2009) 556–568.
- [168] E.P. Ryklina, S.D. Prokoshkin, A.A. Chernavina, Peculiarities of implementation of abnormally high shape memory effects in thermomechanically treated Ti-Ni alloys, *Inorganic Materials: Applied Research*. 4 (2013) 348–355.
- [169] W. Elmay, S. Berveiller, E. Patoor, T. Gloriant, F. Prima, P. Laheurte, Texture evolution of orthorhombic α "titanium alloy investigated by in situ X-ray diffraction, *Materials Science and Engineering: A*. 679 (2017) 504–510.
- [170] M. Tahara, H.Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki, Lattice modulation and superelasticity in oxygen-added β -Ti alloys, *Acta Materialia*. 59 (2011) 6208–6218.
- [171] P. Castany, A. Ramarolahy, F. Prima, P. Laheurte, C. Curfs, T. Gloriant, In situ synchrotron X-ray diffraction study of the martensitic transformation in superelastic Ti-24Nb-0.5 N and Ti-24Nb-0.5 O alloys, *Acta Materialia*. 88 (2015) 102–111.
- [172] Y. Yang, P. Castany, M. Cornen, F. Prima, S.J. Li, Y.L. Hao, T. Gloriant, Characterization of the martensitic transformation in the superelastic Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy by in situ synchrotron X-ray diffraction and dynamic mechanical analysis, *Acta Materialia*. 88 (2015) 25–33.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.01.039>.
- [173] J.J. Gao, I. Thibon, P. Castany, T. Gloriant, Effect of grain size on the recovery strain in a new Ti–20Zr–12Nb–2Sn superelastic alloy, *Materials Science and Engineering: A*. 793 (2020) 139878.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139878>.
- [174] S. Nag, R. Banerjee, H.L. Fraser, Intra-granular alpha precipitation in Ti-Nb-

- Zr-Ta biomedical alloys, Journal of Materials Science. 44 (2009) 808–815.
<https://doi.org/10.1007/s10853-008-3148-2>.
- [175] W.B. PEARSON, ed., Other titles in the series on metal physics and physical metallurgy, in: A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon, 1958: p. ii. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-1-4832-1318-7.50001-2](https://doi.org/10.1016/B978-1-4832-1318-7.50001-2).
- [176] H. Mehrer, Diffusion in Solid Metals and Alloys, Springer, Berlin, 1990.
- [177] J. Il Kim, H.Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki, Shape memory characteristics of Ti–22Nb–(2–8) Zr (at.%) biomedical alloys, Materials Science and Engineering: A. 403 (2005) 334–339.
- [178] S. Miyazaki, S. Kimura, K. Otsuka, Y. Suzuki, The habit plane and transformation strains associated with the martensitic transformation in Ti-Ni single crystals, Scripta Metallurgica. 18 (1984) 883–888.
- [179] T. Saburi, M. Yoshida, S. Nenno, Deformation behavior of shape memory Ti \square Ni alloy crystals, Scripta Metallurgica. 18 (1984) 363–366.
- [180] H.Y. Kim, S. Miyazaki, Martensitic Transformation and Superelastic Properties of Ti-Nb Based Alloys, Materials Transactions. 56 (2015) 625–634. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2014454>.
- [181] Petrzhik M. I., Fedotov S. G., Thermal stability and dynamics of martensitic structure in Ti – (Ta, Nb) alloys, Proc. XVI Conf. on Applied Crystallography World Sci. Publ. (1995) 273 – 276.
- [182] N.B. D'yakonova, I. V Lyasotskii, Y.L. Rodionov, Orthorhombic martensite and the ω phase in quenched and deformed titanium alloys with 20–24 at % Nb, Russian Metallurgy (Metally). 2007 (2007) 51–58. <https://doi.org/10.1134/S0036029507010107>.
- [183] S. Qiu, V.B. Krishnan, S.A. Padula, R.D. Noebe, D.W. Brown, B. Clausen, R. Vaidyanathan, Measurement of the lattice plane strain and phase fraction evolution during heating and cooling in shape memory NiTi, Applied Physics Letters. 95 (2009) 141906.
- [184] J.A. Monroe, D. Gehring, I. Karaman, R. Arroyave, D.W. Brown, B.

