На правах рукописи

Панченко Елена Юрьевна

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМОУПРУГИХ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ, МЕХАНИЗМЫ ЭФФЕКТА ПАМЯТИ ФОРМЫ И СВЕРХЭЛАСТИЧНОСТИ В ГЕТЕРОФАЗНЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ НИКЕЛИДА ТИТАНА

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Томск - 2004

Работа выполнена в Сибирском физико-техническом институте им. В. Д. Кузнецова при Томском государственном университете.

Научный руководитель:	доктор физико-математических наук, профессор, зав. лаб. физики пластичности и прочности Сибирского физико-технического института при Томском государственном университете Чумляков Юрий Иванович
Официальные оппоненты:	доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой высшей математики Томского государственного архитектурно-строительного университета Старенченко Владимир Александрович доктор физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник Института сильноточной электроники СО РАН Иванов Юрий Федорович
Ведущая организация:	Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

Защита диссертации состоится “ 20 ” января 2005 г. в 14:30 на заседании диссертационного совета Д 212.267.07 в Томском государственном университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Томского государственного университета.

Автореферат разослан «_____» декабря 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук,
ст. науч. сотрудник Ивонин И. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Сплавы никелида титана находят широкое практическое применение благодаря сочетанию уникальных функциональных свойств – эффекта памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичности (СЭ) – с высокой пластичностью, биологической совместимостью и коррозионной стойкостью. Поэтому разработка научных основ конструирования сплавов Ti-Ni с заданными характеристиками, установление взаимосвязи ЭПФ, СЭ с реальной структурой этих сплавов – размером зерна, текстурой, неоднородностями химического состава, размером и объемной долей частиц Ti_3Ni_4, выделяющихся в двойных богатых никелем сплавах Ti-Ni – представляет собой важную в научном и практическом плане проблему. На поликристаллах Ti-Ni проведены многочисленные исследования и установлены общие закономерности влияния химического состава, дефектов кристаллического строения, дисперсных частиц на термоупругие B2-R-B19’ мартенситные превращения (МП). Однако исключить влияние границ зерен на зарождение и рост мартенситных кристаллов, исследовать ориентационную зависимость ЭПФ и СЭ, выяснить роль механизмов взаимодействия дисперсных частиц Ti_3Ni_4 с кристаллами мартенсита при формировании сплавов Ti-Ni с заданными свойствами невозможно без проведения систематических исследований на монокристаллах Ti-Ni. К настоящему времени работ, выполненных на монокристаллах этих сплавов, мало. Поэтому систематические исследования на монокристаллах Ti-Ni в однофазном и гетерофазном состоянии являются актуальными. Они необходимы для развития теории термоупругих МП, создания физических основ разработки сплавов на основе Ti-Ni с заданными прочностными и функциональными свойствами. Использование монокристаллов Ti-Ni для изучения термоупругих МП дает возможность выбором ориентации варьировать прочностные свойства высокотемпературной фазы, изменять тонкую структуру материала – число вариантов дисперсных частиц – и позволяет получить целый ряд новых экспериментальных данных, связанных с влиянием ориентации кристалла, размера, объемной доли и числа вариантов дисперсных частиц на характеристики термоупругих МП, ЭПФ и СЭ.

Цель работы. Провести экспериментальное исследование закономерностей и механизмов развития термоупругих B2-R-B19’ МП при охлаждении/нагреве, под действием нагрузки в однофазных и гетерофазных монокристаллах Ti-(50.3-51.5)ат.%Ni. На монокристаллах Ti-(50.7-51.5)ат.%Ni, состаренных в свободном состоянии и под растягивающей нагрузкой, исследовать влияние ориентации кристаллов, размера, объемной доли и числа вариантов дисперсных частиц Ti_3Ni_4 на величину ЭПФ и СЭ, температурный интервал проявления СЭ, величину механического гистерезиса. Разработать физические модели развития термоупругих МП в гетерофазных монокристаллах Ti-Ni с целью создания методов прогнозирования величины ЭПФ, СЭ, температурного интервала СЭ, величины механического гистерезиса в структурно-неоднородных моно- и поликристаллах Ti-Ni.

Научная новизна работы.

1. Впервые проведено исследование ориентационной зависимости ЭПФ при сжатии в однофазных монокристаллах Ti-Ni. Экспериментально доказано, что в однофазных монокристаллах Ti-Ni с различной концентрацией никеля от 50.3 до 51.5 ат.% величина ЭПФ зависит от ориентации, способа деформации – растяжения/сжатия и совпадает с величиной деформации решетки при B2-B19’ МП. Ориентационная зависимость предела текучести в температурном интервале развития МП под нагрузкой определяется ориентационной зависимостью ЭПФ в соответствии с уравнением Клапейрона-Клаузиуса.
2. Впервые экспериментально обнаружена СЭ при сжатии в однофазных закаленных монокристаллах Ti-51.0 ат.%Ni, ориентированных вблизи [001] направления.
3. Показано, что в низкопрочных монокристаллах Ti-(50.7-51.5)ат.%Ni с дисперсными частицами размером 100÷400 нм температура начала R→B19’ МП M_S увеличивается по сравнению с закаленным кристаллами и контролируется только химическим составом

матрицы после старения. Достижение высокого уровня накопленной упругой энергии и упрочнение B2-фазы за счет выделения мелких дисперсных частиц размером 25-30 нм приводит к уменьшению температуры M_S по сравнению с закаленным состоянием и к развитию обратных B19'→B2 МП при температурах ниже температуры химического равновесия фаз ($A_f < T_0$).

4. Температурный интервал проявления СЭ в однофазных и гетерофазных монокристаллах определяется уровнем прочностных свойств B2-фазы и зависит от ориентации кристалла, размера и объемной доли дисперсных частиц. В высокопрочных гетерофазных $[\bar{1}11]$, $[\bar{1}22]$ и $[011]$ монокристаллах Ti-51ат.%Ni, содержащих мелкие дисперсные частицы размером 25-30 нм, наблюдается максимальный температурный интервал СЭ ($\Delta T_{СЭ}$=140÷150 К), и впервые экспериментально установлено уменьшение механического гистерезиса $\Delta\sigma$ в 6-8 раз с ростом температуры испытания.

5. В состаренных монокристаллах Ti-(50.7-51.5)ат.%Ni впервые проведено исследование влияния числа вариантов частиц на температуры МП, прочностные и функциональные свойства кристаллов. Экспериментально установлено изменение температур МП, уменьшение механического гистерезиса, увеличение температурного интервала СЭ в состаренных под растягивающей нагрузкой 150 МПа монокристаллах Ti-(50.7-51.5)ат.%Ni с одним вариантом дисперсных частиц Ti_3Ni_4 по сравнению с кристаллами с четырьмя вариантами таких же частиц.

Научно-практическая ценность работы. Закономерности обратимых термоупругих МП в гетерофазных монокристаллах Ti-Ni при охлаждении/нагреве и под действием нагрузки могут быть использованы для дальнейшего развития теории МП в структрно-неоднородных материалах. Практическая значимость экспериментальных результатов, полученных на гетерофазных монокристаллах Ti-Ni с различным размером, объемной долей и числом вариантов дисперсных частиц Ti_3Ni_4, заключается в возможности их использования при выборе структурных состояний для разработки сплавов Ti-Ni с заданными характеристиками. Установленные на монокристаллах Ti-Ni закономерности ориентационной зависимости величины ЭПФ, СЭ, уровня прочностных свойств B2-фазы, температурного интервала СЭ могут быть применены для анализа функциональных и прочностных свойств текстурированных поликристаллов Ti-Ni.

Научные положения, выносимые на защиту.

1. Экспериментально найденная в однофазных монокристаллах Ti-Ni зависимость величины эффекта памяти формы от ориентации кристалла и способа деформации – растяжение/сжатие; равенство экспериментальных значений эффекта памяти формы и теоретически рассчитанных значений деформации решетки при B2↔B19' мартенситном превращении. Условия для проявления сверхэластичности в однофазных монокристаллах: достижение высокого уровня прочностных свойств B2-фазы за счет отклонения от стехиометрии и подавления пластического течения выбором ориентации вблизи <001> направления.
2. Экспериментально обнаруженные закономерности изменения температур мартенситных превращений, температурного гистерезиса при выделении дисперсных частиц Ti_3Ni_4 в монокристаллах Ti-Ni, обусловленные увеличением концентрации Ni, изменением прочностных свойств B2-фазы и величины генерируемой при мартенситном превращении упругой энергии в зависимости от размера, объемной доли и числа вариантов дисперсных частиц.
3. Закономерное увеличение температурного интервала сверхэластичности в однофазных и гетерофазных монокристаллах Ti-Ni с ростом прочностных свойств B2-фазы при выборе ориентации оси деформации вблизи <001> направления, упрочнении материала мелкими частицами Ti_3Ni_4 и изменении числа вариантов дисперсных частиц.

