

На правах рукописи



ШУЙЦЕВ Александр Владимирович

СТРУКТУРА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА  
ИНТЕРМЕТАЛЛИДА  $TiNi$ , ПОЛУЧЕННОГО СПЕКНИЕМ  
ГИДРИДНО-КАЛЬЦИЕВЫХ ПОРОШКОВ

05.16.01 – «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва 2016

Работа выполнена на кафедре «Физика металлов и материаловедение» ФГБОУ ВО  
Тульского Государственного Университета.

Научный руководитель: доктор технических наук,  
профессор  
Маркова Галина Викторовна

Официальные оппоненты: доктор технических наук,  
профессор кафедры материаловедения и техноло-  
гии обработки материалов, ФГБОУ ВПО «Москов-  
ский авиационный институт»,  
Коллеров Михаил Юрьевич

кандидат технических наук,  
доцент кафедры порошковой металлургии и функ-  
циональных покрытий, НИТУ «МИСиС»,  
Петржик Михаил Иванович

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет»

Защита диссертации состоится «20» апреля 2016 года в 11:00 на заседании диссертаци-  
онного совета Д 217.035.01, на базе ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина» по адресу:  
105005, г. Москва, ул. Радио, д. 23/9, стр. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П.  
Бардина» и на сайте [www.chermet.net](http://www.chermet.net)

Отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба направлять по адресу:  
105005, Москва, ул. Радио, д.23/9, стр. 2.

Автореферат разослан «02» марта 2016 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета, д.т.н., с.н.с.



Н.М. Александрова

### Актуальность работы.

Для создания приборов и техники нового поколения необходимо широкое практическое применение интеллектуальных материалов, например, сплавов с эффектом памяти формы (СПФ) с заданным уровнем функциональных, механических и технологических свойств. К таким материалам относятся, прежде всего, сплавы на основе интерметаллического соединения TiNi.

Однако, исходная ликвационная неоднородность TiNi, полученного традиционной технологией, включающей литье, приводит к непостоянству фазового состава, содержание вторичных фаз (Ti<sub>2</sub>Ni, TiNi<sub>3</sub>) может достигать 10-15 % (М.Ю. Коллеров). Это является причиной существенных различий значений механических, физических и функциональных свойств сплава одной марки. Невозможность обеспечения воспроизводимости свойств, особенно функциональных, во всем объеме заготовок приводит к снижению выхода годного материала при промышленном производстве.

Порошковая металлургия позволяет существенно снизить химическую ликвацию. В работах отечественных (Г.А. Меерсона, Б.А. Борока, Р.П. Щеголевой, Ю.В. Левинского, А.В. Касимцева и др.) и зарубежных (Р.Р. Alexander и др.) ученых показано, что порошковой металлургией, в частности, гидридно-кальциевым методом, можно получать гомогенные порошки переходных металлов IV и V групп периодической системы Д.И. Менделеева из их оксидов, а также порошки интерметаллидов и, в частности, TiNi.

Преимущество гидридно-кальциевого метода заключается в получении порошка интерметаллида TiNi непосредственно в результате химической реакции из расплава жидкого кальция. Дальнейшее спекание спрессованного порошка происходит при температурах ниже  $T_{пл}$  без образования жидкой фазы. В спеченной заготовке или изделии должна отсутствовать дендритная ликвация и связанная с ней химическая неоднородность, а весь объем получаемой на промышленном оборудовании партии порошка (до 50 кг) должен быть полностью однороден по составу, что не может обеспечить ни одна традиционная технология литья.

В настоящее время закономерности структурообразования порошкового гидридно-кальциевого интерметаллида TiNi не исследованы, функциональные, механические и физические свойства не определены.

Основой формирования функциональных свойств (память формы, сверхупругость, высокая демпфирующая способность) в TiNi является термоупругое мартенситное превращение (МП), которое в сплаве марки ТН-1 реализуется по схеме  $B2 \leftrightarrow B19'$  либо  $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$ . Исследования мартенситного превращения в TiNi проводились различными металлофизическими методами: dilatометрий, калориметрией, рентгеновским методом, а также методом механической спектроскопии. Метод внутреннего трения (ВТ) не только может дать информацию о характере превращения, его температурах, но и позволяет оценить изменение рассеяния энергии в системе непосредственно в ходе превращения, а также в аустенитной и мартенситной областях. ВТ одновременно является и методом исследования, и методом измерения функциональных свойств. Как способ исследования фазовых превращений метод ВТ используется сравнительно недавно, и не все его аналитические возможности реализованы в полной мере. Теоретической основой для использования метода ВТ явилась теория фазовой неупругости В.С. Постникова, Б.М. Даринского, В.Н. Белко. Для объяснения и выявления закономерностей проявления неупругости при МП позже были предложены феноменологические модели в работах J.F. Delorme, W. Dejonghe, G. Gremaud и др. Однако они проверялись на одном-двух сплавах и результаты не могут быть приняты для широкого круга металлических систем. Получение данных об упругих и неупругих эффектах в сплаве

TiNi, изготовленном по разным технологиям, позволяет выявить и проверить адекватность модельных представлений и получить ценную информацию о механизмах и кинетике МП in situ.

Актуальность работы подтверждена грантами РФФИ 12-03-00273-а и 13-03-97503 р\_центр\_а.

**Цель настоящей работы** заключается в установлении закономерностей мартенситного превращения и условий обеспечения заданного фазового состава, структуры и функциональных свойств в интерметаллиде TiNi, полученном спеканием гидридно-кальциевых порошков.

Для достижения цели работы были поставлены следующие **задачи**:

- выявить основные закономерности, определяющие фазовый состав, структуру и технологические свойства гидридно-кальциевого порошка TiNi;
- определить условия структурообразования консолидированного TiNi, полученного вакуумным спеканием гидридно-кальциевого порошка;
- выявить аналитические возможности метода внутреннего трения при изучении мартенситного превращения в никелиде титана, полученном разными технологиями;
- определить характеристики и температурные диапазоны проявления функциональных свойств, обусловленных мартенситной неупругостью в порошковом TiNi;
- провести анализ и сопоставление функциональных и механических свойств TiNi, полученного порошковой и традиционной технологиями, и на этой основе показать возможности гидридно-кальциевого метода для получения структурнооднородных заготовок TiNi постоянного химического и фазового состава.

**Научная новизна** работы заключается в следующем:

1. порошковый сплав TiNi характеризуется высокой фазовой однородностью и сохраняет структуру, состоящую из фаз одного состава (B2, R либо B19') на всех технологических этапах – от исходного гидридно-кальциевого порошка до деформированного прутка;

2. на основе исследований состава и структуры гидридно-кальциевых порошков и компактов получены новые данные о существовании при комнатной температуре узкой области гомогенности минимальной протяженностью по концентрации Ni - 55,3- 55,9 % масс.;

3. установлено влияние азота на развитие фазовой неоднородности при компактировании гидридно-кальциевых порошков с завышенным содержанием N. Образование Ti<sub>2</sub>N стимулирует появление зон локального обеднения титаном и формирование конгломератов фаз Ti<sub>2</sub>Ni, Ti<sub>2</sub>N и Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>;

4. экспериментально доказана и обоснована феноменологическая модель Gremaud для описания мартенситной неупругости в бинарных сплавах TiNi с различными каскадами мартенситных превращений, устанавливающая зависимость между компонентой  $Q_{tr}^{-1}$  и количеством превращенной фазы. Впервые предложена методика построения и анализа кинетических зависимостей изменения количества превращенной фазы в интервале температур МП на основе измерений экспериментальных температурных спектров ВТ с учетом экстремального снижения резонансной частоты. Показано, что кинетика МП B2↔B19' в литом и B2↔R↔B19' в порошковом сплаве TiNi является атермической и не зависит от амплитуды деформации в интервале  $\gamma = 5 \cdot 10^{-5} \dots 2 \cdot 10^{-4}$ ;

5. установлено, что возрастающая амплитудная зависимость общего ВТ в интервале температур термоупругого МП в TiNi обусловлена ростом рассеяния энергии в мартенсите и увеличением вклада фазовой компоненты  $Q_{PT}^{-1}$  ВТ.