Clausen, Tailored thermal expansion alloys, *Acta Materialia*. 102 (2016) 333–341.

- [185] A. Ahadi, Y. Matsushita, T. Sawaguchi, Q.P. Sun, K. Tsuchiya, Origin of zero and negative thermal expansion in severely-deformed superelastic NiTi alloy, *Acta Materialia*. 124 (2017) 79–92.
- [186] A. Ahadi, R. Khaledialidusti, T. Kawasaki, S. Harjo, A. Barnoush, K. Tsuchiya, Neutron diffraction study of temperature-dependent elasticity of B19' NiTi---Elinvar effect and elastic softening, *Acta Materialia*. 173 (2019) 281–291.
- [187] Q. Li, Z. Deng, Y. Onuki, W. Wang, L. Li, Q. Sun, In-plane low thermal expansion of NiTi via controlled cross rolling, *Acta Materialia*. 204 (2021) 116506.
- [188] D. Gehring, Y. Ren, Z. Barghouti, I. Karaman, In-situ investigation of anisotropic crystalline and bulk negative thermal expansion in titanium alloys, *Acta Materialia*. 210 (2021) 116847.
- [189] О.В. Страхов, С.М. Дубинский, И.В. Щетинин, С.Д. Прокошкин, 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, (2023).
- [190] D.C. Montgomery, Design and analysis of experiments, John wiley & sons, 2017.
- [191] M. Niinomi, Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 1 (2008) 30–42. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2007.07.001>.
- [192] A. Biesiekierski, J. Wang, M. Abdel-Hady Gepreel, C. Wen, A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys, *Acta Biomaterialia*. 8 (2012) 1661–1669. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.01.018>.
- [193] V. Sheremetev, M. Petrzhik, Y. Zhukova, A. Kazakbiev, A. Arkhipova, M. Moisenovich, S. Prokoshkin, V. Brailovski, Structural, physical, chemical,

- and biological surface characterization of thermomechanically treated Ti-Nb-based alloys for bone implants, Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials. 108 (2020).
<https://doi.org/10.1002/jbm.b.34419>.
- [194] T. Saito, T. Furuta, J.H. Hwang, S. Kuramoto, K. Nishino, N. Suzuki, R. Chen, A. Yamada, K. Ito, Y. Seno, T. Nonaka, H. Ikehata, N. Nagasako, C. Iwamoto, Y. Ikuhara, T. Sakuma, Multifunctional alloys obtained via a dislocation-free plastic deformation mechanism, Science. 300 (2003) 464–467. <https://doi.org/10.1126/science.1081957>.
- [195] H.Y. Kim, L. Wei, S. Kobayashi, M. Tahara, S. Miyazaki, Nanodomain structure and its effect on abnormal thermal expansion behavior of a Ti-23Nb-2Zr-0.7Ta-1.2O alloy, Acta Materialia. 61 (2013) 4874–4886. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.04.060>.
- [196] S.N. Yudin, A. V. Kasimtsev, N.Y. Tabachkova, T.A. Sviridova, G. V. Markova, S.S. Volod'ko, I.A. Alimov, A. V. Alpatov, D.D. Titov, Features of β -Phase Decay in Ti–22Nb–6Zr Alloy, Inorganic Materials: Applied Research. 10 (2019). <https://doi.org/10.1134/S2075113319050368>.
- [197] B. Harris, The influence of some solutes on Young's modulus of niobium, Journal of The Less-Common Metals. 12 (1967) 247–250. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(67\)90121-X](https://doi.org/10.1016/0022-5088(67)90121-X).
- [198] NI-SPAN-C alloy 902 Data Sheet. Publication Number SMC-086, 2004.
- [199] R.W. Cahn, An unusual nobel prize, Notes and Records of the Royal Society. 59 (2005) 145–153. <https://doi.org/10.1098/rsnr.2004.0082>.
- [200] A. V. Shapeev, E. V. Podryabinkin, K. Gubaev, F. Tasnádi, I.A. Abrikosov, Elinvar effect in β -Ti simulated by on-the-fly trained moment tensor potential, New Journal of Physics. 22 (2020) 113005. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/abc392>.
- [201] S. Dubinskiy, G. Markova, A. Baranova, V. Vvedenskiy, I. Minkova, S.D. Prokoshkin, V. Brailovski, A non-typical Elinvar effect on cooling of a beta Ti-Nb-Zr alloy, Materials Letters. 314 (2022) 131870.