4. Экспериментально установленные особенности термоупругих B2-R-B19' мартенситных превращений в состаренных монокристаллах Ti-(50.7-51.5)ат.%Ni: уменьшение величины эффектов памяти формы и сверхэластичности с увеличением объемной доли дисперсных частиц, ослабление ориентационной зависимости величины эффекта памяти формы, уменьшение механического гистерезиса в 3÷8 раз с ростом температуры испытания в высокопрочных кристаллах Ti-Ni, ориентированных вблизи <111> направления.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены и обсуждены на следующих конференциях: **1.** 7th European Mechanics of Materials Conference (EMMC7), May 18-23, 2003, Frejus, France. **2.** International Workshop "Mesomechanics: Fundamentals and Applications" (MESO'2003), August 18-23, 2003, Tomsk, Russia. **3.** XIV Петербургские чтения по проблемам прочности посвященные 300-летию Санкт-Петербурга, 12-14 марта 2003г., Санкт-Петербург, Россия. **4**. Международная конференция «Современные проблемы физики и высокие технологии», посвященная 125-летию ТГУ, 75-летию СФТИ и 50-летию РФФ ТГУ, 29 сентября - 4 октября 2003г., Томск, Россия. **5.** International Conference on Martensitic Transformations, ICOMAT'02, June 10-14, 2002, Espoo, Finland. **6.** XL Международный семинар "Актуальные проблемы прочности" – 30 сентября - 4 октября 2002 г., Великий Новгород. **7.** XXXVIII Международный семинар "Актуальные проблемы прочности" – 24-27 сентября 2001г., г. Санкт-Петербург. **8.** VI International Conference "Computer-Aided Design of Advanced Materials and Technologies" (CADAMT'2001), March 29-31, 2001, Tomsk, Russia. **9.** XXXVII Международный семинар "Актуальные проблемы прочности", 3-5 июля 2001 г., Киев, Украина. **10.** "Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов", 24-25 октября 2001 г., МИСиС, Москва. **11.** Fifth European Symposium on Martensitic transformations and shape memory alloys. ESOMAT 2000, Italy, 4-8 September, 2000. Опубликованы тезисы и статьи в сборниках информационных материалов этих конференций.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 31 работа, их них 9 статей в рецензируемых научных журналах, 6 статей в сборниках трудов конференций, 16 тезисов докладов. Список основных опубликованных работ приведен в конце автореферата.

Построение и объем диссертационной работы. Работа состоит из введения, четырех глав, выводов, и списка цитируемой литературы из 158 наименований; общий объем диссертации 256 страниц, включая 115 рисунков и 20 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дана краткая характеристика современного состояния проблемы, обоснована актуальность темы, сформулированы наиболее общие цели и задачи работы, представлены положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** **«Термоупругие мартенситные превращения в сплавах никелида титана»** дан обзор теоретических и экспериментальных работ, посвященных термодинамическому и кристаллографическому описанию термоупругих МП в сплавах никелида титана, рассмотрены механизмы ЭПФ и СЭ, процессы старения в свободном состоянии и под действием нагрузки в двойных сплавах Ti-Ni, а также экспериментальные результаты, полученные при изучении влияния дисперсных частиц Ti_3Ni_4 на температуры термоупругих МП, ЭПФ и СЭ в поликристаллах Ti-Ni.

Во **второй главе** **«Постановка задач исследования, материал исследования и методика эксперимента»** на основании анализа литературных данных сформулированы задачи настоящей работы, представлена методика эксперимента. Предполагается, что в монокристаллах Ti-Ni, варьируя химический состав, ориентацию, размеры, объемную долю, число вариантов дисперсных частиц Ti_3Ni_4, можно реализовать различные механизмы взаимодействия дисперсных частиц с кристаллами B19'-мартенсита [1-4], контролировать температуры МП, температурный и механический гистерезис, прочностные и функциональные свойства монокристаллов Ti-Ni.

В работе ставились следующие конкретные задачи исследования:
1. На монокристаллах Ti-(50.7-51.5)ат.%Ni исследовать зависимость температур прямого B2→R→B19'МП и обратного B19'→B2 МП, температурного гистерезиса при охлаждении–нагреве от размера, объемной доли и количества вариантов дисперсных частиц Ti_3Ni_4. **2.** Исследовать зависимость величины ЭПФ, СЭ, предела текучести B2-фазы, напряжений мартенситного сдвига при развитии МП под нагрузкой от ориентации кристалла и способа деформации – растяжения/сжатия и выяснить принципиальную возможность наблюдения СЭ в закаленных монокристаллах Ti-(50.3-51.5)ат.%Ni. **3.** Исследовать зависимость величины ЭПФ и СЭ, предела текучести B2 фазы, температурного интервала проявления СЭ от размера, объемной доли и числа вариантов дисперсных частиц в состаренных под нагрузкой и в свободном состоянии монокристаллах Ti-(50.7-51.5)ат.%Ni. **4.** Провести исследования ориентационной зависимости ЭПФ, СЭ, предела текучести B2-фазы и напряжений мартенситного сдвига при развитии МП под нагрузкой в состаренных в свободном состоянии монокристаллах Ti-(50.7-51.5)ат.%Ni. **5.** Выяснить роль размера, объемной доли, числа вариантов частиц, температуры испытания, оси деформации в формировании величины механического гистерезиса. **6.** Разработать физические модели развития термоупругих МП в гетерофазных монокристаллах Ti-Ni, учитывающие различный механизм взаимодействия мелких и крупных дисперсных частиц с кристаллами мартенсита и дислокациями в B2-фазе.

Для решения поставленных задач монокристаллы Ti-Ni с концентрацией Ni от 50.3 до 51.5 ат.% выращивали по методу Бриджмена . Однофазное состояние образцов достигалось в результате нагрева при 1203 К в течение 0.5 ч с последующей закалкой в воду. Ориентацию образцов определяли на рентгеновском дифрактометре "Дрон-3" с использованием Cu k_α-излучения. Старение монокристаллов Ti-Ni при T=573÷823 К в течение 1÷1.5 ч проводили в свободном состоянии в среде гелия с быстрым нагревом и закалкой в воду и в вакууме в захватах машины для высокотемпературных механических испытаний под растягивающей нагрузкой 150 МПа и без нагрузки со скоростью нагрева/охлаждения 14-16 К/мин. Температуры МП определяли по температурной зависимости электоросопротивления и методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC). Микроструктуру состаренных образцов монокристаллов Ti-Ni изучали на просвечивающем электронном микроскопе ЭМ–125 при ускоряющем напряжении 125 кВ.

В **<u>третьей главе</u>** **«Влияние дисперсных частиц Ti_3Ni_4 на температуры, последовательность и стадийность термоупругих мартенситных превращений в монокристаллах никелида титана»** представлены результаты исследования влияния концентрации никеля, размера, объемной доли и числа вариантов дисперсных частиц Ti_3Ni_4 на характеристики термоупругих B2-R-B19' МП.

В однофазных закаленных монокристаллах Ti-(50.3-51)ат.%Ni термодинамическое описание термоупругих B2→B19' МП необходимо проводить в рамках модели Тонга-Веймана – упругая энергия не генерируется при зарождении первой пластины мартенсита при T=M_S, можно полагать $\Delta E_{упр}^{A-M}(0)=0$, и рассеяние энергии не зависит от объемной доли мартенситной фазы при прямом и обратном МП $E_d^{A-M}=E_d^{M-A}$ [1, 2]. Экспериментально показано, что в закаленных кристаллах температура начала B2→B19' МП M_S, температура химического равновесия фаз $T_0=(M_S+A_f)/2$ определяются только концентрацией никеля в кристаллах и увеличиваются на ~ 165÷185 К при уменьшении концентрации Ni на 1ат.%. Исходя из разработанного в [1, 2] термодинамического описания МП и используя экспериментальные значения энтропии для B2-B19' МП $\Delta S_{хим}=\left|\Delta S_{хим}^{A-M}\right|=\Delta S_{хим}^{M-A}=1.953\,Дж/моль$ [3] в однофазных монокристаллах Ti-Ni можно оценить накопленную при МП упругую энергию и величину рассеяния энергии при МП:

$$\Delta E_{упр}(1) = (T_0 - T_0^{'}) \cdot \Delta S_{хим}, \qquad \text{где } T_0^{'} = (A_S + M_f)/2 \qquad \Delta E_d = \frac{\Gamma}{2}\Delta S_{хим}, \qquad (1)$$

В закаленных монокристаллах Ti-(50.3-51.0)ат.%Ni температурные интервалы прямого B2→B19' МП $\Delta_1 = M_S - M_f$ и обратного B19'→B2 МП $\Delta_2 = A_S - A_f$ совпадают и практически не зависят от концентрации Ni, а температурный гистерезис $\Gamma = A_f - M_S \approx 28 \div 48 K$, $\Delta E_{упр}(1) = 43 \div 66\, Дж/моль$, $\Delta E_d = 27 \div 49\, Дж/моль$ слабо увеличиваются с ростом концентрации Ni, что связано с ростом сил сопротивления при движении межфазной границы при отклонении химического состава монокристаллов от эквиатомного.