**Практическая ценность** состоит в следующем:

1. на основе проведенной корректировки состава шихты реализована технология получения спеченных полуфабрикатов из гидридно-кальциевых порошков TiNi, состав которых удовлетворяет требованиям ТУ 1-809-394-84 на сплав ТН-1. Диапазон изменения содержания основных компонентов – (Ti, Ni) существенно меньше нормированного ТУ разброса внутри марочного состава, что обеспечивает фазовую однородность сплава;

2. определены механические и функциональные свойства порошкового интерметаллида TiNi – температурный диапазон проявления высоких диссипативных свойств и уровень рассеяния энергии в нем, характеристики эффекта памяти формы (степень формовосстановления, восстановленная и упругая деформация);

3. Результаты работы приняты к использованию в ОАО Полема г. Тулы (Заключение о полезности результатов научно-исследовательской работы «Структура и функциональные свойства интерметаллида TiNi, полученного спеканием гидридно-кальциевых порошков»).

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- возможность получения компактов из гидридно-кальциевых порошков TiNi, отвечающих требованиям ТУ 1-809-394-84 по содержанию основных компонентов и примесей внедрения и имеющих в структуре только фазы одного состава;

- закономерности влияния азота на фазовый состав порошкового гидридно-кальциевого сплава TiNi и на последовательность МП;

- методика измерений и анализа формирования неупругих эффектов в области температур мартенситного превращения в исследованных сплавах;

- кинетика и механизмы мартенситных превращений в TiNi, полученном традиционной и порошковой технологией;

- характеристики эффекта памяти формы и диссипативных свойств порошкового TiNi.

**Апробация работы.** Основные результаты исследования доложены и обсуждены на конференции «Неделя металлов в Москве» (15-18 ноября 2011 года, г. Москва); современные материалы, техника и технологии в машиностроении (19-20 апреля 2012 г, Андижан); 4-я Международная научно-практическая конференция «Структурная релаксация в твердых телах», (29 - 31 мая 2012 года, г. Винница, Украина); 9 -th European symposium on martensitic transformations ESOMAT-2012, (9-16 сентября 2012 года, г. Санкт-Петербург, Россия); VII Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов», (30 октября – 2 ноября 2012 года, г. Черноголовка, Россия); XIII Международная научно-техническая Уральская школа-семинар молодых ученых металловедов. (12 – 16 ноября 2012 года, г. Екатеринбург, Россия); Итоговая Тульская региональная конференция «Молодежные инновационные инициативы производству» по программе «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» (У.М.Н.И.К. - 2012); II Международная конференция «Многомасштабное моделирование структур, строение вещества, наноматериалы и нанотехнологии» (11-14 ноября 2013 года, г. Тула, Россия); VII-я Евразийская научно-практическая конференция "Прочность неоднородных структур ПРОСТ-2014", МИСиС (22-24 апреля 2014 года, г. Москва); International Conference on Martensitic Transformations 2014 (July 6-11, 2014, Bilbao, Spain); 13th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PHYSICS OF MATERIALS, (August 31 – September 4 2014, Prague); VIII Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (ФППК-2014) памяти академика Г.В.Курдюмова (27-31 октября 2014 г, Черноголовка); XV Уральская школа-семинар металловедов-молодых ученых и III

Международная научная школа для молодежи "Материаловедение и металлофизика легких сплавов" (10 - 14 ноября 2014 г, Екатеринбург).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 18 печатных работ, из них 3 в изданиях, рекомендованных ВАК, 3 в международных журналах.

Автор выражает глубокую благодарность директору ООО «Метсинтез», доктору технических наук Касимцеву Анатолию Владимировичу за помощь при получении материалов и проведении исследований.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 131 страницах машинописного текста, состоит из введения, 5 глав, выводов и приложения. Включает 53 рисунка, 21 таблицу, библиографический список из 145 источников.

### **Основное содержание работы**

**В первой главе** приведен критический анализ литературных данных, посвященный особенностям структурообразования интерметаллида TiNi, а также влиянию на фазовый состав и функциональные свойства (ЭПФ и демпфирующую способность) концентрации основных компонентов никеля и титана, и примесных атомов (внедрения). Отмечено, что температуры мартенситных превращений в TiNi крайне чувствительны к составу сплава. Наличие химических неоднородностей вызывает изменение фазового состава вследствие выделения вторичных фаз и смещения положения точек мартенситных превращений.

Проанализированы преимущества и недостатки современных промышленных способов производства сплава TiNi. Показано, что традиционные технологии производства никелида титана, связанные с литьем, не могут обеспечить постоянство химического и фазового состава по всему объему и воспроизводимость состава от партии к партии при производстве заготовок и изделий в промышленных масштабах. Обосновано использование методов порошковой металлургии. Проведен анализ литературных данных по гидридно-кальциевому методу получения интерметаллидов. Показано, что структурообразование порошков гидридно-кальциевого интерметаллида TiNi и компактов из них ранее не изучались.

Среди методов исследования мартенситного превращения в TiNi выделяется механическая спектроскопия, которая, с одной стороны, позволяет определить характер превращения и его параметры, а с другой - дает представление об изменении упругих и неупругих свойств сплава непосредственно в ходе превращения. В соответствии с современными представлениями, мартенситный максимум ВТ представляет собой суперпозицию трех составляющих – переходной  $Q_{tr}^{-1}$ , фазовой  $Q_{PT}^{-1}$ , фоновой  $Q_{int}^{-1}$ . Переходная компонента  $Q_{tr}^{-1}$  обусловлена глобальным изменением структуры в результате воздействия температуры или приложенных напряжений, она выявляется только при непрерывном изменении температуры ( $\dot{T} \neq 0$ ) и при частотах менее 50 Гц. Именно эта компонента обеспечивает максимально высокий уровень затухания при испытаниях в герцевом диапазоне частот. Компонента  $Q_{PT}^{-1}$  определяется механизмом превращения и характеризует подвижность межфазных границ при их обратимом смещении около равновесного положения; она не зависит от условий измерений и выявляется при высоких частотах или при  $\dot{T} = 0$ . Фоновая компонента  $Q_{int}^{-1}$  обусловлена суммарным вкладом ВТ аустенитной и мартенситной фаз.

Обоснована необходимость применения метода внутреннего трения для выявления механизмов фазовой неупругости при реализации различных каскадов МП в бинарном сплаве TiNi. Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию

внутреннего трения в TiNi, аналитические возможности механической спектроскопии использованы недостаточно.

В литературе отсутствуют сведения о структуре и свойствах компактного TiNi, полученного гидридно-кальциевым методом.

На основании анализа состояния вопроса поставлена основная цель работы и сформулированы задачи исследования.

**Во второй главе** приведено описание материалов и методик исследования. Объектами исследования были порошки TiNi, изготовленные по экспериментальной гидридно-кальциевой технологии, компакты из них и сплав ТН-1, полученный традиционной технологией вакуумно-дуговой плавки с последующей деформацией (в дальнейшем называемый литым) (таблица 1).