[https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.131870.](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.131870)

- [202] S. Dubinskiy, A. Baranova, G. Markova, S. Prokoshkin, Search for intrinsic elinvar behaviour in beta titanium alloys, *Materials Letters*. 366 (2024) 136504. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matlet.2024.136504](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2024.136504).
- [203] V. Sheremetyev, V. Brailovski, S. Prokoshkin, K. Inaekyan, S. Dubinskiy, Functional fatigue behavior of superelastic beta Ti-22Nb-6Zr(at%) alloy for load-bearing biomedical applications, *Materials Science and Engineering: C*. 58 (2016) 935–944. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.09.060>.
- [204] V.N. Moiseev, Beta-Titanium Alloys and Prospects, *Metal Science and Heat Treatment*. 40 (1998) 482–485.
- [205] M. Bönisch, M. Calin, T. Waitz, A. Panigrahi, M. Zehetbauer, A. Gebert, W. Skrotzki, J. Eckert, Thermal stability and phase transformations of martensitic Ti-Nb alloys, *Science and Technology of Advanced Materials*. 14 (2013). <https://doi.org/10.1088/1468-6996/14/5/055004>.
- [206] E. Aeby-Gautier, A. Settefrati, F. Bruneseaux, B. Appolaire, B. Denand, M. Dehmas, G. Geandier, P. Boulet, Isothermal α'' formation in β metastable titanium alloys, *Journal of Alloys and Compounds*. 577 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.02.046>.
- [207] T. Gloriant, G. Texier, F. Sun, I. Thibon, F. Prima, J.L. Soubeyroux, Characterization of nanophase precipitation in a metastable β titanium-based alloy by electrical resistivity, dilatometry and neutron diffraction, *Scripta Materialia*. 58 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.10.007>.
- [208] D.E. Smirnova, A.Y. Kuksin, S. V Starikov, Investigation of point defects diffusion in bcc uranium and U–Mo alloys, *Journal of Nuclear Materials*. 458 (2015) 304–311. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.12.080>.
- [209] D. Chaney, A. Castellano, A. Bosak, J. Bouchet, F. Bottin, B. Dorado, L. Paolasini, S. Rennie, C. Bell, R. Springell, G. Lander, Tuneable correlated disorder in alloys, *Physical Review Materials*. 5 (2021) 035004.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.035004>.

- [210] A. Baranova, S. Dubinskiy, N. Tabachkova, S. Prokoshkin, V. Brailovski, Kinetic features of the isothermal ω -phase formation in superelastic Ti-Nb-Zr alloys, Materials Letters. 325 (2022) 132820. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132820>.
- [211] H. Jabir, A. Fillon, P. Castany, T. Gloriant, Crystallographic orientation dependence of mechanical properties in the superelastic Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy, Physical Review Materials. 3 (2019) 63608.
- [212] R.R. Boyer, R.D. Briggs, The use of β titanium alloys in the aerospace industry, Journal of Materials Engineering and Performance. 14 (2005) 681–685. <https://doi.org/10.1361/105994905X75448>.
- [213] J.D. Cotton, R.D. Briggs, R.R. Boyer, S. Tamirisakandala, P. Russo, N. Shchetnikov, J.C. Fanning, State of the Art in Beta Titanium Alloys for Airframe Applications, JOM. 67 (2015) 1281–1303. <https://doi.org/10.1007/s11837-015-1442-4>.
- [214] S. V Starikov, L.N. Kolotova, A.Y. Kuksin, D. Smirnova, V. Tseplyaev, Atomistic simulation of cubic and tetragonal phases of U-Mo alloy: Structure and thermodynamic properties, Journal of Nuclear Materials. 499 (2018) 451–463.
- [215] S. Starikov, D. Smirnova, Optimized interatomic potential for atomistic simulation of Zr-Nb alloy, Computational Materials Science. 197 (2021) 110581.
- [216] D. Smirnova, S. Starikov, An interatomic potential for simulation of Zr-Nb system, Computational Materials Science. 129 (2017) 259–272. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.12.016>.
- [217] R.S. Crosson, J.-W. Lin, Voigt and Reuss prediction of anisotropic elasticity of dunite, Journal of Geophysical Research. 76 (1971) 570–578.
- [218] Q. Chen, B. Sundman, Calculation of debye temperature for crystalline structures—a case study on Ti, Zr, and Hf, Acta Materialia. 49 (2001) 947–961. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00002-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00002-7).