Установлено, что старение в свободном состоянии монокристаллов Ti-Ni (C_{Ni}>50.6 ат.%) приводит к выделению четырех кристаллографически эквивалентных вариантов дисперсных частиц Ti_3Ni_4 размером 25÷430 нм, имеющих линзообразную форму Ti_3Ni_4 и плоскость габитуса типа {111}. Размеры, объемная доля, расстояние между частицами Ti_3Ni_4, остаточная концентрация Ni в матрице после старения для монокристаллов Ti-51.0ат.%Ni приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры микроструктуры состаренных монокристаллов Ti-51.0ат.%Ni

Режим старения	Размер частиц d, нм	Расстояние между частицами, L, нм	Объемная доля частиц, f, %, ±0.5%	C_{Ni} в матрице после старения, ат.%
823 К-1.5 ч	380-430	360-380	9.0	50.52
773 К-1 ч	90-110	90-110	9.1	50.51
673 К-1.5 ч	35-40	40-50	9.3	50.50
673 К-1 ч	25-30	30-40	9.4	50.49

Объемная доля частиц в монокристалле Ti-51.0ат.%Ni после различных режимов старения не изменяется и составляет ~9%, в то время как размер частиц и межчастичное расстояние определяются температурой и продолжительностью старения (табл.1). Изменение концентрации Ni в исходных монокристаллах позволяет варьировать объемную долю частиц: в монокристаллах Ti-50.7ат.%Ni при таких же режимах старения как в табл.1 объемная доля частиц составляет ~ 4%, в монокристаллах Ti-51.5ат.%Ni – 16%. Выделение богатых никелем дисперсных частиц Ti_3Ni_4 изменяет химический состав материала – уменьшает концентрацию Ni (C_{Ni}) в матрице. Показано, что после всех режимов старения остаточная концентрация Ni в материале одинакова C_{Ni}≈50.5ат.% (табл.1). Следовательно, температура химического равновесия фаз T_0 не зависит от размера и объемной доли дисперсных частиц.

В гетерофазных монокристаллах Ti-(50.7-51.5)ат.%Ni при выделении дисперсных частиц Ti_3Ni_4, как и в поликристаллах близкого состава, наблюдается двухстадийное B2→R→B19' МП. Температура начала B2→R МП T_R=280÷290 К слабо зависит от продолжительности и температуры старения. Температура начала R-B19' МП M_S определяется размером и объемной долей частиц: при выделении крупных частиц размером 100-430 нм M_S увеличивается по сравнению с однофазным состоянием, а при выделении большой объемной доли (f=9%) мелких частиц размером 25-30 нм, наоборот, уменьшается по сравнению с закаленными кристаллами (рис.1). Для того чтобы объяснить зависимость температуры M_S от размера и объемной доли дисперсных частиц в гетерофазных монокристаллах Ti-Ni, имеющих одинаковый химический состав матрицы после старения (таб.1), необходимо учитывать механизм взаимодействия частиц Ti_3Ni_4 с кристаллами мартенсита.

В отличие от закаленных кристаллов в кристаллах с дисперсными частицами $\Delta E_{упр}^{A-M}(0) \neq 0$ и упругую энергию необходимо включать в термодинамический баланс при появлении первых кристаллов мартенсита при T=M_S и T=A_f [4]. Температуры МП для

гетерофазных монокристаллов Ti-Ni из уравнения баланса движущих сил при МП [2, 4] можно выразить следующим образом:

$$M_S = T_0 - \frac{\Delta E_{упр}(0)}{\Delta S_{хим}} - \frac{\Delta E_{d1}}{\Delta S_{хим}} \qquad A_S = T_0 - \frac{\Delta E_{упр}(1)}{\Delta S_{хим}} + \frac{\Delta E_{d1}}{\Delta S_{хим}} + \frac{\Delta E_{d2}}{\Delta S_{хим}}$$

$$M_f = T_0 - \frac{\Delta E_{упр}(1)}{\Delta S_{хим}} - \frac{\Delta E_{d1}}{\Delta S_{хим}} - \frac{\Delta E_{d2}}{\Delta S_{хим}} \qquad A_f = T_0 - \frac{\Delta E_{упр}(0)}{\Delta S_{хим}} + \frac{\Delta E_{d1}}{\Delta S_{хим}} \tag{2}$$

Здесь $T_0 \approx 257$ К – температура химического равновесия фаз для Ti-50.5ат.%Ni; $\Delta E_{упр}(0)$ и $\Delta E_{упр}(1)$ – упругая энергии, накопленная в материале, при объемной доли мартенсита γ=0 и γ=1, соответственно; $\Delta E_d = \Delta E_{d1} + \Delta E_{d2}$ – диссипация энергии при МП, где ΔE_{d1} – характеризует рассеяние энергии за счет сил трения при движении межфазной границы, данная составляющая не зависит от объемной доли мартенсита. $\Delta E_{d2}(\gamma)$ – характеризует рассеяние упругой энергии при прямом МП за счет локальной пластической релаксации; при появлении первых кристаллов мартенсита γ=0 вклад второго слагаемого минимальный $\Delta E_{d2}(0) = 0$, тогда как $\Delta E_{d2}(1)$ достигает максимального значения при завершении прямого МП (γ=1). Исходя из соотношений (2) получим следующие выражения:

$$\Delta E_{d1} = \frac{A_f - M_S}{2} \cdot \Delta S_{хим} \qquad \Delta E_{упр}(0) = (T_0 - T_{01}) \cdot \Delta S_{хим}, \text{ где } T_{01} = \frac{M_S + A_f}{2} = T_0 - \frac{\Delta E_{упр}(0)}{\Delta S_{хим}}$$

$$\Delta E_{d2} = \frac{\Delta_1 - \Delta_2}{2} \cdot \Delta S_{хим} \qquad \Delta E_{упр}(1) = \Delta E_{упр}(0) + \frac{\Delta_1 + \Delta_2}{2} \cdot \Delta S_{хим} \tag{3}$$

Оценка данных величин с использованием экспериментальных значений температур МП для гетерофазных монокристаллах Ti-(50.7-51.0)ат.%Ni показывает, что рассеяние энергии ΔE_d увеличивается по сравнению с однофазным состоянием и возрастает с ростом объемной доли частиц.

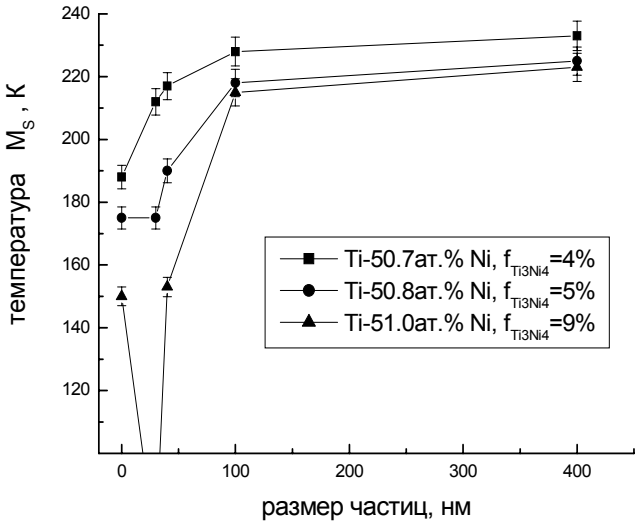

Рис. 1. Зависимость температуры начала R-B19' МП M_S в монокристаллах Ti-(50.7–51.0)ат.%Ni от размера и объемной доли дисперсных частиц Ti_3Ni_4

