



На правах рукописи

ПУШИН Артем Владимирович

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЪЕМНЫХ И ДЛИННОМЕРНЫХ
НАНОСТРУКТУРНЫХ ВЫСОКОПРОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ТРОЙНЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ С ЭФФЕКТАМИ ПАМЯТИ ФОРМЫ**

05.16.01 – Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov i spлавов

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2015

Работа выполнена на кафедре «Термообработка и физика металлов» Института материаловедения и металлургии ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Попов Артемий Александрович

Официальные оппоненты: **Салищев Геннадий Алексеевич**, доктор технических наук, профессор, ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», руководитель лаборатории объемных наноструктурных материалов;

Шеляков Александр Васильевич, кандидат физико-математических наук, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», доцент кафедры физики твердого тела и наносистем

Ведущая организация: ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Защита диссертации состоится 24 декабря 2015 г. в 16:00 ч на заседании диссертационного совета Д 212.285.04 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 28, Институт материаловедения и металлургии, ауд. Мт-329 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://dissovet.science.urfu.ru/news2>

Автореферат разослан «__» ноября 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Людмила Алексеевна Мальцева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Научно-технологический прогресс в развитии современной науки и техники постоянно выдвигает все новые требования к создаваемым материалам. Одним из приоритетных и инновационно привлекательных направлений наук о материалах является разработка для различных сфер применения и комплексное исследование функциональных и конструкционных металлических материалов, обладающих эффектами памяти формы (ЭПФ). Благодаря присущим им термоупругим мартенситным превращениям (ТМП) и уникальным термо-, механо- и магнитоуправляемым ЭПФ такие материалы находят все более широкое и разнообразное использование в различных отраслях техники, науки и социальной сферы и, в том числе, в медицине. Главное место в данном классе материалов, безусловно, занимают поликристаллические сплавы никелида титана, которые выделяет комплекс важных характеристик: самые высокие прочностные и пластические свойства и эффекты термомеханической памяти (памяти формы и сверхупругости), а также надежность, термомеханическая, механотермическая и термоциклическая долговечность, свариваемость, жаропрочность, коррозионная стойкость, биологическая совместимость и ряд других. Ключевой является их способность производить и обратимо возвращать значительную по величине деформацию при однократных или многократных циклических изменениях температуры или нагрузок. Вместе с тем, даже применение сплавов никелида титана в обычном поликристаллическом литом состоянии или после известных термических и термо-механических обработок далеко не всегда обеспечивает требуемые практикой физико-механические характеристики. В целом же большинство поликристаллических цветных атомноупорядоченных сплавов с ЭПФ обладает пониженной пластичностью и хрупкостью, низкой циклической прочностью и долговечностью, что препятствует их применению.

В последние два десятилетия в материаловедении сплавов с ЭПФ сформировалось новое научное направление по получению объемных и тонкомерных сплавов, используя методы прецизионного легирования, быстрой закалки из расплава (БЗР), в частности, спиннингованием, и мегапластической деформации (МПД). При высоких скоростях охлаждения или после деформации

на большие степени высоколегированные сплавы могут быть получены в высоконеравновесном ультрамелкозернистом (УМЗ) или аморфном состояниях. Используя последующие термические обработки (ПТО), в данных сплавах возможно сформировать различные структурно-фазовые состояния и, как следствие, эффективно влиять на определяемые ими особые структурночувствительные физико-механические свойства и ЭПФ.

В связи с изложенным актуальным является исследование сплавов двух гораздо менее изученных трехкомпонентных систем никелида титана Ti-Ni-Cu и Ni-Ti-Hf, способных испытывать ТМП и отличающихся средне- и высокотемпературными ЭПФ. Эти сплавы благодаря реализации в них обратимого ТМП могут проявлять в определенных термо-механических условиях и эффект сверхупругости (ЭСУ). Их преимуществами также являются, во-первых, уникальная способность к аморфизации при БЗР, а при воздействии ПТО возможность получения УМЗ структур, а во-вторых, более высокий интервал температур ТМП и ЭПФ, чем, например, у наиболее изученных бинарных и малолегированных тройных сплавов никелида титана. Комплексное изучение полученных объемных и длинномерных материалов на основе тройных сплавов с ЭПФ систем Ti-Ni-Cu и Ni-Ti-Hf позволит создать в них высокопрочные УМЗ состояния, установить основные закономерности происходящих структурно-фазовых превращений и формирования конструкционных и функциональных свойств, разработать новые и усовершенствовать существующие режимы термических обработок для достижения физико-механических характеристик, необходимых при практическом применении.

Цель работы и задачи исследования

Целью настоящей работы являлось установить закономерности влияния условий синтеза, химического состава и термических обработок на структуру, характеристики ТМП и особенности физико-механических свойств сплавов на основе двух тройных квазибинарных систем TiNi-TiCu и NiTi-NiHf для получения высокопрочных материалов с ЭПФ.

Для выполнения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Установить особенности структурно-фазовых превращений и свойств в трехкомпонентных сплавах $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ с прецизионным составом по никелю и меди в пределах их растворимости ($0 \leq Cu \leq 25$ ат.%).

2. Определить влияние быстрой закалки расплава на структуру, фазовые превращения и свойства тройных сплавов с прецизионным по никелю и меди составом $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ в пределах $0 \leq Cu \leq 34$ ат.% при отклонении от номинального не более $\pm 0,1$ ат.%.

3. Выяснить влияние отклонения химического состава от стехиометрического в быстрозакаленных из расплава сплавах $Ti_{50+x}Ni_{25-x}Cu_{25}$ и $Ti_{50+y}Ni_{25}Cu_{x5-y}$ (в пределах $-1 \leq x \leq 1$, $-1 \leq y \leq 1$; ат.%) на их структуру, фазовые превращения и свойства.

4. Установить особенности структурно-фазовых превращений в литых и быстрозакаленных из расплава сплавах $Ni_{50}Ti_{50-z}Hf_z$ ($z = 12, 15, 18, 20$ ат.%) и $Ni_{45}Cu_5Ti_{32}Hf_{18}$ с высокотемпературными ТМП и ЭПФ.

5. Разработать и обосновать режимы упрочняющих обработок для получения комплекса высоких механических свойств и параметров ЭПФ в изученных сплавах.

Теоретическая значимость и научная новизна работы

1. Экспериментально измерены критические температуры и впервые построены полные диаграммы ТМП $B2 \leftrightarrow B19'$, $B2 \leftrightarrow B19 \leftrightarrow B19'$, $B2 \leftrightarrow B19$ в сплавах $TiNi-TiCu$ ($0 \leq Cu \leq 25$ ат.%), их БЗР сплавах ($0 \leq Cu \leq 34$ ат.%) и сплавах $NiTi-NiHf$ ($0 \leq Hf \leq 20$ ат.%) с высокотемпературными ТМП $B2 \leftrightarrow B19'$.

2. Определены фазовый состав и микроструктура сплавов, параметры кристаллических решеток B2-аустенита, мартенситных фаз и охрупчивающих включений типа Ti_2Ni . Показано, что мартенситные фазы, как B19, так и B19', в сплавах имеют преимущественно пакетную морфологию попарно двойникованных кристаллов с преобладанием двойников I типа по $(111)_{B19 (B19')}$ и $(011)_{B19 (B19')}$. Отличительной особенностью внутренней структуры кристаллов B19'-мартенсита является наличие в них нанодвойников по $(001)_{B19'}$. В мартенсите сплавов не наблюдались двойники II типа $\langle 011 \rangle_{B19'}$, используемые в феноменологических кристаллографических теориях ТМП в никелиде титана.