- [219] C. Marker, S.-L. Shang, J.-C. Zhao, Z.-K. Liu, Elastic knowledge base of bcc Ti alloys from first-principles calculations and CALPHAD-based modeling, Computational Materials Science. 140 (2017) 121–139. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.08.037>.
- [220] T. Masumoto, S. Ohnuma, K. Sugawara, H. Kimura, New type Fe-Mn based alloys with super Elinvar and invar characteristics, Materials Transactions. (2017) M2017027.
- [221] F. Cverna, ASM Ready Reference: Thermal properties of metals, Asm International, 2002.
- [222] Q.F. He, J.G. Wang, H.A. Chen, Z.Y. Ding, Z.Q. Zhou, L.H. Xiong, J.H. Luan, J.M. Pelletier, J.C. Qiao, Q. Wang, L.L. Fan, Y. Ren, Q.S. Zeng, C.T. Liu, C.W. Pao, D.J. Srolovitz, Y. Yang, A highly distorted ultrastable chemically complex Elinvar alloy, Nature. 602 (2022) 251–257. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-04309-1>.
- [223] Fedotov S.G., Belousov P.K., Elastic constants of titanium-niobium alloys, Phys. Met. Metallogr. 17 (5–6) (1964) 732–736.
- [224] A. Kudryashova, V. Sheremetev, K. Lukashevich, V. V Cheverikin, K. Inaekyan, S. Galkin, S. Prokoshkin, V. Brailovski, Effect of a combined thermomechanical treatment on the microstructure, texture and superelastic properties of Ti-18Zr-14Nb alloy for orthopedic implants, Journal of Alloys and Compounds. 843 (2020) 156066.
- [225] V. Sheremetev, K. Lukashevich, A. Kreitberg, A. Kudryashova, M. Tsaturyants, S. Galkin, V. Andreev, S. Prokoshkin, V. Brailovski, Optimization of a thermomechanical treatment of superelastic Ti-Zr-Nb alloys for the production of bar stock for orthopedic implants, Journal of Alloys and Compounds. 928 (2022) 167143. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167143>.
- [226] F. Khaleghi, J. Khalil-Allafi, V. Abbasi-Chianeh, S. Noori, Effect of short-time annealing treatment on the superelastic behavior of cold drawn Ni-rich NiTi shape memory wires, Journal of Alloys and Compounds. 554 (2013)

32–38. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.183>.

- [227] B. Pereira, C. Lepienski, V. Seba, G. Hobold, P. Soares, B.S. Chee, P. Kuroda, E. Szameitat, L. Santos, C. Grandini, M. Nugent, Titanium-Niobium (Ti-xNb) Alloys with High Nb Amounts for Applications in Biomaterials, Materials Research. 23 (2020). <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2020-0405>.
- [228] H. Ogi, S. Kai, H. Ledbetter, R. Tarumi, M. Hirao, K. Takashima, Titanium's high-temperature elastic constants through the hcp–bcc phase transformation, Acta Materialia. 52 (2004) 2075–2080.
- [229] M.S. Blanter, I.S. Golovin, H. Neuhauser, H.-R. Sinning, Internal friction in metallic materials, Springer, 2007.
- [230] M.S. Blanter, Internal Friction in Metallic Materials: A Handbook, in: 2010.
- [231] H.Y. Kim, J.I. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki, Effect of thermo-mechanical treatment on mechanical properties and shape memory behavior of Ti-(26-28) at.% Nb alloys, Materials Science and Engineering A. 438–440 (2006) 839–43. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.136>.
- [232] Q. Li, M. Niinomi, M. Nakai, Z. Cui, S. Zhu, X. Yang, Effect of Zr on superelasticity and mechanical properties of Ti-24at% Nb-(0, 2, 4)at% Zr alloy subjected to aging treatment, Materials Science and Engineering A. 536 (2012) 197–206. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.12.103>.
- [233] D. De Fontaine, N.E. Paton, J.C. Williams, The omega phase transformation in titanium alloys as an example of displacement controlled reactions, Acta Metallurgica. 19 (1971) 1153–1162.
- [234] T.W. Duerig, G.T. Terlinde, J.C. Williams, Phase transformations and tensile properties of Ti-10V-2Fe-3Al, Metallurgical Transactions A. 11 (1980) 1987–1998.
- [235] J.C. Williams, Precipitation in titanium-base alloys, Precipitation Processes and Solids. (1978) 191–221.
- [236] X. Tang, T. Ahmed, H.J. Rack, Phase transformations in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr alloys, Journal of Materials Science. 35 (2000) 1805–1811.