**Таблица 1. Химический состав исследованных материалов и требования НТД**

TiNi	Химический состав, % масс.									
	основные элементы		примеси, не более							
	Ni	Ti	C	Co	Fe	Si	N	O	H	Σ прочих примесей
ТУ 1-809-394-84 (ТН1)	53,5-56,5	Основа	0,1	0,2	0,3	0,15	0,05	0,2	0,013	0,3
ASTM F 2063-00 (для медицинских применений)	54,5-57,0	Основа	0,07	0,05	0,05	-	0,05		0,005	-
Ti <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> проволока (литая+деформация)*	55	45	-	-	-	-	-	-	-	-
I партия (порошок)**	54,39	Основа	0,08	-	0,14	0,04	0,11	0,74	-	0,34 (Ca)
II партия (порошок)**	55,7	Основа	0,06	-	0,12	0,07	0,08	0,62	-	0,09 (Ca)
III партия (порошок)**	55,58	Основа	0,058	0,001	0,10	0,08	0,120	0,12	0,025	0,11 (Ca)
IV партия (порошок)**	55,75	Основа	0,077	0,001	0,34	0,05	0,117	0,21	0,028	0,23 (Ca)
V партия (порошок)**	55,3	Основа	0,052	-	0,16	-	0,036	0,11	-	0,12 (Ca)
VI партия (порошок)**	55,9	Основа	0,067	-	0,1	-	0,015	0,1	-	0,13 (Ca)

\*Образцы предоставлены д.ф.-м.н. Прокошкиным С.Д.

\*\*Данные химического состава порошка приводятся согласно сертификатам изготовителя порошков ООО «Метсинтез» и ОАО «Полема»

Для получения экспериментальных партий порошка интерметаллида TiNi гидридно-кальциевым методом в качестве материала шихты использовали:

1. TiO<sub>2</sub> анатазной формы марка 1 (TiO<sub>2</sub> ≥ 98,0%), ТУ1715-347-00545484-94;
2. никель, порошок карбонильный марка ПНК-УТЗ (Ni ≥ 99,9%), ГОСТ 9722;
3. CaH<sub>2</sub> с содержанием основного вещества не менее 93,0%, ТУ 14-1-1737-76 - для порошков I и II партий;

4.  $\text{CaH}_2$  – гидрид кальция, полученный гидрированием металлического кальция марки КД (ТУ 5. 176-90) с содержанием основного вещества более 96 % - для порошков III и IV партий;

5.  $\text{CaH}_2$  – гидрид кальция, полученный гидрированием металлического кальция марки КД-А (ТУ 5. 176-90), с регламентированным содержанием азота не более 0,01 масс. % - для порошков V и VI партий.

Консолидацию порошков гидридно-кальциевого сплава ТН-1 проводили на гидростатическом прессе холодного прессования (гидростате) СІР 62330 фирмы *Avure Technologies* с рабочим давлением 207 МПа и выдержкой 5 минут. Спекание проводили в вакуумной шахтной электропечи сопротивления СШВ-1.2,5/25 И1 в вакууме  $5 \cdot 10^{-5}$  мм.рт.ст. при температуре 1270 - 1290 °С с последующим медленным охлаждением с печью (до температуры 700-600 °С - со скоростью охлаждения  $\sim 200$  °С/час, далее -  $\sim 40$  °С/час). Ротационную ковку проводили при температуре 600 °С, время прогрева заготовки составляло 30 минут. Деформацию проводили в несколько проходов, начальный диаметр – 15 мм, конечный – 7 мм.

Рентгеноструктурный анализ проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 при  $\text{CuK}_\alpha$  и  $\text{CoK}_\alpha$  излучениях. Металлографический анализ образцов и фотосъемку осуществляли на микроскопе AxioObserver D1m (увеличение  $\times 50 \dots \times 1500$ ). Состав структурных составляющих определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) *Hitachi S-3400* с рентгеновской энергодисперсионной приставкой для элементного анализа.

Гранулометрический анализ осуществляли на установке ANALYSETTE 22 Micro-Tec plus фирмы *Fritsch*.

Общее содержание кислорода и азота в порошках и компактных образцах интерметаллида TiNi определяли на анализаторе фирмы *LECO* TC-600 методом восстановительного плавления в импульсной печи в токе инертного газа (гелий) в присутствии плавня. Общее содержание водорода определяли на установке *LECO* RHEN-600 методом восстановительного плавления в токе инертного газа (аргон) в отожженных никелевых капсулах. Содержание углерода определяли на анализаторе *LECO* CS-600 методом окислительного плавления в токе кислорода в присутствии плавня.

Измерения упругих и неупругих характеристик сплавов выполняли на обратном крутильном маятнике РКМ-ТПИ в режиме свободных затухающих колебаний проволочных образцов в диапазоне амплитуд деформаций  $5 \cdot 10^{-5} \dots 2 \cdot 10^{-4}$ , частот 1,25...3 Гц и скоростях нагрева 0,5...3 °С/мин в вакууме  $\sim 10^{-3}$ . Выделение компонент мартенситного максимума ВТ проводили на основе сопоставления ТЗВТ, измеренных в режиме непрерывного нагрева/охлаждения и после 30-минутных изотермических выдержек в интервале температур МП.

Характеристики формовосстановления сплавов TiNi при деформации проволочных образцов кручением определяли на установке, разработанной на кафедре ФММ ТулГУ. По экспериментально полученным зависимостям  $\gamma(T)$  (рисунок 1) определяли характеристики памяти формы (упругую  $\gamma_{\text{упр}}$ , восстановленную  $\gamma_{\text{в}}$ , невосстановленную  $\gamma_{\text{н}}$  деформации и степень формовосстановления  $K$ ).



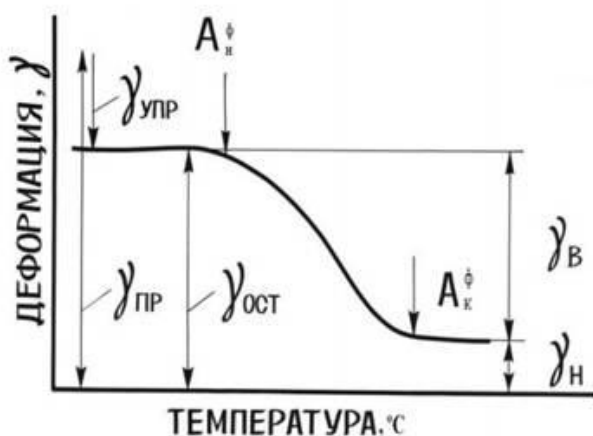


Рисунок 1. Характеристики формовосстановления, определяемые по зависимости  $\gamma(T)$

Степень восстановления формы  $K$  рассчитывали по формуле

$$K = \frac{\gamma_{ост} - \gamma_H}{\gamma_{ост}} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где  $\gamma_{ост}$  – остаточная деформация после снятия нагрузки, %.

Мехнические свойства определяли по ГОСТ 1497-84 на стандартных образцах.

**В третьей главе** приведены результаты исследования состава, технологических свойств и структуры порошков интерметаллида TiNi, полученных гидридно-кальциевым методом восстановления металлов из оксидов, и компактов из них.

Первые две экспериментальные партии порошка (I и II) имеют содержание основных компонентов – титана и никеля – на уровне, удовлетворяющем требованиям ТУ 1-809-394-84. Однако, за исключением углерода, содержание примесей внедрения в полученном порошке выше допустимых значений по нормативно-технической документации. В структуре порошка никелида титана, помимо основного соединения TiNi, обнаружена фаза Ti<sub>2</sub>Ni и балластная фаза CaTiO<sub>3</sub>. Несмотря на небольшое содержание примесных фаз, сам факт их наличия не соответствует поставленной задаче получения структурнооднородного порошка TiNi без включений вторичных фаз

Для уменьшения количества примесей внедрения и предотвращения образования дополнительных фаз при изготовлении порошков партий III и IV использовали гидрированный металлический кальций с повышенным содержанием основного вещества, что привело к существенному снижению содержания кислорода в порошках интерметаллида TiNi практически до требуемого уровня. Содержание остальных примесей внедрения мало изменилось. Результаты рентгеноструктурного анализа порошков TiNi партий III и IV показали, что структура порошков состоит только из фаз одного состава - мартенситной B19' (33- 35 %) и аустенитной B2 (65-67 %) фаз.

Методом фракционного газового анализа установлено, что азот присутствует в порошках TiNi главным образом в составе нитридов Ti<sub>2</sub>N.