3. Впервые установлены механизм бездиффузионной кристаллизации (без изменения химического состава) при формировании УМЗ структуры, а также термо-кинетические условия ее стабильности в БЗР сплавах TiNi-TiCu ($2 \leq \text{Cu} \leq 25$ ат.%), NiTi-NiHf (12, 18 ат.% Hf) и $\text{Ni}_{45}\text{Cu}_5\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$. Обнаружено, что отклонение от стехиометрии по Ti и Ni или по Ti и Cu (до ± 1 ат.%) в аморфном сплаве типа $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ обеспечивает при ПТО образование субмикро- и нанокристаллической УМЗ структуры за счет механизмов первичной или эвтектической кристаллизации с изменением химического состава.

4. Впервые для аморфных сплавов на основе Ti-Ni-Cu предложена модель ближнего атомного порядка в виде локализованных нанодоменов по типу трех сверхструктур ($B2$, $L2_1$, $L1_2$) на основании анализа обнаруженного диффузного рассеяния рентгеновских лучей, нейтронов, электронов и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) прямого атомного разрешения.

Практическая значимость работы

1. Показано, что прочные и пластичные мелкозернистые сплавы TiNi-TiCu, легированные медью от 2 до 25 ат.%, имеют следующие механические свойства: предел прочности σ_B - от 850 до 740 МПа, критическое напряжение сдвига σ_M - от 150 до 50 МПа, относительное удлинение δ - от 25 до 20 %, псевдоупругая деформация ε - от 4,5 до 3,0 %. Важно, что по сравнению со сплавом $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ их температурный гистерезис уменьшается вдвое (от 40 до 20 К) и остается несколько выше комнатной температуры при слабой зависимости от концентрации меди. Полученные данные и режимы механо-термической обработки могут быть использованы на практике для изготовления крупногабаритных сплавов с ЭПФ и выбора режимов их термической и термомеханической обработки.

2. Разработан новый способ синтеза высокопрочных УМЗ сплавов с ЭПФ в виде тонкомерных лент, основанный на применении технологии спиннингования струи расплава для нестехиометрических сплавов типа $\text{Ti}_{50+x}\text{Ni}_{25-x}\text{Cu}_{25}$ ($x \leq \pm 1$ ат.%), $\text{Ti}_{50+y}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25-y}$, ($y \leq \pm 1$ ат.%), $\text{Ni}_{49,6}\text{Ti}_{50,4-z}\text{Hf}_z$ ($12 \leq z \leq 20$ ат.%). Он обеспечивает достижение следующих механических свойств: σ_B - 850-1550 МПа, $\sigma_{0,2}$ - 620-1200 МПа, σ_M - 100-50 МПа, реактивное напряжение σ_p - 620-1110

МПа, δ – 9-12 %, ϵ – 3-5 %. Данный способ и получаемые высокопрочные ленты могут быть использованы для изготовления миниатюрных сенсоров и актюаторов с ЭПФ и ЭСУ в технике.

3. Разработаны и защищены в двух патентах устройства с термомеханической памятью, для изготовления которых могут быть применены изучаемые сплавы с повышенными критическими температурами ТМП (вплоть до 600 К), параметрами ЭПФ и механическими свойствами.

4. Результаты исследований структуры, фазовых превращений и физико-механических свойств сплавов систем TiNi-TiCu и NiTi-NiHf с ЭПФ внедрены в образовательный процесс ряда дисциплин основных образовательных программ подготовки магистров и специалистов в ФГАОУ ВПО “Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. ЕЛЬЦИНА” .

Методологические основы и методы исследования

Методологической основой исследований послужили научные труды ведущих отечественных и зарубежных ученых в области металловедения, термической и термомеханической обработки сплавов, основные положения теории сплавов и фазовых превращений, прочности и пластичности, физических методов исследований. Для достижения поставленной цели и задач были использованы наиболее современные и информативные методы исследований: просвечивающая и растровая аналитическая электронная микроскопия высокого разрешения, рентгено-, электроно- и нейтронография, испытания механических свойств и эффектов памяти формы, измерения электросопротивления.

Основные результаты и положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследований сплавов TiNi-TiCu ($0 \leq \text{Cu} \leq 25$ ат.%) и NiTi-NiHf ($12 \leq \text{Hf} \leq 20$ ат.%) прецизионного состава, концентрационные зависимости критических температур и полные диаграммы прямых и обратных ТМП.

2. Особенности структуры мартенситных фаз B19 и B19': их полипакетная морфология попарнодвойникованных кристаллов с преобладанием двойников I типа по $(111)_{\text{B19,B19}'}$ и $(011)_{\text{B19,B19}'}$; внутреннее нанодвойникование кристаллов B19'-мартенсита по $(001)_{\text{B19}'}$; однопакетный двойниковый характер морфологии

мартенсита в пределах исходных зерен субмикронных размеров и бездвойниковый – в нанокристаллических зернах БЗР сплавов.

3. Обнаружение нескольких механизмов кристаллизации аморфных сплавов, бездиффузионной (без изменения химического состава), первичной и эвтектической (с изменением химического состава) и их влияние на размерно-морфологические характеристики фазового состава и структуры УМЗ сплавов, их механические свойства и ЭПФ.

4. Структурная модель ближнего атомного порядка в виде локализованных в аморфной матрице нанодоменов по типу трех сверхструктур (B2, L2₁, L1₂), разработанная на основании анализа обнаруженного диффузного рассеяния электронов, рентгеновских лучей и нейтронов и электронной микроскопии прямого атомного разрешения.

5. Комплекс повышенных механических свойств прецизионных квазибинарных прочных и пластичных сплавов системы TiNi-TiCu (σ_B – 850-740 МПа, σ_M – 150-50 МПа, δ – 25-20%, ε – 4,5-3,0 %) и режимы механо-термической обработки для их получения.

6. Комплекс высоких механических свойств БЗР УМЗ сплавов, легированных медью (σ_B – 850-1550 МПа, $\sigma_{0,2}$ – 620-1200 МПа, σ_M – 100-50 МПа, σ_p – 620-1110 МПа, δ – 9-12 %, ε – 3-5 %) и новый способ получения высокопрочных УМЗ сплавов с ЭПФ в виде тонкомерных лент, основанный на использовании технологии спиннингования струи расплава для нестехиометрических сплавов типа $Ti_{50+x}Ni_{25-x}Cu_{25}$ ($x \leq \pm 1$ ат.%), $Ti_{50+y}Ni_{25}Cu_{25-y}$, ($y \leq \pm 1$ ат.%), $Ni_{49,6}Ti_{50,4-z}Hf_z$ ($12 \leq z \leq 20$ ат.%).

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность полученных в диссертационной работе результатов, аргументированность выводов, заключений и рекомендаций обеспечена применением комплекса современных взаимодополняющих апробированных и сертифицированных методов исследований и испытаний материалов, использованием обоснованных методов обработки и интерпретации экспериментальных данных и определения погрешностей измерений,

воспроизводимостью и согласованностью результатов, полученных в данной работе различными методами и ранее опубликованных.

Личный вклад автора

Вошедшие в диссертацию результаты получены А.В. Пушиным под научным руководством и при участии д-ра техн. наук, профессора А.А. Попова. Исследования методами электронной микроскопии выполнены в совместных работах при участии д-ра физ.-мат. наук, профессора В.Г. Пушина. Автором были подготовлены образцы для исследований, проведены измерения механических свойств и эффектов памяти формы, структурные исследования методами рентгенографии и электронной микроскопии. Анализ измерений электросопротивления был выполнен совместно с д-ром физ.-мат. наук, гл. науч. сотр. Н.И. Коуровым. Также автор принимал непосредственное участие в постановке задач работы, обсуждении и интерпретации полученных результатов, формулировании основных положений, выводов и рекомендаций, подготовке статей и докладов.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены и обсуждены на 20 научно-технических конференциях и семинарах, в том числе, на IX, X, XII Международных научно-технических Уральских школах-семинарах металловедов-молодых ученых (Екатеринбург, 2008, 2009, 2011 гг.), Третьей Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО-2009» (Екатеринбург, 2009 г.), Международных школах для молодежи «Материаловедение и металлофизика легких сплавов» (Екатеринбург, 2010, 2012 гг.), XIX, XX Петербургских чтениях по проблемам прочности (Санкт-Петербург, 2010, 2012 г.), XII Международной Конференции «Дислокационная структура и механические свойства металлов и сплавов» (Екатеринбург, 2011 г.), 51 Международной конференции «Актуальные проблемы прочности» (Харьков, 2011 г.), Вторых Московских чтениях по проблемам прочности (Москва, 2011 г.), Бернштейновских чтениях по термомеханической обработке металлических материалов (Москва, 2011 г.), The 9th European symposium on martensitic

transformations (St-Petersburg, 2012), VII Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (Москва, 2012 г.), Открытой школе-конференции стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы» (Уфа, 2012 г.), V Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО-2013» (Москва, 2013 г.), V международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (Екатеринбург, 2013 г.), Международном симпозиуме «Физика кристаллов 2013» (Москва, 2013 г.), Международной научной конференции «Сплавы с эффектами памяти формы: свойства, технологии, перспективы» (Витебск, 2014 г.), XIX Международной конференции «Физика прочности и пластичности материалов» (Самара, 2015 г.).