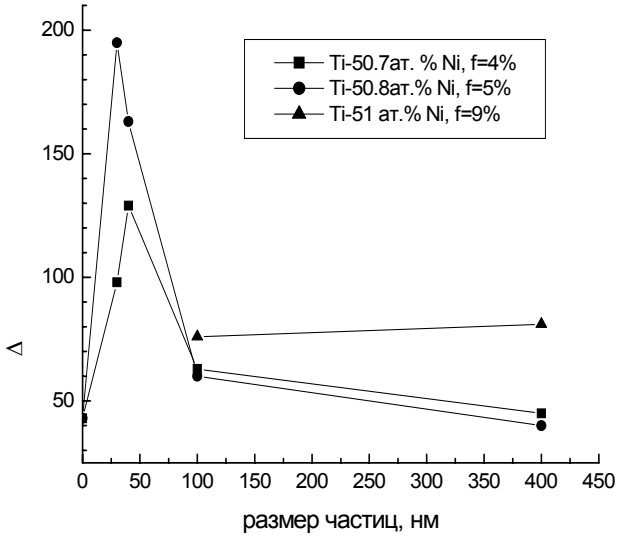

Рис. 2. Изменение упругой энергии накопленной при B2-B19' МП, в зависимости от размера и объемной доли частиц Ti_3Ni_4 в состаренных монокристаллах Ti-(50.7-51.0)ат.%Ni

Величина упругой энергии $\Delta E_{упр}(1)$ сильно зависит от размера дисперсных частиц. В кристаллах с крупными частицами размером 100-430 нм $\Delta E_{упр}(1)$ меньше в 3-4 раза, чем в

кристаллах с мелкими частицами размером 25-40 нм (рис.2), которые характеризуются сильной зависимостью $\Delta E_{упр}(1)$ от объемной доли дисперсных частиц. Исходя из данных оценок, можно объяснить сложную зависимость температуры M_S от размера и объемной доли дисперсных частиц (рис. 1), которая определяется механизмом взаимодействия дисперсных частиц Ti_3Ni_4 с кристаллами мартенсита. В случае мелких частиц размером d<50 нм расстояние между частицами L≤50 нм оказывается сравнимо с размером критического зародыша мартенсита ($L_{зарод}$=15-50 нм [5, 6]). Зародыши B19'- мартенсита, образующиеся при охлаждении в этих материалах, включают в себя дисперсные частицы, что приводит к резкому увеличению упругой энергии кристаллов мартенсита (рис.2). Упругая энергия, накопленная при прямом МП, превосходит величину рассеяния энергии при развитии МП ($\Delta E_{óïð}(1)/\Delta E_d = 1.4 \div 1.8 > 1$) и обратное B19'→R МП протекает за счет упругой энергии при температурах ниже температуры химического равновесия фаз ($A_f < T_0$). Температура M_S определяется соотношением трех слагаемых:

$$\Delta M_S = \frac{\delta T_0}{\delta C_{Ni}} \Delta C_{Ni} - \frac{\delta \Delta T}{\delta \Delta \sigma_{0.1}} \Delta \sigma_{0.1} - \frac{\delta \Delta T}{\delta \Delta \sigma_i} \Delta \sigma_i \qquad (4)$$

Первое слагаемое связано с изменением температуры равновесия фаз T_0 при изменении химического состава монокристалла после старения и приводит к увеличению M_S при уменьшении концентрации Ni. Второе слагаемое соответствует уменьшению температуры M_S при упрочнении высокотемпературной B2-фазы мелкими частицами ($\sigma_{0.1}$(B2)=1000÷1100 МПа для состаренных при 673 К, 1-1.5 ч монокристаллов Ti-51ат.%Ni) [1]. Наконец, третье слагаемое определяется возникновением внутренних упругих напряжений ($\Delta\sigma_i$) в материале при включении дисперсных частиц в кристаллы мартенсита, что связано с упругой деформацией частиц при МП и упругим взаимодействием различных вариантов мартенсита друг с другом. Это приводит в монокристаллах с мелкими частицами к увеличению нехимической составляющей свободной энергии, росту степени переохлаждения ΔT и, следовательно, снижению температуры M_S. Температура M_S в кристаллах с крупными частицами d>100 нм увеличивается по сравнению с закаленным состоянием, слабо зависит от объемной доли дисперсных частиц (рис. 1) и определяется, в основном, первым слагаемым в соотношении (4). В кристаллах Ti-Ni с крупными частицами размер частиц и межчастичное расстояние L>100 нм оказываются больше критического зародыша мартенсита. Мартенситные кристаллы из-за наличия локальных полей напряжений от частиц, обусловленных различием параметров решетки частицы и матрицы, зарождаются на границе «частица-матрица», и далее МП развивается в чистой матрице, в промежутках между частицами. Это приводит к низким значениями упругой энергии $\Delta E_{óïð}(1)/\Delta E_d = 0.56 \div 1 \le 1$ по сравнению с кристаллами с мелкими частицами. Обратное B19'→B2 МП протекает в кристаллах с крупными частицами при температурах выше температуры равновесия фаз T_0. Таким образом, изменение размера и объемной доли частиц в монокристаллах Ti-(50.7-51)ат.%Ni позволяет управлять температурами МП, контролировать как процесс накопления упругой энергии, так и процесс диссипации энергии при термоупругом МП, что оказывает значительное влияние на функциональные свойства материала.

В монокристаллах Ti-(51-51.5)ат.%Ni после старения при 823 К, 1.5 ч. со скоростью нагрева/охлаждения 14-16 К/мин обнаружены сложностадийные превращения – на кривых DSC при охлаждении наблюдается три пика выделения тепла и двухступенчатое падение напряжений на температурной зависимости электросопротивления (рис.3). Сложностадийное МП не наблюдается в монокристаллах Ti-(51-51.5)ат.%Ni после старения при 823 К, 1.5 ч с быстрым нагревом и закалкой в воду и при старении при более низкой температуре 673-773 К, как после быстрого нагрева и закалки, так и после медленного нагрева и охлаждения.

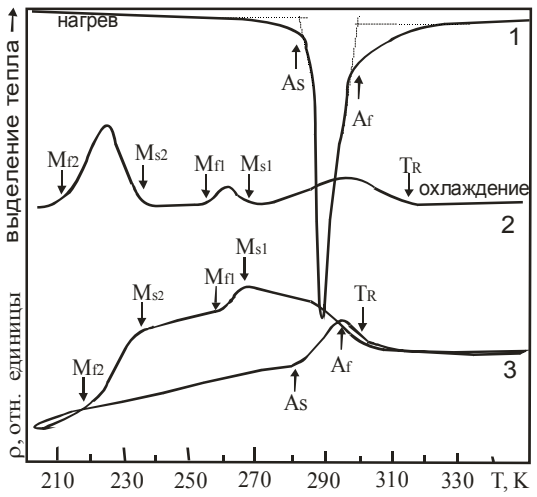

Рис. 3. Кривые DSC и ρ(T) при охлаждении/нагреве для Ti-51.0ат.%Ni монокристаллов, состаренных при 823 К, 1.5 ч с медленным охлаждением и нагревом 14-16 К/мин

Показано, что вызвать появление сложностадийных превращений можно в результате ступенчатого старения при 823 К, 1.5 ч +573÷623 К,1-1.5 ч или 573÷623 К,1-1.5 ч + 823 К, 1.5 ч. Физической причиной сложностадийных МП в этих монокристаллах является, во-первых, наличие в монокристаллах локальных полей напряжений от крупных дисперсных частиц Ti_3Ni_4 размером ~ 400÷430 нм, образовавшихся при старении 823 К, 1.5 ч. Во-вторых, выделение изоморфных B2-матрице мелкодисперсных частиц β′-фазы между крупными дисперсными частицами Ti_3Ni_4 при медленном охлаждении или низкотемпературном старении при 573÷623 К, 1 ч.

Мелкодисперсные частицы β′-фазы препятствуют R→B19’ МП, в то время как крупные частицы Ti_3Ni_4 являются преимущественными местами зарождения R- и B19’-мартенсита. Это приводит к разделению R→B19’ МП на две стадии: сначала R→B19’ МП начинается вблизи дисперсных частиц Ti_3Ni_4, а затем при более низкой температуре в объеме материала между крупными частицами.