Консолидация порошков партий III и IV привела к изменению состава и структуры никелида титана. Из таблицы 2 видно, что при прессовании и последующем спекании в вакууме количество примесей уменьшилось: азота – до уровня, несколько превышающего требования ТУ, а кислорода и, особенно, водорода – до удовлетворительного уровня.

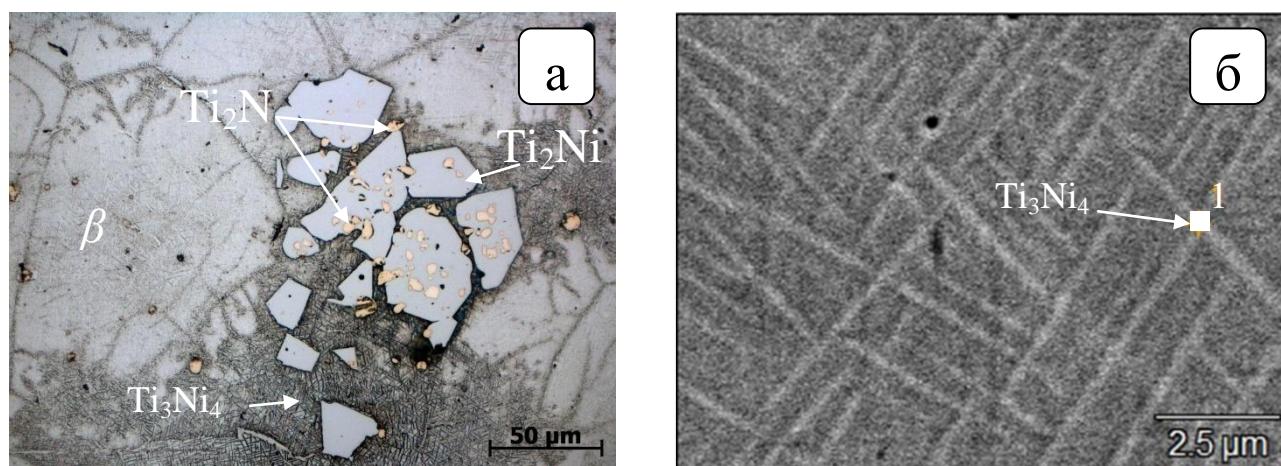
Таблица 2. Содержание примесей внедрения в исходных порошках и спеченных в вакууме компактов

Партия	Состояние	O, масс. %	N, масс. %	H, масс. %
III	порошок	0,12	0,12	0,025
	компакт	0,118	0,071	0,0034

IV	порошок	0,21	0,117	0,028
	компакт	0,203	0,071	0,0028

Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что в компактном сплаве присутствует в основном В2 фаза (73-93 %) и фазы  $Ti_2Ni$  (3-7 %),  $Ti_2N$  (6 %) и  $Ti_3Ni_4$  (4-12 %). Мартенситная фаза В19' в структуре не обнаружена в отличие от порошковых образцов.

В структуре спеченных образцов преимущественно вблизи границ зерен обнаружены конгломераты, состоящие из обогащенных титаном фаз  $Ti_2Ni$  и  $Ti_2N$ , окруженные областями, содержащими метастабильное соединение  $Ti_3Ni_4$  с игольчатой структурой (рисунок 2).



**Рисунок 2. Конгломераты фаз в матрице компактного интерметаллида  $TiNi$ , полученного из порошка III партии: а – оптический микроскоп; б – СЭМ, локальный элементный анализ фазы игольчатой морфологии в точке 1:  $Ti$  – 42 ат. %,  $Ni$  – 58 ат. %**

Высказано предположение, что фазовые и структурные изменения, происходящие при спекании порошка никелида титана, связаны с повышенным содержанием азота. При температуре спекания азот растворяется в В2-твердом растворе с образованием твердого раствора внедрения  $TiNi(N)$ , равновесный состав которого характеризуется повышенным содержанием титана относительно эквиатомного состава. Медленное охлаждение спеченного компактного материала в области температур  $\sim 1000$  °С приводит к выделению из твердого раствора  $TiNi(N)$  богатых титаном фаз  $Ti_2Ni$  и  $Ti_2N$ . Выделение этих фаз сопровождается локальным увеличением концентрации никеля в В2-фазе, что, в свою очередь, стимулирует образование обогащенных никелем включений  $Ti_3Ni_4$  при температурах ниже 680 °С.

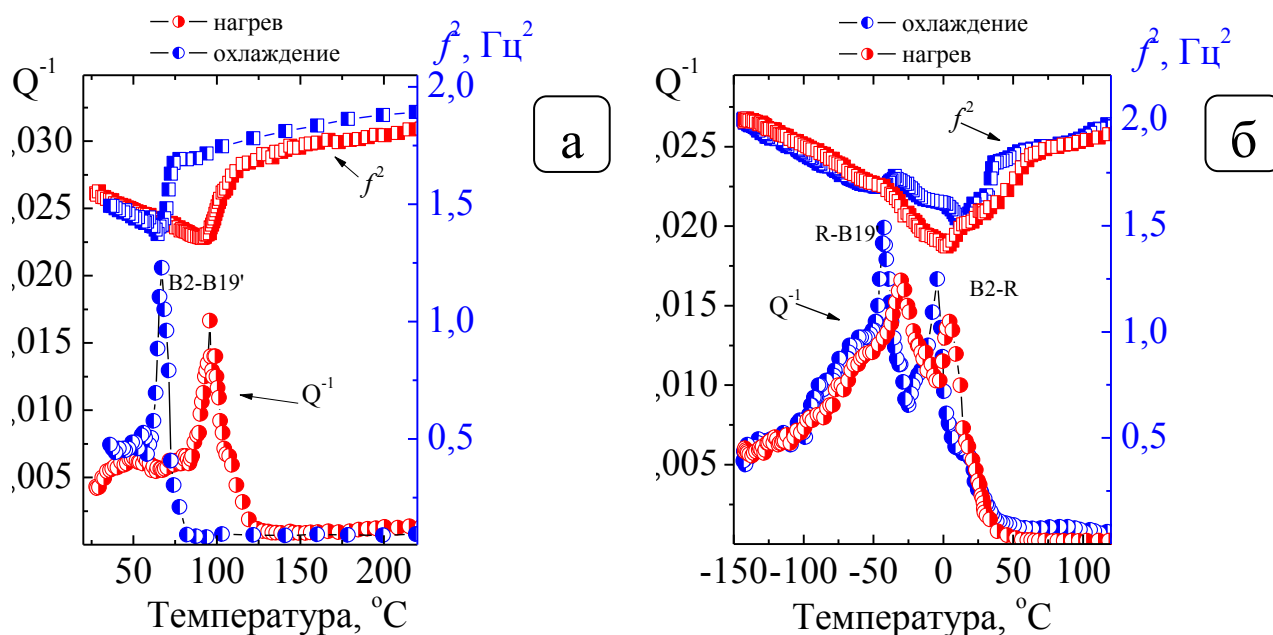
Эта гипотеза послужила поводом для корректировки требований к содержанию азота в исходной шихте, в результате чего были получены улучшенные по составу партии порошков V и VI. Данные металлографического и рентгеноструктурного анализа показали, что структура сплава состоит из В2-фазы. Отмечены следы мартенситной R-фазы, однако ее количество меньше достоверно определяемого минимального уровня – 3-5 %. Спеченная заготовка имела плотность 98 %, хорошо обрабатывалась резанием.