Связь с научными программами и темами

Работа выполнена в соответствии с основными направлениями научной деятельности кафедры «Термообработка и физика металлов» ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» в рамках государственного задания Минобрнауки РФ (коды проектов №11.1465.2014/К, №2329), проектов в федеральной целевой программе «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракт №02.740.11.016), по грантам молодых ученых УрФУ «Разработка и исследование объемных и длинномерных наноструктурных высокопрочных материалов на основе тройного сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ с эффектами памяти формы» (2011 г.), «Разработка и исследование тонко- и длинномерных наноструктурных высокопрочных материалов на основе тройного сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ с эффектами памяти формы для интеллектуальных наноактюаторов и сенсоров» (2013 г.), а также грантам РФФИ №№11-02-0021, 13-02-96012, 14-02-00379 и гранту РНФ №15-12-10014.

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 12 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, определенных ВАК, 1 глава в международной монографии, 2 патента РФ на изобретение. Основные публикации приведены в списке литературы.

Структура и объем диссертации

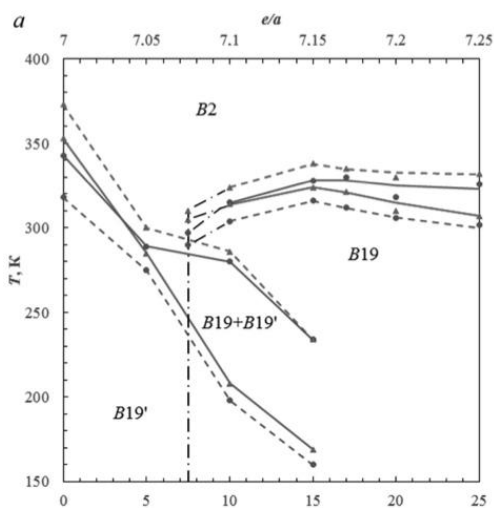
Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 161 страницу текста, 110 рисунков, 23 таблицы, 13 формул, список цитированной литературы из 148 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава представляет краткий обзор экспериментальных и теоретических исследований мартенситных превращений, их структурных механизмов и кинетики. Рассмотрены образование мартенситных фаз, их структурные типы, в том числе в сплавах на основе никелида титана. Обсуждаются особенности морфологии и микроструктуры термоупругого мартенсита, предмартенситные явления и эффекты памяти формы. Дан обзор известных работ по влиянию легирования на фазовый состав и ТМП в сплавах с ЭПФ на основе Ti-Ni, включая их УМЗ модификации. Описаны возможные применения сплавов с ЭПФ в технике и медицине. В конце главы сформулированы цель и задачи исследования.

Вторая глава посвящена описанию изученных материалов, методов их получения, режимов термообработки, методов и методик проведения экспериментов, измерений свойств и структурных исследований. В качестве материалов для исследований были выбраны и изготовлены сплавы квазибинарных разрезов TiNi-TiCu ($\text{Cu} \leq 34$ ат.%) и NiTi-NiHf ($\text{Hf} \leq 20$ ат.%), а также сплавы с отклонением до ± 1 ат.% по Ti и Ni или Ti и Cu (всего 30 сплавов). Слитки сплавов были получены из высокочистых компонентов. Длинномерные ленты сплавов изготавливали быстрой закалкой методом спиннингования струи расплава со скоростями охлаждения 10^5 или 10^6 К/с. Объемные сплавы после выплавки подвергали многократным переплавам (не менее 3 раз), горячей осадке на 3-10 %, ПТО и закалке в воде. Выполняли рентгеноструктурный фазовый анализ, измерения электросопротивления, механических свойств и температурных, деформационных и силовых характеристик ЭПФ, электронномикроскопические исследования, в том числе с использованием научно-технологического оборудования УрФУ и ЦКП ИФМ УрО РАН.

В третьей главе изучены структурно-фазовые превращения и свойства поликристаллических квазибинарных сплавов системы TiNi-TiCu ($\text{Cu} \leq 25$ ат.%) прецизионного состава. Методом РСФА было установлено, что все сплавы находились в мартенситном состоянии. С использованием *in situ* дифрактометрии были измерены периоды кристаллических решеток B2, B19 и B19' фаз и выявлены их концентрационно-температурные изменения в интервале температур



от M_s до 100 К. По измерениям температурных зависимостей электросопротивления $\rho(T)$ были уточнены критические температуры ТМП (начала, M_s , конца, M_f , прямого и начала, A_s , и конца, A_f , обратного превращений), их температурные гистерезисы и построены обобщенные полные диаграммы ТМП B2- B19', B2-B19-B19' и B2-B19 в квазибинарных сплавах TiNi-TiCu ($\text{Cu} \leq 25$ ат.%) (Рисунок 1).

Рисунок 1 – Диаграмма ТМП в сплавах TiNi-TiCu ($\text{Cu} \leq 25$ ат.%)

Электронномикроскопические исследования сплавов позволили определить особенности микроструктуры предмартенситного состояния B2-аустенитной и мартенситных фаз, в том числе в экспериментах *in situ* ПЭМ. Установлено, что B19 и B19' мартенсит в сплавах имеет преимущественно пакетную морфологию, сформированную двойниками I типа по $(111)_{B19 (B19')}$ и $(011)_{B19 (B19')}$ (Рисунок 2).

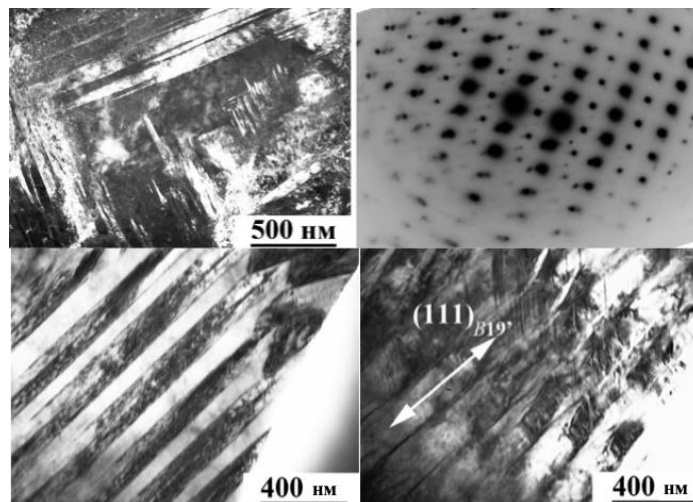


Рисунок 2 – ПЭМ изображения мартенсита B19' и B19 в сплавах

Принципиальной отличительной особенностью структуры кристаллов В19'-мартенсита являлось наличие внутренних нанодвойников по $(001)_{B19}$.