<https://doi.org/10.1023/A:1004792922155>.

- [237] B.S. Hickman, The formation of omega phase in titanium and zirconium alloys: A review, *Journal of Materials Science.* 4 (1968) 554–563. <https://doi.org/10.1007/BF00550217>.
- [238] M. Geetha, A.K. Singh, A.K. Gogia, R. Asokamani, Effect of thermomechanical processing on evolution of various phases in Ti–Nb–Zr alloys, *Journal of Alloys and Compounds.* 384 (2004) 131–144.
- [239] N. Sakaguchi, M. Niinomi, T. Akahori, J. Takeda, H. Toda, Relationships between tensile deformation behavior and microstructure in Ti–Nb–Ta–Zr system alloys, *Materials Science and Engineering: C.* 25 (2005) 363–369.
- [240] Y. Mantani, M. Tajima, Phase transformation of quenched α "martensite by aging in Ti–Nb alloys, *Materials Science and Engineering: A.* 438 (2006) 315–319.
- [241] K. Wang, D. Wu, D. Wang, Z. Deng, Y. Tian, L. Zhang, L. Liu, Influence of cooling rate on ω phase precipitation and deformation mechanism of a novel metastable β titanium alloy, *Materials Science and Engineering A.* 829 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.142151>.
- [242] J. Šmilauerová, P. Harcuba, J. Pospíšil, Z. Matěj, V. Holý, Growth of ω inclusions in Ti alloys: An X-ray diffraction study, *Acta Materialia.* 61 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.07.059>.
- [243] M.J. Lai, C.C. Tasan, J. Zhang, B. Grabowski, L.F. Huang, D. Raabe, Origin of shear induced β to ω transition in Ti–Nb-based alloys, *Acta Materialia.* 92 (2015) 55–63.
- [244] S. Banerjee, R. Tewari, G.K. Dey, Omega phase transformation–morphologies and mechanisms, *International Journal of Materials Research.* 97 (2022) 963–977.
- [245] J.C. Williams, B.S. Hickman, H.L. Marcus, The effect of omega phase on the mechanical properties of titanium alloys, *Metallurgical Transactions.* 2 (1971) 1913–1919. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:134184932>.
- [246] A.L. Roitburd, G. Kurdumov, The nature of martensitic transformations,

Materials Science and Engineering. 39 (1979) 141–167.

- [247] G.V. Kurdumov, Martensite crystal lattice, mechanism of austenite-martensite transformation and behavior of carbon atoms in martensite, Metallurgical Transactions A. 7 (1976) 999–1011.
- [248] G. V Kurdumov, O.P. Maksimova, Kinetics of the transformation of austenite into martensite at low temperatures, in: Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1948: pp. 83–86.
- [249] G. V Kurdumov, L.K. Mikhajlova, A.G. Khachaturyan, Anomalously high tetragonality of martensite with high content of nickel and the nature of tetragonality anomalies, Doklady Akademii Nauk SSSR. 215 (1974) 578–580.
- [250] Д.Е. Гусев, Физико-химические принципы управления структурой и свойствами сплавов на основе никелида титана для обеспечения регламентированных характеристик работоспособности функциональных конструкций. Докторская диссертация., 2019.
- [251] А. Тёммис, Структура и свойства биосовместимых метастабильных сплавов Ti-Nb, полученных литьем в медные формы. Кандидатская диссертация., 2020.