Таким образом, оптимизация состава шихты позволила получить компактные заготовки, удовлетворяющие требованиям ТУ 1-809-394-84 как по содержанию основных компонентов, так и неметаллических примесей внедрения. Диапазон изменения содер-

жания основных компонентов в разных партиях порошка ( $\Delta C_{Ni}=1,36$  % масс.) существенно меньше, чем предусмотренный нормативными документами разброс внутри марочного состава ( $\Delta C_{Ni}=2$  масс. % – для ТУ,  $\Delta C_{Ni}=2,5$  масс. % – для ASTM). Порошки партий III, IV, V и VI имеют структуру, состоящую из фаз одного состава – B2, B19' или R. Ни рентгеноструктурные, ни металлографические исследования не показали наличия вторичных фаз. Учитывая некоторое отличие в содержании основных компонентов в порошках (от 55,3 % масс. Ni до 55,9 % масс. Ni), их фазовая однородность может являться косвенным доказательством существования области твердого раствора на основе интерметаллида TiNi в вышеуказанном интервале концентраций при комнатной температуре.

**Четвертая глава** посвящена изучению мартенситной неупругости в сплавах TiNi, полученных по разным технологиям. Исследования проведены на образцах литого сплава ТН-1 и образцах, вырезанных из спеченной заготовки, полученной вакуумным спеканием гидридно-кальциевых порошков партии V и VI.

На температурной зависимости внутреннего трения сплава TiNi формируется максимум при  $B2 \leftrightarrow B19'$  (рисунок 4,а) превращении либо два максимума при  $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$  каскаде превращений (рисунок 4,б). В обоих случаях в интервале температур мартенситного превращения наблюдается экстремальное падение модуля упругости (квадрата резонансной частоты).



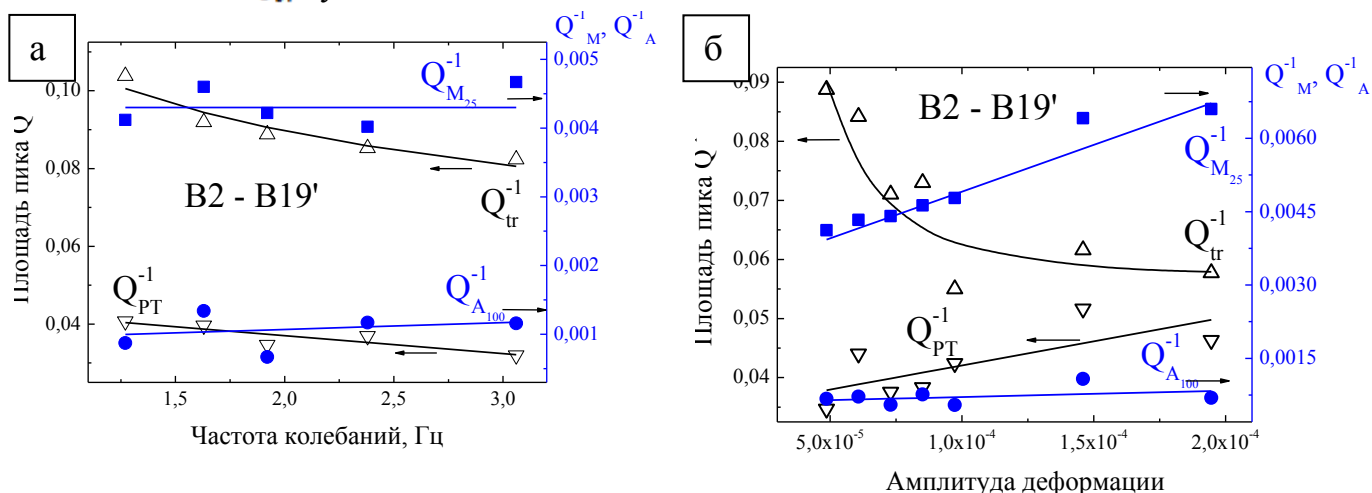
**Рисунок 4.** ТЗВТ литого сплава TiNi с  $B2 \leftrightarrow B19'$  превращением (а) и порошкового гидридно-кальциевого компакта с  $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$  превращением (б)

Проведен анализ описанных в литературе феноменологических моделей мартенситного максимума ВТ и его составляющих, в частности, компоненты  $Q_{tr}^{-1}$ , обеспечивающей максимальный вклад в затухание при испытаниях в герцевом диапазоне частот. Для определения адекватной модели проведены исследования влияния внешних параметров на составляющие мартенситного максимума ВТ на литом сплаве TiNi с  $B2 \leftrightarrow B19'$  превращением.

Показано влияние скорости нагрева на переходную компоненту  $Q_{tr}^{-1}$  мартенситного пика ВТ. С увеличением  $\dot{T}$  величина  $Q_{tr}^{-1}$  возрастает по линейному закону, что

обусловлено увеличением количества образующейся фазы в единицу времени. Экспериментально установлено, что с увеличением частоты значения переходной  $Q_{tr}^{-1}$  и фазовой  $Q_{PT}^{-1}$  компонент ВТ снижаются (рисунок 5,а), что обусловлено уменьшением площади, «заметаемой» межфазными границами в поле приложенных напряжений.

Основное противоречие анализируемых моделей касается влияния амплитуды деформации  $\gamma$ . Получена зависимость составляющих мартенситного пика ВТ от  $\gamma$  при  $B2 \leftrightarrow B19'$  превращении (рисунок 5,б). В исследованном диапазоне амплитуд внутреннее трение аустенитной фазы находится в амплитудонезависимой области. С увеличением амплитуды деформации уровень рассеяния энергии в мартенситной фазе и величина фазовой компоненты ВТ  $Q_{PT}^{-1}$  линейно возрастают, при этом значение переходной компоненты  $Q_{tr}^{-1}$  уменьшается.



**Рисунок 5. Влияние частоты колебаний (а) и амплитуды деформации (б) на составляющие мартенситного пика ВТ и на фон ВТ в аустенитном и мартенситном состоянии**

На основании полученных результатов установлено, что неоднократно описанная в литературе и наблюдаемая в собственных экспериментах ярко выраженная амплитудная зависимость общего ВТ в сплавах TiNi обусловлена увеличением уровня рассеяния энергии в мартенситной фазе и возрастанием вклада фазовой компоненты ВТ  $Q_{PT}^{-1}$ .

Анализ комплекса полученных результатов применительно к сплаву TiNi с термоупругим характером МП показал адекватность феноменологической модели Gremaud:

$$Q_{tr}^{-1} = \frac{\varepsilon_0^t}{J} \left( \frac{\dot{T}}{\omega\gamma} + \frac{2\alpha}{\pi} \right) \frac{dn}{dT}, \quad (1)$$

где  $\gamma$  – амплитуда деформации;  $\omega$  – частота;  $\alpha$  – коэффициент Клаузиуса - Клапейрона;  $J$  – упругая податливость;  $\varepsilon_0^t$  – деформация превращения,  $\dot{T}$  – скорость изменения температуры,  $n$  – количество превращенной фазы,  $T$  – температура.

Используя модель Gremaud, рассчитали изменение количества превращенной фазы с изменением температуры с учетом экстремального снижения резонансной частоты в интервале температур МП. В результате дифференцирования уравнения (1) по величине  $1/\omega$  получили выражение:

$$Q_{tr}^{-1} \left( \frac{1}{\omega} \right) = \left( \frac{\varepsilon_0^t}{J} \left( \frac{\dot{T}}{\omega\gamma} + \frac{2\alpha}{\pi} \right) \frac{dn}{dT} \right) \frac{d}{d\frac{1}{\omega}} = \frac{\varepsilon_0^t \dot{T}}{J \gamma} \frac{dn}{dT}. \quad (2)$$

Проинтегрировав выражение (2) получили зависимость количества превращенной фазы от температуры:

$$n(T) = \int \frac{Q_{tr}^{-1} J \gamma}{\varepsilon_0^t \dot{T}} dT \quad (3)$$

Полученная зависимость соответствует классическим представлениям о кинетике атермического мартенситного превращения. Выполнив аналогичные действия для экспериментальных данных, полученных при разных амплитудах деформаций, получили серию кривых, отражающих зависимости количества превращенной фазы от температуры для разных  $\gamma$  (рисунок 6).