С учетом наблюдаемых особенностей тонкой структуры В2 аустенита, диффузного рассеяния электронов в экспериментах *in situ* (Рисунок 3) и структуры мартенситов В19 и В19' были рассмотрены и обоснованы согласующиеся с экспериментами кристаллогеометрические схемы бездиффузионной мартенситной перестройки $B2 \leftrightarrow B19$ и $B2 \leftrightarrow B19'$, одновременно предусматривающие однородную дисторсию типа Бейна и перетасовки атомных смещений по определенным мягким модам $1/2\langle 110 \rangle \mathbf{k} \langle 1\bar{1}0 \rangle \mathbf{e}$.

Показано, что механические свойства полученных прочных и пластичных мелкозернистых сплавов при легировании медью в интервале от 2 до 25 ат.% варьируют в интервалах: σ_B - 850-740 МПа, σ_M - 150-50 МПа, δ - 25-20 %, ϵ - 4,5-3,0 %. Было также установлено, что в данных сплавах такая важная характеристика ЭПФ и ТМП, как их температурный гистерезис, по сравнению с $Ti_{50}Ni_{50}$ вдвое меньше - 20 вместо 40 град. При этом температурный интервал ТМП и ЭПФ располагается выше комнатной температуры и имеет слабую концентрационную зависимость от содержания меди, в отличие от сплавов Ti-Ni с очень сильной зависимостью от содержания никеля при его превышении 50 ат.%.

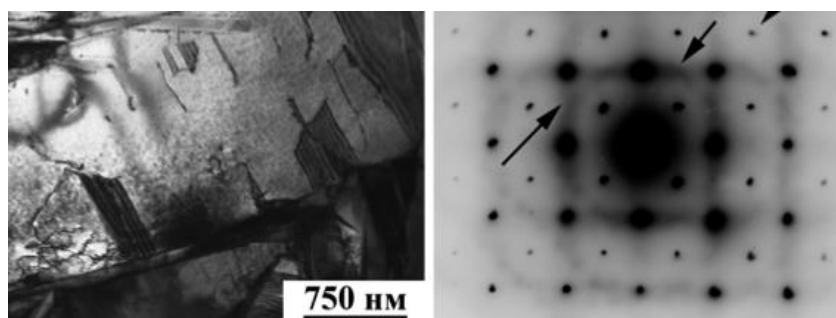


Рисунок 3 – *In situ* ПЭМ изображение зарождения тонких кристаллов мартенсита и диффузное рассеяние электронов в В2 аустените с сателлитами типа $\mathbf{k} = 1/2\langle 110 \rangle$

В **четвертой** главе исследовано влияние БЗР на структуру, фазовые превращения и свойства сплавов квазибинарного состава системы TiNi-TiCu. Было установлено, что закалка со скоростью 10^6 К/с приводит к аморфизации сплавов, близких по составу $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ (Рисунок 4 а-в).

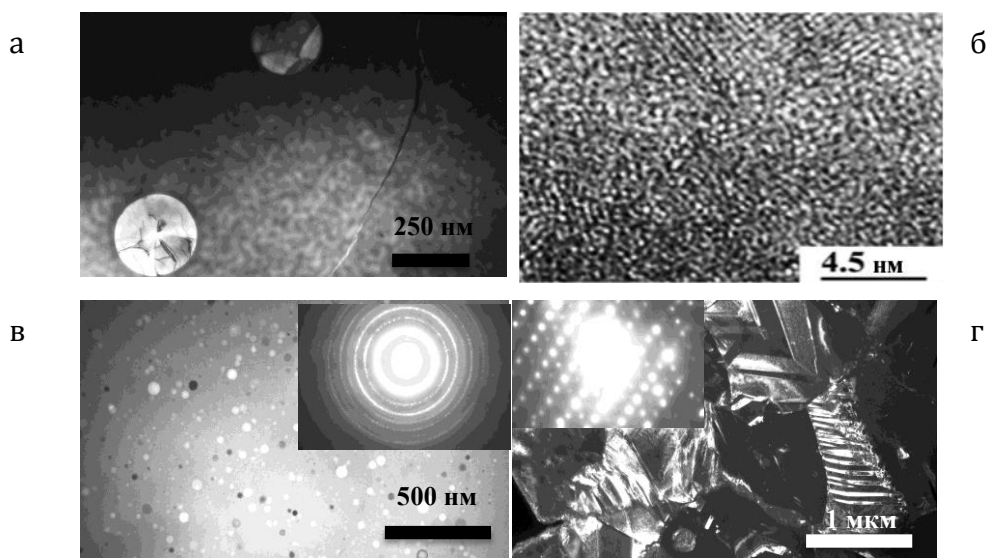


Рисунок 4 – ПЭМ изображения аморфного состояния и УМЗ структуры БЗР лент

Типичным при этом являлось наличие в аморфной матрице единичных более крупных сферолитов в тонких лентах толщиной 40 мкм (Рисунок 4 а) или большого количества мелких кристаллитов в толстых лентах толщиной 200 мкм (Рисунок 4 в). Методом ПЭМ прямого атомного разрешения в аморфной матрице наблюдались домены с размерами от единиц до нескольких нанометров с характерным атомно-дискретным фазовым контрастом (Рисунок 4 б). При нагреве сначала происходил рост сферолитов по гетерогенному механизму бездиффузионной кристаллизации сплава, которая завершалась образованием УМЗ структуры по гомогенному механизму кристаллизации (Рисунок 4 г). Отличием УМЗ структуры толстых лент была ее размерная бимодальность.

Используя рентгено-, нейтроно- и электронографические методы изучения обнаруженного диффузного рассеяния и просвечивающую электронную микроскопию прямого атомного разрешения, было установлено, что в аморфном БЗР сплаве $Ti_{50}N_{25}Cu_{25}$ формируется топологический и композиционный ближний атомный порядок в виде локализованных нанодоменов по трем типам сверхструктур ($B2$, $L2_1$, $L1_2$). Предлагаемая модель ближнего атомного порядка справедлива и для сплавов никелида титана, аморфизированных путем мегапластической деформации, поскольку в них наблюдались во многом аналогичные эффекты диффузного рассеяния и картин прямого разрешения.

По данным РСФА и зависимостей $\rho(T)$ была построена полная диаграмма ТМП в БЗР сплавах TiNi-TiCu ($\text{Cu} \leq 34$ ат.%) (Рисунок 5).

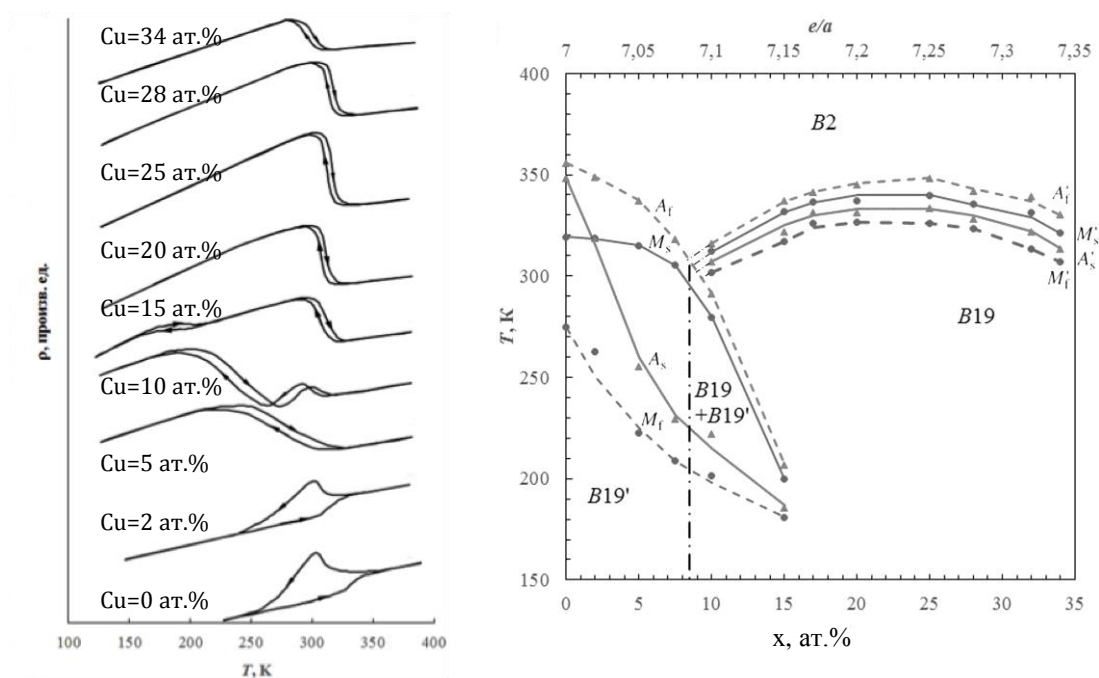


Рисунок 5 –Зависимости $\rho(T)$ и диаграмма ТМП в БЗР сплавах TiNi-TiCu ($\text{Cu} \leq 34$ ат.%)