Старение под растягивающей нагрузкой 150 МПа $[\bar{1}11]$, $[\bar{1}22]$, $[\bar{1}12]$ монокристаллов Ti-(50.7-51)ат.%Ni при температуре 673-823 К, в течение 1÷1.5 ч. приводит к выделению одного варианта частиц Ti_3Ni_4 размером 25÷430 нм, в свободном состоянии – четырех вариантов частиц (рис. 4). При образовании 1 варианта частиц возникают дальнодействующие поля напряжений, которые связаны с суммированием внутренних локальных полей напряжений от частиц. Направление дальнодействующих полей напряжений совпадает с направлением нормали к плоскости габитуса частицы. В соотношение (4) для монокристаллов, состаренных под нагрузкой необходимо ввести четвертое слагаемое, которое приводит к увеличению M_S под действием дальнодействующих полей напряжений $\Delta\sigma_G$ подобно действию внешнего напряжения:

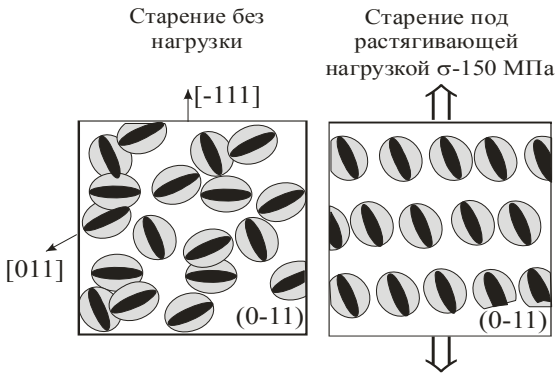

Рис. 4. Схематическое расположение частиц Ti_3Ni_4 и локальных полей напряжений от частиц, ориентированных вдоль направлений типа <111>, в [-111] монокристаллах Ti-Ni после старения в свободном состоянии и под растягивающей нагрузкой

$$\Delta M_{S\sigma} = \frac{\partial T_0}{\partial C_{Ni}}\Delta C_{Ni} - \frac{\partial \Delta T}{\partial \Delta\sigma_{0.1}}\Delta\sigma_{0.1} - \frac{\partial \Delta T}{\partial \Delta\sigma_i}\Delta\sigma_i + \frac{\partial M_s}{\partial \Delta\sigma_G}\Delta\sigma_G \qquad (5)$$

В монокристаллах Ti-(50.7-51)ат.%Ni с 1 и 4 вариантом частиц размером 100÷430 нм, химический состав матрицы после старения, уровень прочностных свойств и величина генерируемой при МП упругой энергии одинаковы. Повышение температур МП на 5-10 К в кристаллах с 1 вариантом частиц по сравнению с кристаллами, содержащими 4 варианта, связано только с возникновением дальнодействующих полей напряжений, величина которых увеличивается с $\Delta\sigma_G$=11÷18 МПа до $\Delta\sigma_G$=46÷54 МПа с ростом объемной доли частиц с 4

до 16 %. Выделение 1 варианта мелких частиц размером 30-40 нм приводит к увеличению упругой энергии $\Delta E_{упр}$ кристаллов мартенсита в ~1.5 раза, упрочнению B2-фазы на ~ 200 МПа по сравнению с кристаллами, содержащими 4 варианта частиц. Это способствует уменьшению температур МП на 5÷10 К.

В **<u>четвертой главе</u> «Влияние дисперсных частиц Ti_3Ni_4 на функциональные и прочностные свойства монокристаллов никелида титана»** исследована ориентационная зависимость предела текучести, ЭПФ, СЭ в закаленных и состаренных монокристаллах Ti-(50.3-51.5)ат.%Ni в зависимости от концентрации никеля, ориентации кристалла, размера, объемной доли и числа вариантов дисперсных частиц Ti_3Ni_4. Величина ЭПФ в закаленных монокристаллах Ti-(50.3-51)ат.%Ni зависит от ориентации, способа деформации – растяжения/сжатия и определяется величиной деформации решетки при B2→B19' МП (рис.5).

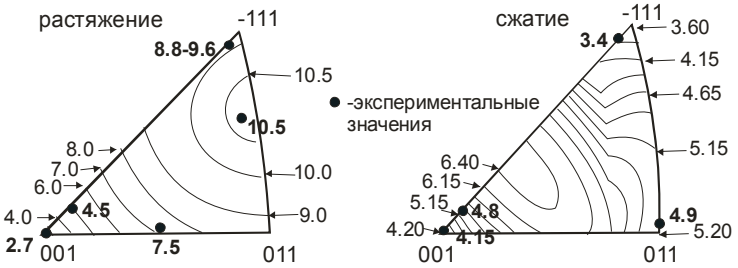

Рис. 5. Зависимость величины ЭПФ от ориентации и способа деформации в закаленных монокристаллах Ti-(50.3-51)ат.%Ni: экспериментальные значения и теоретически рассчитанная величина обратимой деформации решетки при B2-B19' МП

Показано, что ориентационная зависимость предела текучести в области существования МП под нагрузкой ($M_S<T<M_d$) в закаленных монокристаллах Ti-(50.3-51)ат.%Ni (рис. 6а) определяется ориентационной зависимостью величины ЭПФ ε_0 в соответствии с уравнением Клапейрона-Клаузиуса:

$$\frac{d\sigma_{0.1}}{dT} = -\frac{\Delta H}{\varepsilon_0 \cdot T_0} \qquad (8)$$

Высокие значения предела текучести для $[\bar{1}17]$, $[001]$ при $T>M_d$ при растяжении (рис. 6а) и сжатии связаны с подавлением скольжения в B2-фазе из-за близких к нулю факторов Шмида для действующих систем скольжения a<100>{110}.

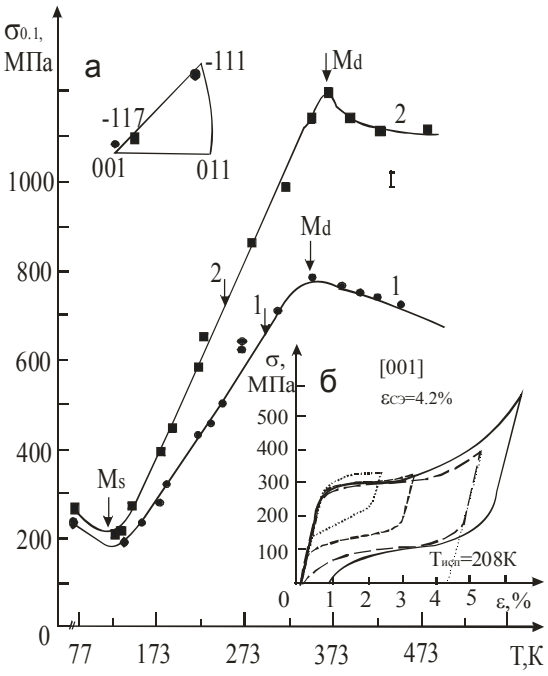

Рис. 6. Зависимость предела текучести от температуры для закаленных от 1203 К монокристаллов Ti-51.0ат.%Ni при растяжении: 1 – ориентация [-111]; 2 – ориентация [-117] (а); кривые σ(ε) в зависимости от степени деформации для закаленных от 1203 К [001] монокристаллах Ti-51.0ат.%Ni, A_f= 193 К (б)

Впервые в закаленных монокристаллах Ti-51ат.%Ni, ориентированных вблизи [001] направления, при сжатии обнаружена СЭ (рис. 6 б) в широком температурном интервале: 60К - в $[\bar{1}17]$ ориентации (предел текучести B2-фазы при сжатии $\sigma_{0.1}$(B2)=1000МПа) и 130 К - в ориентации $[001]$ ($\sigma_{0.1}$(B2)=1300МПа). Во всех других $[\bar{1}11]$, $[\bar{1}22]$, $[\bar{1}12]$, $[001]$ монокристаллах Ti-Ni в однофазном состоянии СЭ отсутствует. Установлены необходимые условия для появления СЭ в однофазных монокристаллах Ti-Ni: высокий уровень прочностных свойств B2-фазы, который достигается за счет увеличения концентрации Ni более 50.7ат.% и ориентации оси сжатия вблизи [001] направления.

При выделении 4 вариантов дисперсных частиц Ti_3Ni_4 размером ~ 25÷430 нм в монокристаллах Ti-(50.7-51.5)ат.%Ni наблюдается ослабление ориентационной зависимости величины ЭПФ (рис.7). Величина ЭПФ в монокристаллах, ориентированных вдоль $[\bar{1}11]$,

$[\bar{1}12]$, $[\bar{1}22]$ направлений, уменьшается с ростом объемной доли дисперсных частиц от ε_0=8.8÷10.5% в закаленных кристаллах (рис.5) до 3.9÷4.2% в состаренных монокристаллах Ti-51.5ат.%Ni (f_{Ti3Ni4}=16%), а в [001], [012] монокристаллах, наоборот, увеличивается относительно закаленного состояния (рис. 7).