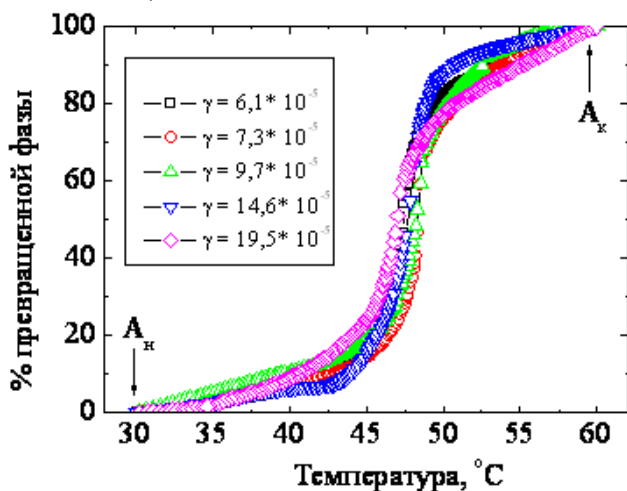


Рисунок 6. Зависимость количества превращенной фазы от температуры при  $B19' \leftrightarrow B2$  превращении

В исследуемом диапазоне амплитуд деформаций характер зависимости  $n(T)$  идентичен для сплава TiNi с  $B2 \leftrightarrow B19'$  превращением. Закономерных отличий в ходе кривых, полученных при разных амплитудах деформаций, не наблюдается. Это означает, что амплитуда деформации влияет на общий уровень ВТ и на составляющую  $Q_{tr}^{-1}$ , но не влияет на объем превращенной фазы в измеренном диапазоне деформаций.

Аналогичный подход был реализован для анализа мартенситной неупругости в порошковом сплаве TiNi с  $B2 \leftrightarrow R$  и  $R \leftrightarrow B19'$  каскадом превращений. Выделенные из пиков ВТ, соответствующих превращениям  $B2 \leftrightarrow R$  и  $R \leftrightarrow B19'$ , компоненты  $Q_{tr}^{-1}$  уменьшаются с ростом амплитуды деформаций (рисунок 7).

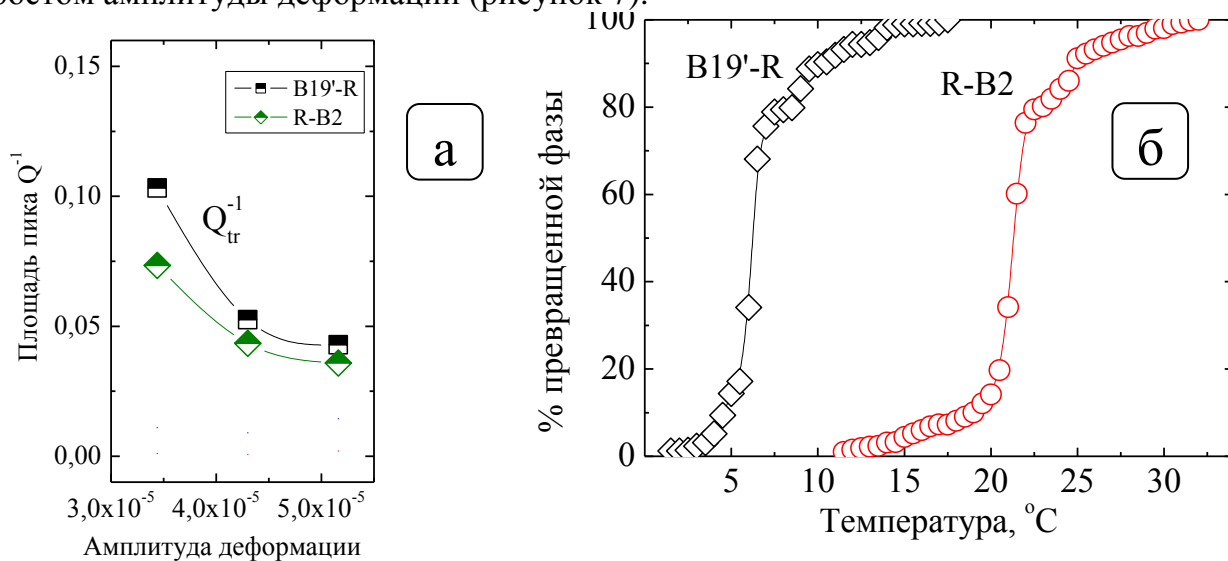


Рисунок 7. Влияние амплитуды деформации на составляющую  $Q_{tr}^{-1}$  пиков ВТ (а) и зависимость количества превращенной фазы от температуры (б) при  $B19'-R$  и  $R-B2$  превращениях

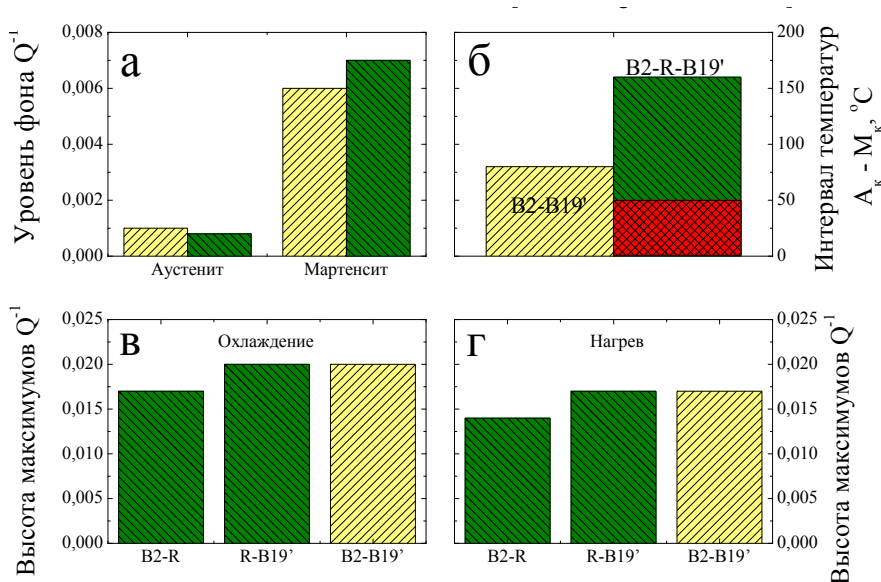


Установлено, что для превращения  $B2 \leftrightarrow R$  и для перехода  $R \leftrightarrow B19'$  сохраняется атермический характер мартенситного превращения.

**В пятой главе** рассмотрены и сопоставлены функциональные и механические свойства порошкового сплава ТН-1, полученного гидридно-кальциевым методом с литым аналогом.

**Диссипативные свойства.** В качестве основных характеристик демпфирующих свойств для сплавов с мартенситным рассеянием энергии принят температурный интервал МП ( $A_K - M_K$ ) и максимальный уровень рассеяния энергии  $Q^{-1}_{max}$  в этом интервале при частотах  $f \approx 1$  Гц и минимальных амплитудах деформаций ( $\gamma \approx 3 \cdot 10^{-5}$ ).

На рисунке 8 приведено сопоставление диссипативных свойств сплавов ТН-1, полученных по традиционной литейной технологии и порошковым гидридно-кальциевым методом (спеканием порошка VI партии). Непосредственное сравнение величины интервала МП для двух сплавов некорректно, поскольку в литом сплаве превращение идет с один этап, а в порошковом – в два. Поэтому в сравнении использовали также литературные данные, полученные на сплаве с двухстадийным превращением.



**Рисунок 8. Сопоставление диссипативных свойств литого и порошкового сплавов ТН-1:**  
**(а) по уровню рассеяния энергии в мартенситной и аустенитной фазах;**  
**(б) по величине интервала ( $A_K - M_K$ );**  
**по высоте мартенситных максимумов ВТ при охлаждении (в) и нагреве (г)**

По уровню рассеяния энергии в мартенситной, аустенитной и двухфазной области порошковый сплав не хуже, чем литой, а по ширине температурного диапазона МП ( $A_K - M_K$ ) существенно лучше, даже с учетом двухстадийности превращения.