Измерения показали, что механические свойства высокопрочных БЗР сплавов TiNi-TiCu с ЭПФ в зависимости от их химического состава, скорости закалки и ПТО изменяются в интервале: σ_B - 600-1500 МПа, σ_M - 100-50 МПа, ε – 3-5 % и δ - 10-11 %.

В **пятой главе** приведены результаты исследования влияния отклонения химического состава от стехиометрического $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ по титану и никелю или по титану и меди на структуру, фазовые превращения и свойства БЗР сплавов. Оказалось, что отклонение от стехиометрии приводит при кристаллизации в процессе ПТО к существенному снижению размеров зерен B2 аустенита (Рисунок 6), а также уменьшению критических температур ТМП (Рисунок 7). Расстекловывание аморфных БЗР сплавов реализуется по первичному или эвтектическому механизмам с изменением химического состава при образовании УМЗ структуры.

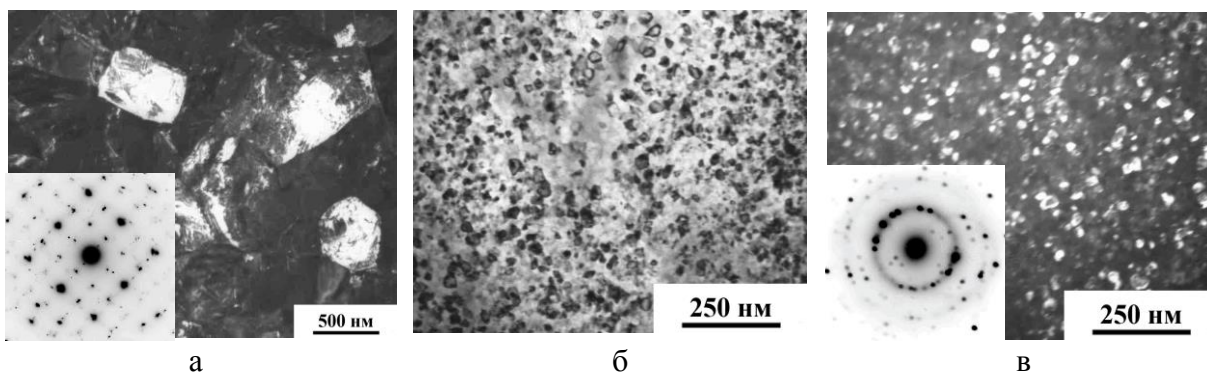


Рисунок 6 – ПЭМ изображения БЗР сплавов, закаленных со скоростью 10^6 К/с и подвергнутых ПТО 723 К, 10 мин; а - $\text{Ti}_{50,25}\text{Ni}_{24,75}\text{Cu}_{25}$, $\langle d_{B2} \rangle = 800$ нм ; б, в - $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{24}\text{Cu}_{25}$, $\langle d_{B2} \rangle = 20-30$ нм

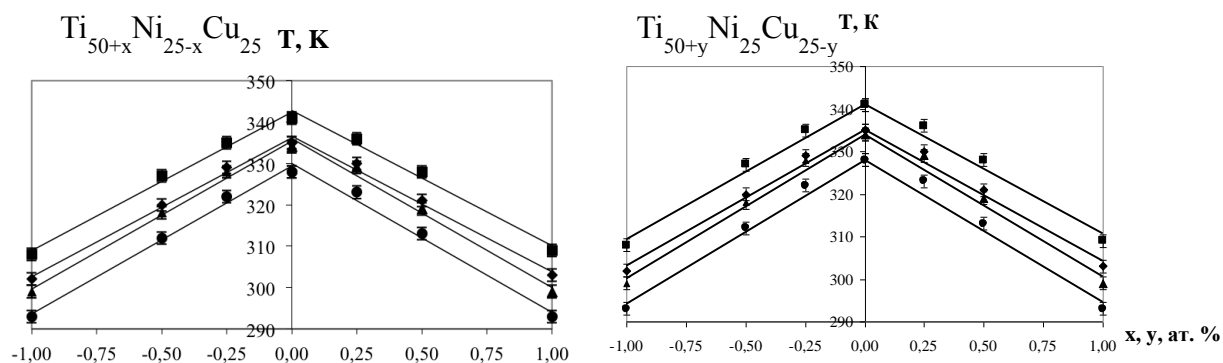


Рисунок 7 – Диаграммы ТМП В2-В19 в БЗР сплавах $\text{Ti}_{50+x}\text{Ni}_{25-x}\text{Cu}_{25}$ и $\text{Ti}_{50+y}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25-y}$ в зависимости от степени нестехиометрии $x, y \leq \pm 1$ (■ – A_f , ◆ – M_s , ▲ – A_s , ● – M_f)

Значения критических температур начала и конца прямого и обратного ТМП изменяются в интервале от 297 К до 335 К, от 285 К до 328 К, от 291 К до 334 К и от 303 К до 341 К, соответственно, для сплавов состава от нестехиометрического ($x, y = \pm 1$) до стехиометрического ($x, y = 0$). Стабилизация аустенита объясняется размерным эффектом за счет измельчения зеренной структуры В2-аустенита, которое в свою очередь обусловлено барьерным влиянием дисперсных частиц избыточных фаз при расстекловывании.

Было установлено, что в зависимости от отклонения состава данных сплавов от стехиометрического закономерно изменяются их механические свойства и ЭПФ в поликристаллическом состоянии (Рисунок 8). При этом σ_B и $\sigma_{0,2}$ варьируют в пределах 850-1550 МПа, 620-1200 МПа, σ_M – в пределах 100-50 МПа, δ – в пределах 9-12 % при высоких значениях σ_p - 620-1110 МПа и ϵ - 3-5 %.