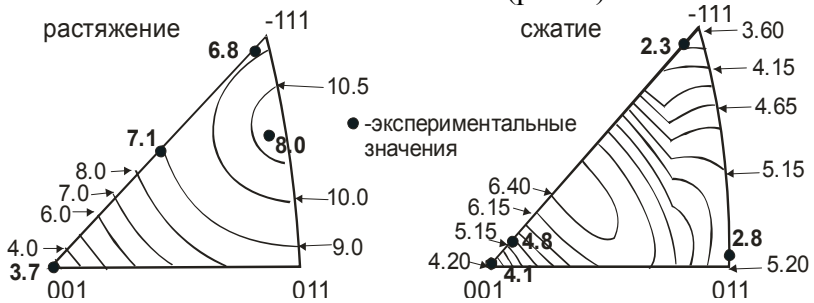

Рис. 7. Зависимость величины ЭПФ от ориентации и способа деформации в состаренных без нагрузки при 823 К, 1.5 ч монокристаллах Ti-51.0ат.%Ni (f_{Ti3Ni4}=9%): экспериментальные значения и теоретически рассчитанная величина обратимой деформации решетки при B2-B19' МП

В результате сильная ориентационная зависимость ЭПФ, характерная для однофазных кристаллов ($\varepsilon_{0[-111]}/\varepsilon_{0[001]}$=3.6), вырождается, и монокристаллы с дисперсными частицами характеризуются слабой ориентационной зависимостью ЭПФ ($\varepsilon_{0[-111]}/\varepsilon_{0[001]}$=1.5-1.8). Эти особенности проявления ЭПФ в гетерофазных кристаллах связаны с влиянием дисперсных частиц на процессы зарождения и роста кристаллов B19'- мартенсита, содержащих высокую плотность геометрически необходимых дефектов для выполнения совместности мартенситной деформации матрицы и упругой деформации частицы - составных двойников [001](100) и затруднением процессов раздвойникования кристаллов мартенсита под действием нагрузки. В результате, морфология мартенсита становится независящей от ориентации оси кристалла и определяется параметрами микроструктуры.

В монокристаллах Ti-(50.7-51.5)ат.%Ni выделение дисперсных частиц Ti_3Ni_4 размером 25-430 нм оказывает значительное влияние на температурную зависимость предела текучести B2-фазы $\sigma_{0.1}$ (при $T>M_d$) и критических напряжений мартенситного сдвига $\sigma_{0.1}$ (при $T<M_d$). Во-первых, при выделении дисперсных частиц вырождается ориентационная зависимость предела текучести в температурном интервале существования МП под нагрузкой $M_S<T<M_d$ по сравнению с закаленными кристаллами. Это связано с ослаблением ориентационной зависимости величины ЭПФ в гетерофазных кристаллах Ti-Ni. Во-вторых, мелкие частицы размером 25-40 нм упрочняют B2-фазу, приводят к расширению температурного интервала МП под нагрузкой ΔT_σ по сравнению с закаленными кристаллами (рис. 6 а, 8). Крупные частицы размером 100-400 нм, наоборот, уменьшают критические напряжения $\sigma_{0.1}$ при $T=M_S$, сокращают температурный интервал развития МП под нагрузкой ΔT_σ и характеризуются более низким уровнем прочностных свойств B2-фазы по сравнению с закаленными кристаллами и кристаллами с мелкими частицами (рис. 6 а, 8).

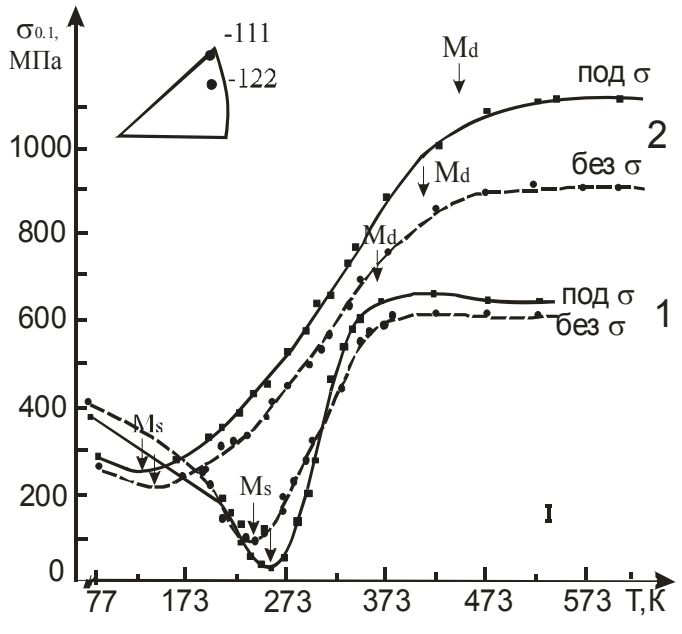

Рис. 8. Зависимость предела текучести от температуры при растяжении для монокристаллов Ti-51.0ат.%Ni, состаренных в свободном состоянии и под нагрузкой: 1 - при 823 К, 1.5 ч, ориентация $[\bar{1}11]$, 2 – при 673 К, 1.5 ч, ориентация $[\bar{1}22]$

В-третьих, увеличение объемной доли как крупных, так и мелких дисперсных частиц и, соответственно, уменьшение межчастичных расстояний приводит к росту предела текучести В2-фазы, критических напряжений $\sigma_{0.1}$ при $T=M_S$ и к увеличению величины $\alpha=d\sigma_{0.1}(T)/dT$ в области существования МП под нагрузкой. В-четвертых, выделение 1 варианта мелких частиц сдвигает температуру начала R→B19' МП в сторону низких температур на 8-10 К, увеличивает предел текучести В2 фазы и приводит к более широкому температурному интервалу ΔT_σ по сравнению с монокристаллами, содержащими 4 варианта мелких частиц (рис. 8). При выделении 1 варианта крупных частиц уменьшаются критические напряжения $\sigma_{0.1}$ при $T=M_S$, увеличивается $\alpha=d\sigma_{0.1}/dT$ в температурном интервале $M_S<T<M_d$ по сравнению с монокристаллами, содержащими 4 варианта крупных дисперсных частиц. Наконец, важным инструментом, позволяющим управлять прочностными свойствами В2-фазы и температурным интервалом развития МП под нагрузкой ΔT_σ в монокристаллах Ti-(50.7-51)ат.%Ni, является ориентация кристалла. В состаренных монокристаллах, как и в закаленных, ориентации [001], $[\bar{1}17]$, [012] характеризуются высокими прочностными свойствами В2-фазы, широким интервалом $\Delta T_\sigma=M_d-M_S$ по сравнению с $[\bar{1}11]$, $[\bar{1}22]$, [011] ориентациями.

В монокристаллах Ti-(50.7-51.5)ат.%Ni после старения в свободном состоянии при 673-823 К, 1÷1.5 ч. СЭ наблюдается при $T>A_f$ во всех исследуемых ориентациях, кроме низкопрочных $[\bar{1}22]$ монокристаллов Ti-50.7ат.%Ni, содержащих малую объемную долю (f=4%) крупных дисперсных частиц размером 400÷430 нм (табл.2). В состаренных монокристаллах Ti-(50.7-51.5)ат.%Ni максимальная величина СЭ $\varepsilon_{СЭ}$ определяется ориентацией кристалла, объемной долей, числом вариантов дисперсных частиц. В низкопрочных монокристаллах Ti-(50.7-51.5)ат.%Ni, содержащих крупные частицы размером 100-430 нм, СЭ наблюдается в узком температурном интервале 30-40 К (табл.2).

Таблица 2. Функциональные свойства монокристаллов Ti-(50.7-51.0)ат.%Ni, состаренных при 673-823 К, 1-1.5 ч в свободном состоянии и под нагрузкой, способ деформации – растяжение

Хим. состав	Ориен-тация	Режим старения		Размер частиц, нм	$f_{Ti_3Ni_4}$,% ±0.5%	$\Delta E_{упр}(1)$ *Дж/моль*	ЭПФ, ε_0, % ±0.3%	$\Delta T_{СЭ}$, К, ±5К	$\varepsilon_{СЭ}$, % ±0.3%
Ti-50.7ат.%Ni	[-122]	673 К, 1.5 ч	Без σ	35-40	3.6	~140	10.5	60	7.5
			Под σ	35-40	3.6	~200	10.5	85	7
		823 К, 1.5 ч	Без σ	400-420	4.0	~45	10.5	СЭ не наблюдается	
			Под σ	410-430	4.0	~50	8.6		
Ti-51.0ат.%Ni	[-122]	673 К, 1.5 ч	Без σ	35-40	9.0	~190	8.0	120	>4.2
			Под σ	35-40	9.1	>210	8.75	135	>4.0
	[-111]	823 К, 1.5 ч	Без σ	390-430	9.0	~60	6.8	30	4.8
			Под σ	400-430	9.1	~65	5.1	30	3. 2
Ti-51.5ат.%Ni	[-111]	823 К, 1.5 ч	Без σ	380-400	16.0	~60	>3.8	>30	3.3
			Под σ	400-420	16.2	~60	>2.5	>30	2.1

Установлено, что увеличить температурный интервал СЭ $\Delta T_{СЭ}$ можно за счет упрочнения В2-фазы. К росту температурного интервала СЭ приводит:

- выделение 1 и 4 вариантов мелких дисперсных частиц размером 25-40 нм (табл. 2); максимальный температурный интервал СЭ $\Delta T_{СЭ}$=140÷150 К обнаружен в $[\bar{1}11]$, $[\bar{1}12]$, [011] монокристаллах Ti-51ат.%Ni, содержащих дисперсные частицы Ti_3Ni_4 размером

25÷30 нм (старение 673 К, 1ч.) (рис. 10); при выделении 1 варианта мелких частиц $\Delta T_{СЭ}$ увеличивается на 15-25 К по сравнению с кристаллами, содержащими 4 варианта частиц (табл.2);

- увеличение объемной доли 1 и 4 вариантов частиц (табл.2);
- выбор ориентации кристаллов вдоль $[001]$, $[\bar{1}17]$, $[012]$ направлений, которые характеризуются более высокими прочностными свойствами В2-фазы по сравнению с монокристаллами, находящимися в том же структурном состоянии, но с ориентацией вдоль $[\bar{1}11]$, $[\bar{1}22]$, $[\bar{1}12]$ и $[011]$ направлений.