**Эффект памяти формы.** Для определения характеристик ЭПФ для литого и порошкового никелида титана, наведение предварительной деформации кручением ( $\gamma_{пр} = 1..9\%$ ) выполняли в аустенитной области. По полученным данным определяли характеристики формовосстановления, которые обобщены на рисунке 9.

В литом образце 100 % -ое формовосстановление было достигнуто после предварительной деформации  $\gamma_{пр} \leq 1\%$ . Для порошкового образца наибольшая степень

формовосстановления составила 83 % при величине предварительной деформации  $\gamma_{пр} \leq 0,5$  %. В то же время величина упругой деформации в порошковом материале в два раза превышает величину  $\gamma_{упр}$  литого аналога при максимальной предварительной деформации ( $\gamma_{пр} = 8$  %), что свидетельствует о более выраженном эффекте сверхупругости в порошковом сплаве. Для порошкового и литого образцов величина восстановленной деформации равна 0,2 % и не зависит от степени предварительной деформации.

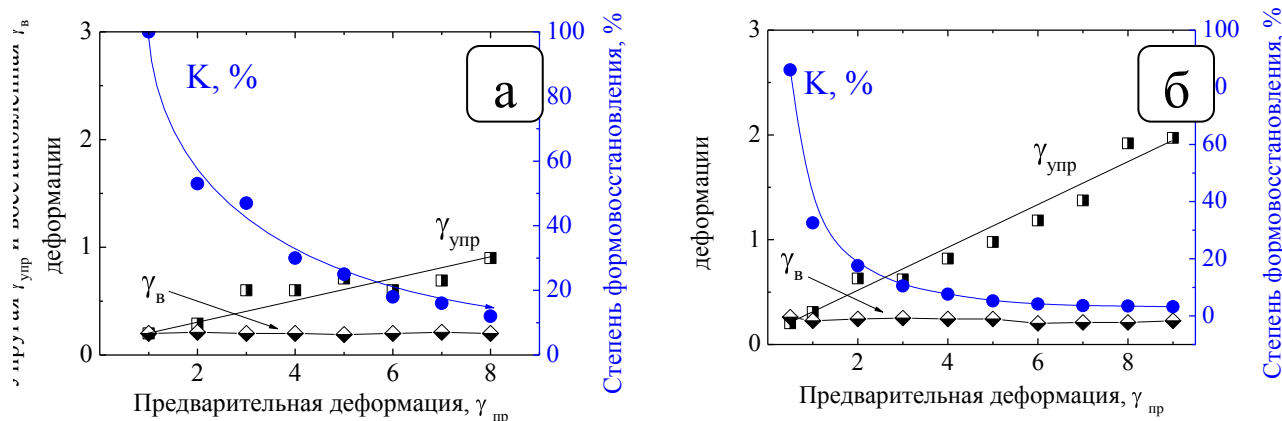


Рисунок 9. Влияние предварительной деформации на характеристики памяти формы для литого (а) и порошкового (б) образцов TiNi

Механические свойства. В таблице 3 приведены результаты механических испытаний для спеченного порошкового сплава ТН-1.

Таблица 3. Механические свойства порошкового гидридно-кальциевого сплава TiNi после спекания и деформации

	$\sigma_{B2}$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %	E, ГПа
ТУ 1-809-275-85	539,4	294,2	$\geq 10$	-
Прессование + вакуумное спекание	950	470	3,3	42
Деформация ротационной ковкой*	850	500	16	68

\* вдоль направления деформации

Полученные результаты показали, что, несмотря на остаточную пористость  $\sim 2$  %, порошковый материал обладает высокими прочностными свойствами, но при этом пластичность сплава ниже требуемых значений. Предположительно, это обусловлено крупным зерном, сформированным в процессе высокотемпературного спекания. Несомненным достоинством порошкового спеченного сплава является его изотропность.

Была предпринята попытка деформирования спеченных порошковых заготовок ротационной ковкой при 600 °С. В результате получены прутки диаметром 7 мм и длиной 450 мм. Прокатка не изменила фазовый состав сплава и он сохранил структуру В2-фазы со следами R-фазы. Механические свойства прутка приведены в таблице 3. Отмечено повышение характеристик пластичности вследствие измельчения зерна. Полученный комплекс механических свойств удовлетворяет требованиям к сплаву ТН-1 в соответствии с ТУ 1-809-275-85.

Таким образом, проведенные исследования показали, что порошковый сплав TiNi сохраняет однофазную структуру B2 на всех технологических этапах – от гидридно-кальциевого порошка до деформированного прутка. Сплав можно подвергать деформации, в частности, ротационной ковкой.

#### **Выводы** по работе.

1. Проведены систематические исследования структуры и технологических свойств шести партий гидридно-кальциевых порошков интерметаллида TiNi. По результатам анализа структуры выполнена корректировка состава шихты, в результате чего получены гидридно-кальциевые порошки и компакты из них, отвечающие требованиям ТУ 1-809-394-84 на сплав ТН-1 по содержанию основных компонентов и примесей внедрения. Диапазон изменения содержания титана и никеля в разных партиях порошка меньше, чем предусмотренный нормативными документами разброс внутри марочного состава.

2. Показана принципиальная возможность получения компактных полуфабрикатов из гидридно-кальциевых порошков интерметаллида TiNi, имеющих в структуре только фазы одного состава - B2, R или B19'. Анализ результатов структурных исследований свидетельствует о возможности существования при комнатной температуре узкой области гомогенности минимальной протяженностью по концентраций никеля 55,3-55,9 масс. %.

3. На основе данных фракционного газового анализа показано, что большая часть кислорода и азота присутствует в порошках TiNi в виде тугоплавких оксидов и нитридов Ti<sub>2</sub>N. В процессе спекания происходит рафинирование порошкового никелида титана - существенно снижается количество водорода (до 0,0034 % масс.) и уменьшается содержание азота (до 0,071 % масс.) за счет частичного разложения нитридов. При компактировании порошков с завышенным содержанием N образуются зоны локального обеднения титаном и формирование в них конгломератов фаз Ti<sub>2</sub>Ni, Ti<sub>2</sub>N и Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>. Использование исходной шихты с регламентированным содержанием азота не более 0,01 ± 0,004 % масс. приводит к устранению структурной неоднородности и позволяет получить компактные заготовки, соответствующие требованиям ТУ по содержанию примесей внедрения.

4. Методами механической спектроскопии исследованы мартенситные превращения в сплаве TiNi. В области температур мартенситного перехода обнаружены фазовые максимумы внутреннего трения, сопровождающиеся аномальным снижением упругих констант. В литом сплаве ТН-1 происходит обратимое мартенситное превращение B2↔B19', в порошковом сплаве превращение развивается в две стадии: B2↔R↔B19'.

5. Выполнены систематические исследования и определено влияние внешних факторов (частоты колебаний (1...3 Гц), амплитуды деформации ( $\gamma = 5 \cdot 10^{-5} \dots 2 \cdot 10^{-4}$ ) и скорости нагрева (0,5...2 °С/мин)) на мартенситный пик ВТ, формирующийся в TiNi, полученном традиционной и порошковой технологией. Показана аддитивность параметров и механизмов мартенситных максимумов ВТ и выделены переходная  $Q_{tr}^{-1}$ , фазовая  $Q_{PT}^{-1}$  и фоновая  $Q_{int}^{-1}$  составляющие.

6. Экспериментально изучена и аналитически обоснована зависимость между величиной переходной составляющей и количеством превращенной фазы в рамках феноменологической модели G. Gremaud. Кинетика превращения B2↔B19' в литом и превращений B2↔R и R↔B19' в порошковом сплаве TiNi является атермической. Характер изменения объема превращенной фазы для B2↔B19' превращения с изменением температуры не зависит от амплитуды деформации в интервале  $\gamma = 5 \cdot 10^{-5} \dots 2 \cdot 10^{-4}$ .