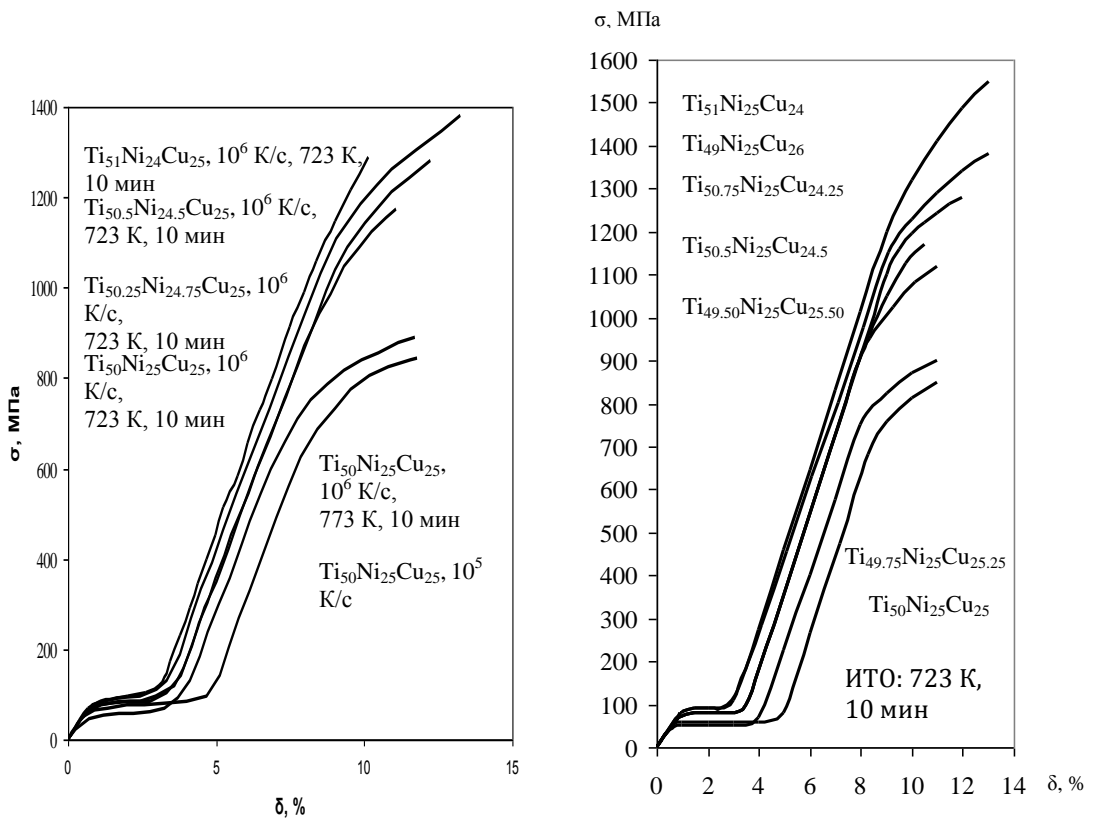


Рисунок 8 – Диаграммы растяжений БЗР УМЗ сплавов

Шестая глава посвящена детальному анализу особенностей структуры, фазовых превращений в обычных и БЗР тройных сплавах Ni-Ti-Ni с высокотемпературным ЭПФ. Для исследований были отобраны мелкозернистые сплавы, близкие по химическому составу к стехиометрическому NiTi-Ni с отклонением по никелю в пределах (49.5-49.7 ат.%) для исключения возможного распада в синтезируемых В2 твердых растворах. По данным РСФА все изученные сплавы находились преимущественно в состоянии В19' мартенсита при комнатной температуре. Были измерены параметры решеток фаз В2, В19' и (Ti, Ni)₂Ni и установлено, что В2 и В19' фазы являются твердыми растворами. По измерениям $\rho(T)$ в термоциклах «охлаждение-нагрев-охлаждение» для всех сплавов были определены критические температуры и построена полная диаграмма ТМФ В2-В19' (Рисунок 9).

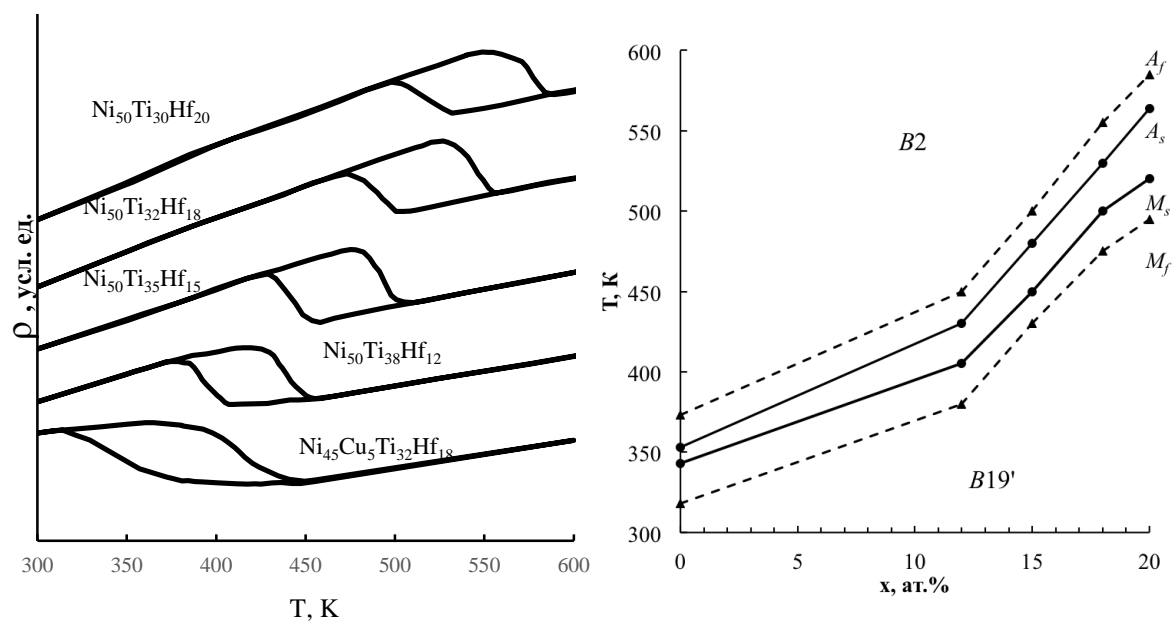


Рисунок 9 –Зависимости $\rho(T)$ и диаграмма ТМФ в БЗР сплавах NiTi-NiHf (Hf \leq 20 ат.%)

Структура B19' мартенсита в сплавах характеризуется пакетной морфологией систем попарно двойникованных кристаллов с преобладанием двойников I типа по (111) и (011) (Рисунок 10).

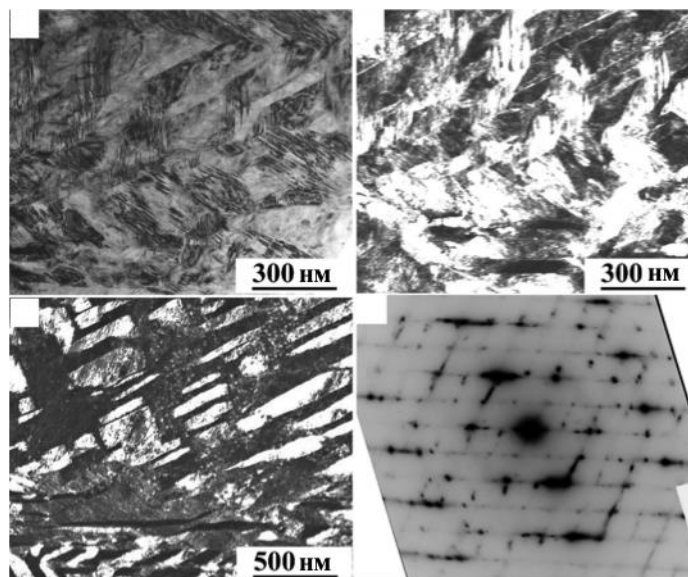


Рисунок 10 – ПЭМ изображения мартенсита в мелкозернистых сплавах NiTi-NiHf (Hf \leq 20 ат.%)

Внутри кристаллов В19' мартенсита всегда присутствовали нанодвойники и дефекты упаковки по $(001)_{В19'}$ (что подтверждается острыми тяжами по $[001]^*$ на микроэлектроннограммах). Ориентационные соотношения фаз во всех сплавах никелида титана близки соотношениям Бейна: $(100)_{В2}|| (100)_{В19'}$; $[011]_{В2}|| [010]_{В19'}$; $[0\bar{1}1]_{В2}|| [001]_{В19'}$.

БЗР со скоростью 10^6 К/с обеспечила аморфизацию сплавов, тогда как закалка с меньшей скоростью 10^5 К/с привела к образованию смешанного аморфно-кристаллического состояния (Рисунок 11).