Впервые в состаренных кристаллах Ti-(50.7-51.5)ат.%Ni установлена зависимость величины механического гистерезиса Δσ, характеризующего рассеяние энергии при развитии МП под нагрузкой, от температуры испытания, ориентации кристалла и числа вариантов дисперсных частиц.

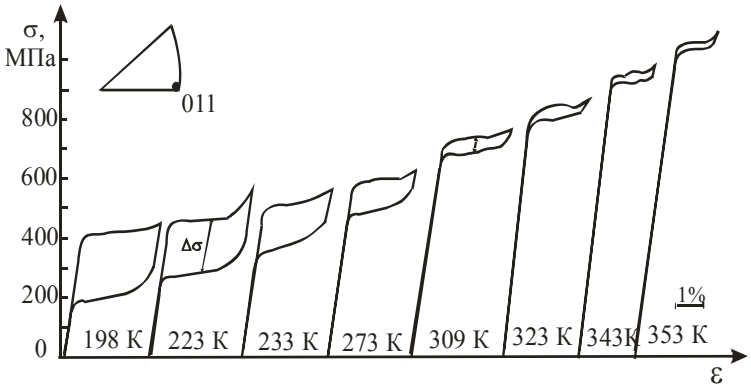

Рис. 10. Кривые σ(ε) при растяжении для [011] монокристаллов Ti-51.0ат.%Ni, состаренных при 673 К в течение 1 ч ($f_{Ti_3Ni_4}$=9%, размер частиц d=25-30 нм), в температурном интервале наблюдения СЭ;

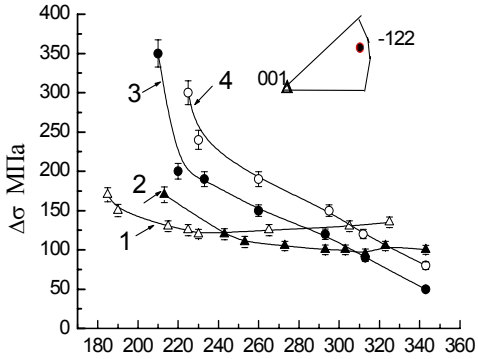

Рис. 11. Зависимость величины механического гистерезиса Δσ от температуры испытания для монокристаллов Ti-51ат.%Ni: 1 и 2-ориентация оси сжатия вдоль [001] направления; 1–однофазное состояние (закалка от 1203 К, 0.5 ч); 2 – гетерофазное состояние (старение 673К, 1.5 ч); 3 и 4 – ориентация оси растяжения вдоль [-122] направлений; гетерофазное состояние (старение 673 К, 1.5 ч, 3 – под нагрузкой, 4 – без нагрузки)

В высокопрочных кристаллах Ti-51ат.%Ni, содержащих большую объемную долю (f=9%) мелких частиц Ti_3Ni_4 размером 25-40 нм (старение 673 К, 1-1.5 ч), механический гистерезис уменьшается в 3÷8 раз с ростом температуры испытания и уровня деформирующих напряжений (рис.10, 11).

В монокристаллах Ti-Ni с 4 вариантами частиц Δσ во всем температурном интервале больше, чем в кристаллах с 1 вариантом (рис.11, кривые 3 и 4). Значительно слабее в 1.5÷2 раза уменьшается величина Δσ с ростом температуры в монокристаллах Ti-50.7ат.%Ni с меньшей объемной долей мелких частиц и в монокристаллах Ti-(51-51.5)ат.%Ni, содержащих крупные частиц размером 100÷430 нм. В $[001]$, $[\bar{1}17]$, $[012]$ монокристаллах Ti-(50.7-51)ат.%Ni при всех режимах старения величина механического гистерезиса слабо зависит от температуры испытания. Уменьшение механического гистерезиса с ростом температуры испытания и уровня деформирующих напряжений в гетерофазных и однофазных кристаллах Ti-(50.7-51.5)ат.%Ni связано, во-первых, с предпереходными явлениями. Во-вторых, с воздействием внешних напряжений на двойниковую структуру кристаллов В19’-мартенсита. В-третьих, с влиянием локальных полей напряжений от частиц на зарождение и рост кристаллов мартенсита.

Выводы

1. В однофазных монокристаллах Ti-(50.3-51.5)ат.%Ni температура начала B2↔B19' мартенситных превращений M_S определяется концентрацией никеля и увеличивается на 16,5÷18,5 К при уменьшении содержания Ni на 0,1ат.%; экспериментальные значения эффекта памяти формы в закаленных кристаллах Ti-Ni зависят от ориентации, способа деформации – растяжение/сжатие, и совпадают с теоретически рассчитанной деформацией решетки для B2↔B19' мартенситных превращений. Установлено, что в интервале температур образования мартенсита под нагрузкой ориентационная зависимость критических напряжений $\sigma_{0.1}$ и величины $\alpha = d\sigma_{0.1}/dT$ определяется ориентационной зависимостью величины эффекта памяти формы в соответствии с уравнением Клапейрона-Клаузиуса.
2. Впервые показано, что условия для появления сверхэластичности в однофазных монокристаллах Ti-Ni достигаются при концентрации Ni более 50.7 ат.% и ориентации оси сжатия вблизи $[001]$ направления за счет подавления скольжения в высокотемпературной B2-фазе из-за равенства нулю факторов Шмида для действующих систем скольжения a<100>{110}. Во всех других $[\bar{1}11]$, $[\bar{1}22]$, $[\bar{1}12]$, $[011]$ монокристаллах Ti-Ni в однофазном состоянии сверхэластичность отсутствует при растяжении и сжатии.
3. Экспериментально установлено, что в гетерофазных монокристаллах Ti-Ni температура начала R→B19' мартенситных превращений M_S определяется соотношением трех факторов:
   - уменьшением концентрации никеля в матрице после старения;
   - уровнем прочностных свойств B2-фазы;
   - величиной генерируемой при мартенситном превращении упругой энергии.

   В низкопрочных кристаллах с дисперсными частицами размером 100÷400 нм температура M_S увеличивается по сравнению с закаленным кристаллами и контролируется только химическим составом матрицы после старения. Достижение высокого уровня накопленной упругой энергии и упрочнение B2-фазы за счет выделения мелких дисперсных частиц размером 25-30 нм приводит к уменьшению температуры M_S по сравнению с закаленным состоянием и к развитию обратных B19'→B2 мартенситных превращений при температурах ниже температуры химического равновесия фаз T_0.
4. В гетерофазных монокристаллах Ti-Ni с концентрацией Ni более 50.7ат.% после старения при 823 К, 1.5 ч. со скоростью нагрева/охлаждения 14-16 К/мин и ступенчатого старения при 823 К, 1.5 ч.+300-350 К,1-1.5 ч обнаружены сложно-стадийные мартенситные превращения: на кривых DSC присутствуют три пика выделения тепла и на зависимости ρ(T) – две стадии падения сопротивления при $T<M_S$. Показано, что превращение R→B19' разделяется на две стадии: высокотемпературная стадия связана с превращениями под действием локальных полей напряжений вблизи крупных дисперсных частиц Ti_3Ni_4 размером 400÷430 нм, а низкотемпературная стадия – с превращениями в областях между крупными частицами, содержащих изоморфные матрице частицы β′-фазы.
5. Экспериментально показано, что выделение дисперсных частиц Ti_3Ni_4 в монокристаллах Ti-(50.7-51.5)ат.%Ni создает условия для появления сверхэластичности. Температурный интервал сверхэластичности $\Delta T_{СЭ}$ определяется уровнем прочностных свойств B2-фазы и зависит от ориентации кристалла, размера и объемной доли дисперсных частиц Ti_3Ni_4. В низкопрочных кристаллах Ti-51ат.%Ni с крупными дисперсными частицами сверхэластичность наблюдается в узком температурном интервале $\Delta T_{СЭ}$=30÷40 К. В высокопрочных монокристаллах Ti-51ат.%Ni, содержащих мелкие частиц размером 25÷30 нм, температурный интервал сверхэластичности увеличивается почти в 5 раз и составляет $\Delta T_{СЭ}$=140÷150 К. В монокристаллах, ориентированных вблизи $[001]$ направления, обнаружено увеличение температурного интервала сверхэластичности $\Delta T_{СЭ}$ на 10-40 К по

сравнению с $[\bar{1}11]$, $[\bar{1}22]$, $[\bar{1}12]$, $[011]$ кристаллами, что обусловлено ориентационной зависимостью прочностных свойств высокотемпературной B2-фазы.