7. Впервые установлено, что демпфирующая способность в сплавах TiNi обусловлена возрастанием вклада фазовой компоненты ВТ; влияние переходной составляющей мартенситного пика ВТ уменьшается с повышением амплитуды деформаций. По уровню рассеяния энергии в мартенситной, аустенитной и двухфазной области порошковый сплав TiNi аналогичен сплаву ТН-1, полученному традиционной технологией. Температурный диапазон проявления высокой демпфирующей способности в порошковом сплаве с двухстадийным превращением  $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$  составляет 160 градусов, что существенно больше, чем в литом сплаве.

8. Определены характеристики эффекта памяти формы сплава TiNi, полученного традиционной и порошковой технологией в условиях деформирования в аустенитном состоянии. Показано, что степень восстановления формы в изотропном порошковом TiNi несколько ниже ( $K_{max}=83\%$ ), чем в литом ( $K_{max}=100\%$ ), а величина упругой деформации - существенно выше ( $\gamma_{упр}=2\%$  и  $\gamma_{упр}=1\%$  при  $\gamma_{пр}=8\%$ ).

9. Никелид титана, полученный путем вакуумного спекания гидридно-кальциевых порошков, обладает высокими прочностными свойствами ( $\sigma_b \approx 950$  МПа,  $\sigma_{0,2} \approx 470$  МПа), но невысокой пластичностью ( $\delta = 3,3\%$ ), что обусловлено крупнозернистой структурой, сформированной в процессе высокотемпературного спекания. Последующая ротационная ковка при 600 °С привела к повышению пластичности до  $\delta = 16\%$ .

10. Порошковый сплав TiNi характеризуется высокой фазовой стабильностью и сохраняет структуру, состоящую из фаз одного состава (B2, R, или B19') на всех технологических этапах – от исходного гидридно-кальциевого порошка до деформированного прутка.

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. G. V. Markova, A.V. Shuytsev, D. M. Levin, A.V. Kasimtsev, Features of the internal friction in the temperature range of martensitic transformation in TiNi // Materials Today: Proceedings, Vol. 2S3, (2015) pp. 909–912.
2. Г.В. Маркова, А.В. Касимцев, А.В. Шуйцев, Т.А. Свиридова, Особенности структурообразования спеченного интерметаллида TiNi // Материаловедение 2015. № 3, С. 31-35.  
G.V. Markova, A.V. Kasimtsev, A.V. Shuytsev, T.A. Sviridova, The Features of Structure Formation of TiNi Sintered Intermetallic Compound // Inorganic Materials: Applied Research, 2015, Vol. 6, No. 1, pp. 350-354.
3. Т.А. Свиридова, А.В. Шуйцев, А.В. Касимцев, Г. В. Маркова, Characterization of Nitinol Powder Produced by Reduction of Oxides by Calcium hydride // Acta Physica Polonica A Vol. 128 (2015) No. 4 pp. 510-513.
4. А.В. Касимцев, Г.В. Маркова, А.В. Шуйцев, Ю.В. Левинский, Т.А. Свиридова, А.В. Алпатов, Изменение структуры при консолидации гидридно-кальциевых порошков интерметаллида TiNi // Metallurg 2014. № 11. С. 108-114.  
A.V. Kasimtsev, G.V. Markova, A.V. Shuytsev, Yu.V. Levinskii, T.A. Sviridova, A.V. Alpatov, Change in structure during consolidation of calcium hydride powders of TiNi intermetallic // Metallurgist, Vol. 58, Nos. 11-12, March, 2015, pp. 1038-1045.
5. А.В. Касимцев, Г.В. Маркова, А.В. Шуйцев, Ю.В. Левинский, Т.А. Свиридова, А.В. Алпатов, Порошковый гидридно-кальциевый интерметаллид TiNi // Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2014. № 3. С. 31-37.

6. G.V.Markova, A.V.Shuytcev, A.V.Kasimtcev Study of Martensitic Transformation in TiNi Intermetallic by the Methods of Low Frequency Internal Friction.//Materials Science Forum V. 738-739 (2013) pp. 377-382.
7. Маркова Г.В., Шуйцев А.В. Исследование термоупругого мартенситного превращения в сплаве TiNi методами механической спектроскопии//Материалы II Междунар. конф. Многомасштабное моделирование структур, строения вещества, наноматериалы и нанотехнологии. – Тула: ТГПУ, 2013. - с. 153-161.
8. Маркова Г. В., Шуйцев А. В., Касимцев А. В. Современные промышленные методы получения интерметаллида TiNi с памятью формы // Сб. материалов международной научно-практической конференции на тему: «Современные материалы, техника и технологии в машиностроении» – Андижан, 2012. – С. 3 – 10.
9. Касимцев А. В., Попов В. К., Маркова Г. В., Шуйцев А. В. Перспективные технологии получения качественных полуфабрикатов из сплавов на основе интерметаллида TiNi // Сб. трудов конференций Неделя металлов в Москве 15-18 ноября 2011 г. – М. 2012. – С. 329 – 333.
10. Маркова Г. В, Шуйцев А В. Термоупругое мартенситное превращение в интерметаллиде TiNi методами низкочастотного внутреннего трения // Матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції «Структурна релаксація у твердих тілах. Збірник наукових праць» – Вінниця : ТОВ «Фірма Планер», 2012. – С. 36 – 37.
11. Markova G. V., Shuytsev A. V., Kasimsev A. V. Study of martensitic transformation in TiNi intermetallic by methods of low frequency internal friction // Book of abstract 9-th European symposium on martensitic transformations ESOMAT – Saint-Petersburg, Russia, 2012. – P. 103.
12. Маркова Г. В, Лабзова Л. В., Ключева Е. С., Шуйцев А. В. Исследование эффекта памяти формы сплавов при деформации кручением // Сб. тезисов VII Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов» – Черноголовка, 2012. – С. 210.
13. Шуйцев А. В. Исследование порошка интерметаллида TiNi, полученного гидридно-кальциевым методом // Сб. научных трудов XIII Международной научно-технической уральской школы семинара молодых ученых-металловедов. – Екатеринбург: УрФУ, 2012. – С. 409 – 410.
14. Г.В. Маркова, А.В. Шуйцев, А.В. Касимцев, Т.А. Свиридова, Особенности фазового состава гидридно-кальциевого интерметаллида TiNi при компактировании // Сборник трудов VII-ой Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур» - ПРОСТ 2014, 22-24 апреля 2014 года, Москва, НИТУ «МИСиС», с. 125
15. G.V. Markova, A.V. Shuytcev, D.M. Levin, A.V. Kasimtcev, Features of the Internal Friction in the Temperature Range of Martensitic Transformation in TiNi // ICOMAT 2014, July 6-11, 2014, Bilbao, Spain, Book of abstracts, p. 78
16. Т.А. Sviridova, А.В. Kasimtcev, G.V. Markova, А.В. Shuytcev, The characterization of nitinol powder produced by reduction of oxides by calcium hydride // 13th International Symposium on Physics of Materials, Prague, 31.8. - 4.9. 2014, Book of abstracts [страницы в сборнике не пронумерованы]
17. Г.В. Маркова, Д.М. Левин, А.В. Шуйцев, Л.В. Лабзова, И.С. Головин, Изучение кинетики мартенситного превращения методом внутреннего трения // Фазовые превращения и прочность кристаллов: сб. тезисов VIII Международной конференции (27-31 октября 2014), Черноголовка, с. 51

18. Г.В. Маркова, А.В. Шуйцев, Влияние амплитуды деформации на составляющие мартенситного пика внутреннего трения в TiNi // XV Международная научно-техническая Уральская школа-семинар металловедов-молодых ученых: Сборник научных трудов (8-12 декабря 2014), Екатеринбург, с. 230-232