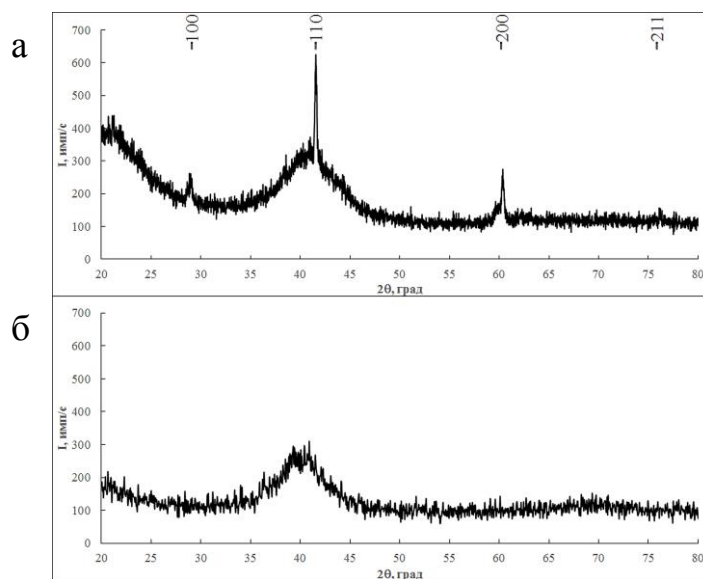


Рисунок 11 – Типичные рентгеновские дифрактограммы аморфно-кристаллического (а) и аморфного (б) БЗР сплавов системы TiNi-TiHf

Расстекловывание сплавов обеспечивается при 750-770 К в зависимости от их химического состава. ПТО при 823-873 К (10-20 минут) формирует в БЗР сплавах термостабильную УМЗ структуру В2 аустенита и, как следствие, В19' мартенсита при подавлении выделения хрупкой фазы $(Ti, Hf)_2Ni$ (Рисунок 12).

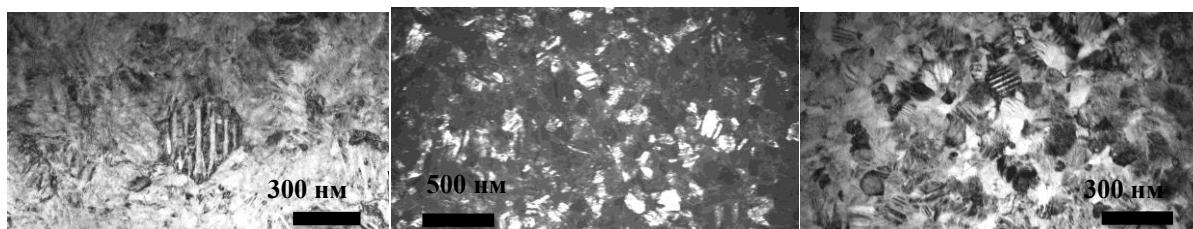


Рисунок 12 –ПЭМ изображения УМЗ сплавов $Ni_{50}Ti_{38}Hf_{12}$, $Ni_{50}Ti_{32}Hf_{18}$ и $Ni_{45}Cu_5Ti_{32}Hf_{18}$ после ПТО при 823 К в течение 20 минут

В **седьмой главе** рассмотрены конструкционные и функциональные свойства исследованных сплавов с ЭПФ, представляющие наибольший интерес для их применения, и обсуждаются возможности их практического использования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведения диссертационной работы достигнута поставленная цель и получены следующие основные научные результаты:

1. Экспериментально измерены критические температуры и построены полные диаграммы ТМП $B2 \leftrightarrow B19'$, $B2 \leftrightarrow B19 \leftrightarrow B19'$, $B2 \leftrightarrow B19$ в квазибинарных сплавах TiNi-TiCu ($0 \leq Cu \leq 25$ ат.%), их УМЗ сплавах ($0 \leq Cu \leq 34$ ат.%) и сплавах NiTi-NiHf ($0 \leq Hf \leq 20$ ат.%) с высокотемпературными ТМП $B2 \leftrightarrow B19'$.

2. Определены фазовый состав сплавов, параметры кристаллических решеток B2-аустенита, мартенситных фаз и охрупчивающих включений типа Ti_2Ni . Показано, что мартенситные фазы, как B19, так и B19', имеют пакетную морфологию кристаллов, попарно двойникованных с преобладанием двойников I типа по $(111)_{B19}$ ($B19'$) и $(011)_{B19}$ ($B19'$). Отличительной особенностью внутренней структуры кристаллов B19'-мартенсита является наличие в них нанодвойников по $(001)_{B19'}$. В мартенсите сплавов не наблюдались двойники II типа $\langle 011 \rangle_{B19'}$.

3. Установлены особенности бездиффузионной кристаллизации (без изменения химического состава) УМЗ структуры, а также термо-кинетические условия ее стабильности в БЗР сплавах TiNi-TiCu ($2 \leq Cu \leq 25$ ат.%), NiTi-NiHf (12, 18 ат.% Hf) и $Ni_{45}Cu_5Ti_{32}Hf_{18}$. Обнаружено, что отклонение от стехиометрии по Ti и Ni или по Ti и Cu (до ± 1 ат.%) в аморфном сплаве типа $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ обеспечивает образование при термообработке наиболее дисперсной УМЗ структуры за счет механизмов их первичной или эвтектической кристаллизации, происходящих в данных сплавах с изменением химического состава.

4. Для аморфных сплавов на основе Ti-Ni-Cu впервые предложена оригинальная модель композиционного и топологического ближнего атомного порядка в виде локализованных нанодоменов по типу трех сверхструктур (B2, L2₁, L1₂), основанная на анализе обнаруженного диффузного рассеяния рентгеновских лучей, нейтронов и электронов и ПЭМ высокого разрешения.

5. Показано, что прочные и пластичные мелкозернистые деформируемые сплавы TiNi-TiCu, легированные медью от 2 до 25 ат.%, имеют следующие механические свойства: σ_B – 850-740 МПа, σ_M – 150-50 МПа, δ – 25-20%, ε – 4,5-3,0 %. Важно, что по сравнению со сплавом Ti₅₀Ni₅₀ их температурный гистерезис уменьшается вдвое (от 40 до 20 К) и остается несколько выше комнатной температуры при его слабой зависимости от концентрации меди. Полученные данные могут быть использованы на практике для изготовления крупногабаритных сплавов с ЭПФ и выбора режимов их термической и термомеханической обработки.

6. Разработан новый способ синтеза высокопрочных УМЗ сплавов с ЭПФ в виде тонкомерных лент, основанный на применении технологии спиннингования струи расплава для нестехиометрических сплавов типа Ti_{50+x}Ni_{25-x}Cu₂₅ ($x \leq \pm 1$ ат.%), Ti_{50+y}Ni₂₅Cu_{25-y}, ($y \leq \pm 1$ ат.%), Ni_{49,6}Ti_{50,4-z}Hf_z ($12 \leq z \leq 20$ ат.%). Механические свойства УМЗ сплавов, легированных медью, варьируют в пределах: σ_B – 850-1550 МПа, $\sigma_{0,2}$ – 620-1200 МПа, σ_M – 100-50 МПа, σ_p – 620-1110 МПа, δ – 9-12 %, ε – 3-5 %. Данный способ и высокопрочные ленты с узким гистерезисом ТМП и ЭПФ могут быть использованы для изготовления миниатюрных сенсоров и актюаторов с ЭПФ и ЭСУ в технике.

7. Разработаны и запатентованы устройства с термомеханической памятью, для изготовления которых могут быть применены и рекомендуются изучаемые сплавы с повышенными критическими температурами ТМП (вплоть до 600 К), параметрами ЭПФ и механическими свойствами.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

Статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

1. **Пушин, А.В.** ЯМР ⁶³Сu, магнитная восприимчивость и просвечивающая электронная микроскопия быстрозакаленного сплава Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅ / Б.А. Алексагин, В.В. Кондратьев, А.В. Королев, **А.В. Пушин**, В.Г. Пушин, А.В. Солонинин, А.П. Танкеев // ФММ. - 2010. - Т. 110, № 6. - С. 608-613 (0,5 п.л. / 0,1 п.л.).

2. **Пушин, А.В.** Особенности формирования нанокристаллической структуры в сплаве с эффектом памяти формы $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ при интенсивном механо-термическом воздействии / В.Г. Пушин, Н.Н. Куранова, **А.В. Пушин**, Н.И. Коуров, В.П. Пилюгин // ФММ. - 2011. - Т. 112, № 6. - С. 636-646 (1,0 п.л. / 0,2 п.л.).

3. **Пушин, А.В.** Фазовые и структурные превращения в сплаве с эффектом памяти формы $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$, подвергнутом кручению под высоким давлением / В.Г. Пушин, Р.З. Валиев, Э.З. Валиев, Н.И. Коуров, Н.Н. Куранова, В.В. Макаров, **А.В. Пушин**, А.Н. Уксусников // ФММ. - 2012. - Т. 113, № 3. - С. 271-285 (1,6 п.л. / 0,2 п.л.).

4. **Пушин, А.В.** Формирование нанокристаллической структуры в аморфном сплаве $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ при интенсивном механотермическом воздействии и размерный эффект термоупругого мартенситного превращения B2-B19 / В.Г. Пушин, Н.Н. Куранова, **А.В. Пушин**, Э.З. Валиев, Н.И. Коуров, А.Е. Теплых, А.Н. Уксусников // ФММ. - 2012. - Т. 113, № 3. - С. 286-298 (0,5 п.л. / 0,1 п.л.).

5. **Пушин, А.В.** Влияние отклонения химического состава от стехиометрического на структурные и фазовые превращения и свойства быстрозакаленных сплавов $Ti_{50+x}Ni_{25-x}Cu_{25}$ / А.В. Пушин, А.А. Попов, В.Г. Пушин // ФММ. – 2012. – Т. 113, № 3. – С. 299-311 (1,2 п.л. / 0,4 п.л.).

6. **Пушин, А.В.** Бароупругие эффекты памяти формы в сплавах никелида титана, подвергнутых пластической деформации под высоким давлением / В.Г. Пушин, Н.Н. Куранова, Р.З. Валиев, Э.З. Валиев, В.В. Макаров, **А.В. Пушин**, А.Н. Уксусников // ЖТФ. – 2012. - Т. 82, № 8. - С. 67-75 (1,0 п.л. / 0,2 п.л.).

7. **Пушин, А.В.** Структура, фазовые превращения и свойства быстрозакаленных сплавов Ti_2NiCu / **А.В. Пушин**, Н.И. Коуров, А.А. Попов, В.Г. Пушин // Материаловедение. – 2012. – Т. 187, № 10. – С. 24-32 (0,8 п.л. / 0,2 п.л.).

8. **Пушин, А.В.** Влияние термообработки на структурные и фазовые превращения сплава $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$, аморфизированного при кручении под давлением / В.Г. Пушин, Н.Н. Куранова, Н.И. Коуров, Р.З. Валиев, А.В. Королев, В.В. Макаров, **А.В. Пушин**, А.Н. Уксусников // ФММ. – 2013. - Т. 114, № 6. - С. 534-548 (1,2 п.л. / 0,3 п.л.).

9. **Пушин, А.В.** Влияние отклонения химического состава от квазибинарного разреза TiNi-TiCu на структурные и фазовые превращения в быстрозакаленных сплавах / А.В. Пушин, А.А. Попов, В.Г. Пушин // ФММ. – 2013. – Т. 114, № 6. – С. 753-764 (1,0 п.л. / 0,4 п.л.).

10. **Пушин, А.В.** Особенности структуры и фазовых превращений в тройных сплавах на основе TiNiFe, подвергнутых пластической деформации кручением под высоким давлением и термообработке / В.Г. Пушин, Н.И. Коуров, Н.Н. Куранова, **А.В. Пушин**, А.Н. Уксусников // ФММ. - 2014. - Т. 115, № 4. - С. 391-405 (1,2 п.л. / 0,4 п.л.).

11. **Pushin, A.V.** Structure, phase transformation and properties of rapidly quenched Ti₂NiCu alloys / A.V. Pushin, A.A. Popov, V.G. Pushin // Mater. Sci. Forum. – 2013. – V. 738-739. – P. 321-325 (0,5 п.л. / 0,2 п.л.).

12. **Пушин, А.В.** Микроструктура и свойства сплавов на основе никелида титана, полученных быстрой закалкой из расплава / Т.Э. Кунцевич, **А.В. Пушин**, В.Г. Пушин // Письма в ЖТФ. – 2014. – Т. 40, № 10. – С. 88-94 (0,5 п.л. / 0,2 п.л.).

Патенты:

13. Патент РФ №86291. Устройство для раскрытия аэродинамических поверхностей летательного аппарата / А.П. Дюпин, **А.В. Пушин**, В.Г. Пушин // Бюлл. – 2009. - №24 (0,3 п.л. / 0,1 п.л.).

14. Патент РФ №86292. Складывающаяся аэродинамическая поверхность летательного аппарата / А.П. Дюпин, **А.В. Пушин**, В.Г. Пушин // Бюлл. – 2009. - №24 (0,3 п.л. / 0,1 п.л.).

Глава в международной монографии:

15. Thermoelastic martensitic transformations and shape memory effects: classification, crystal and structural mechanisms of transformations, properties, production and application of promising alloys / V.G. Pushin, N.N. Kuranova, E.B. Marchenkova, E.S. Belosludtseva, N.I. Kourov, T.E. Kuntsevich, **A.V. Pushin**, A.N. Uksusnikov // In book: Shape Memory Alloys: properties, technologies, opportunities / Ed. By N. Resnina, V. Rubanik. Plafficon: Trans Tech Publicatiobns Ltd. Switzerland, 2015. P. 174-206 (2,0 п.л. / 0,4 п.л.).

Другие публикации:

16. **Пушин, А.В.** Использование метода спиннингования из расплава для получения наноструктурных сплавов на основе никелида титана с эффектом памяти формы / Т.Э. Кунцевич, **А.В.Пушин**, В.Г.Пушин // III Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО-2009, Россия, Екатеринбург: сборник материалов. ИФМ УрО РАН. - 2009. - С. 343-345 (0,3 п.л. / 0,1 п.л.).

17. **Pushin, A.V.** Structural and phase transformation and properties of rapidly quenched Ti_2NiCu based alloys / **A.V.Pushin**, А.А.Попов, V.G.Pushin // 9th European Symposium on Martensitic Transformations, Russia, St-Petersburg: Book of abstract. – 2012. - P.50 (0,1 п.л. / 0,04 п.л.).

18. **Пушин, А.В.** Разработка и комплексные исследования интеллектуальных наноструктурных сплавов с памятью формы / В.Г.Пушин, Н.Н.Куранова, Е.Б.Марченкова, **А.В.Пушин**, А.Н.Укусников // V Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО-2013, Россия, Звенигород: сборник материалов. М: ИМЕТ РАН. - 2013. - С. 221-222 (0,3 п.л. / 0,1 п.л.).

19. **Пушин, А.В.** Структура и свойства быстрозакаленных легированных сплавов на основе никелида титана / **А.В. Пушин**, Т.Э. Кунцевич, А.А. Попов, В.Г. Пушин, А.Н. Укусников // Международная конференция «Сплавы с эффектом памяти формы: свойства, технологии, перспективы», Беларусь, Витебск: материалы конференции. Витебск. – 2014. – С. 18-20 (0,3 п.л. / 0,1 п.л.).

20. **Пушин, А.В.** Применение быстрой закалки из расплава для создания высокопрочных наноструктурированных сплавов с эффектами памяти формы на основе никелида титана / **А.В. Пушин**, Т.Э. Кунцевич, Н.Н. Куранова, В.Г. Пушин // XIX Международная конференция «Физика прочности и пластичности материалов», Россия, Самара: сборник тезисов. Самара. – 2015. – С. 83 (0,2 п.л. / 0,06 п.л.).

Общее количество публикаций по теме диссертации, включая статьи и тезисы в сборниках и материалах конференций, – 50.