6. В состаренных монокристаллах Ti-(50.7-51.5)ат.%Ni экспериментально установлено, что величина эффекта памяти формы и сверхэластичности определяется ориентацией кристалла, способом деформации – растяжение/сжатие, и параметрами микроструктуры материала – размером и объемной долей дисперсных частиц. Обнаружено уменьшение величины эффекта памяти формы и сверхэластичности в 2 раза с ростом объемной доли дисперсных частиц от 3.6 до 16%, ослабление ориентационной зависимости эффекта памяти формы, сверхэластичности, величины $\alpha = d\sigma_{0.1}/dT$ по сравнению с закаленными кристаллами. Данные особенности проявления эффекта памяти формы сверхэластичности связаны с влиянием дисперсных частиц на процессы зарождения и роста кристаллов B19'-мартенсита, содержащих высокую плотность геометрически необходимых дефектов – составных двойников <100>{001}, и затруднением процессов раздвойникования мартенситных кристаллов под действием нагрузки.
7. Впервые в гетерофазных монокристаллах Ti-Ni экспериментально выяснены условия, при которых наблюдается уменьшение механического гистерезиса $\Delta\sigma$ в 6÷8 раз с ростом температуры испытания: достижение высокого уровня деформирующих напряжений B2-фазы за счет выделения мелких частиц Ti_3Ni_4 размером 25-30 нм и выбор ориентации кристаллов вдоль $[\bar{1}11]$, $[\bar{1}12]$, $[011]$ направлений. Снижение уровня деформирующих напряжений B2-фазы при уменьшении объемной доли и увеличение размера дисперсных частиц, выбор ориентации кристаллов вблизи $[001]$ направления приводит к ослаблению температурной зависимости $\Delta\sigma$. Зависимость механического гистерезиса $\Delta\sigma$ от температуры связана с развитием предпереходных состояний, воздействием внешних напряжений на тонкую двойниковую структуру кристаллов B19' мартенсита и влиянием локальных полей напряжений от частиц на зарождение и рост мартенситных кристаллов.
8. Экспериментально показано, что при старении под растягивающей нагрузкой $[\bar{1}11]$, $[\bar{1}12]$, $[\bar{1}22]$ монокристаллов Ti-(50.7-51)ат.%Ni растет 1 вариант частиц Ti_3Ni_4, при старении без нагрузки – 4 варианта частиц. Выделение 1 варианта частиц приводит к изменению температур мартенситных превращений, прочностных свойств B2-фазы, эффекта памяти формы и сверхэластичности по сравнению с кристаллами, содержащими 4 варианта дисперсных частиц:
   - наблюдается уменьшение механического гистерезиса $\Delta\sigma$ и более резкое его сокращение с ростом температуры испытания;
   - в высокопрочных монокристаллах (размер частиц 40 нм) обнаружено снижение температуры M_S и увеличение температурного интервала сверхэластичности $\Delta T_{СЭ}$ на 15÷25 К;
   - в низкопрочных монокристаллах (размер частиц 100÷400 нм) установлено увеличение температур мартенситных превращений, снижение в 2 раза критических напряжений мартенситного сдвига при $T=M_S$ и уменьшение величины эффекта памяти формы и сверхэластичности.

<u>Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах</u>:

1. Yu.I. Chumlyakov, E.Yu. Panchenko, V.B. Aksenov, I.V. Kireeva, M.P. Kuksa, I. Karaman, H.Sehitoglu. The shape memory effect and superelasticity in Ti-Ni single crystals with one variant of dispersed particles//Journal de Physique IV. - 2004.- V. 115.- P.21-28.
2. Ю.И. Чумляков, И.В. Киреева, И. Караман, Е.Ю. Панченко, Е.Г. Захарова, А.В. Тверсков, А.В. Овсянников, К.М. Назаров, В.А. Кириллов. Ориентационная зависимость эффектов памяти формы и сверхэластичности в монокристаллах CoNiGa, NiMnGa, FeNiCoTi, TiNi//Известия ВУЗов. Физика. – 2004.- № 9.- С. 4-20.

3. Е.Ю. Панченко, И.В. Киреева, Ю.И. Чумляков, В.Б. Аксенов, С.П. Ефименко, И. Караман, Х. Сехитоглу. Особенности термоупругих мартенситных превращений в [001]-монокристаллах никелида титана.//Доклады академии наук.– 2003. Т.388 – №1.– С.51-55.
4. Yu.I. Chumlyakov, E.Yu. Panchenko, I.V. Kireeva, D.A. Shaporov, V.B. Aksenov, H.Sehitoglu, I. Karaman, K. Gall, H. Maier. The shape memory effect and superelasticity in single crystals of titanium-nickel aged under applied stress//Journal de Physique IV.- 2003.-V. 112.- P.799-802.
5. Ю.И. Чумляков, И.В. Киреева, Е.Ю. Панченко, В.Б. Аксенов, В.А. Кириллов, А.В. Овсянников, Е.Г. Захарова, Х. Сехитоглу. Эффекты памяти формы и сверхэластичности в монокристаллах Ti-Ni и Fe-Ni-Co-Ti//Известия ВУЗов. Физика.– 2003.– № 8.- С. 62-73.
6. Ю.И. Чумляков, Е.Ю. Панченко, И.В. Киреева, С.П. Ефименко, В.Б.Аксенов, Х. Сехитоглу. Зависимость эффектов памяти формы и сверхэластичности от числа вариантов дисперсных частиц в монокристаллах никелида титана.//Доклады академии наук.– 2002.– Т.385.– № 2.- С.181-185.
7. Ю.И. Чумляков, С.П. Ефименко, И.В. Киреева, Е.Ю. Панченко, Х.Сехитоглу, К. Галл, Л. ЯЯ. Эффекты памяти формы в стареющих монокристаллах никелида титана//Доклады академии наук.– 2001.– Т. 381.– № 5.– С.610-613.
8. Е.Ю. Панченко, И.В. Киреева, Ю.И. Чумляков, А.В. Овсянников. Ориентационная зависимость эффекта памяти формы и сверхэластичности в монокристаллах Ti-51ат.%Ni//Вестник Новгородского госуниверситета.– 2003.– № 23.– С.14-19.
9. Е.Ю. Панченко, А.В. Овсянников, И.В. Киреева, Ю.И. Чумляков, В.Б. Аксенов, М.П. Кукса. Эффекты памяти формы, сверхэластичности и упругое двойникование R-мартенсита в состаренных под нагрузкой монокристаллах Ti-50.8ат.%Ni. Физическая мезомеханика. – 2004 – № 7. Спец. Выпуск, Ч.1.– С.237-240
10. Е.Ю. Панченко, В.Б. Аксенов, А.В. Овсянников, И.В. Киреева, Ю.И. Чумляков. Влияние старения под нагрузкой на эффекты памяти формы и сверхэластичности <111> кристаллов никелида титана//Материалы международной конференции «Современные проблемы физики и высокие технологии», посвященной 125-летию ТГУ, 75-летию СФТИ и 50-летию РФФ ТГУ, 29 сентября - 4 октября 2003г., Томск, Россия, с. 27-28.
11. Е.Ю. Панченко, И.В. Киреева, В.Б. Аксенов, Д.А. Шапоров, Ю.И. Чумляков. Зависимость эффектов памяти формы и сверхэластичности от числа вариантов дисперсных частиц Ti_3Ni_4 в монокристаллах никелида титана//Сплавы с эффектом памяти формы и другие перспективные материалы: Труды XXXVIII Международного семинара “Актуальные проблемы прочности” в 2 частях (24-27 сентября2001 г., г. Санкт-Петербург), Санкт-Петербург, 2001, с.141-146.

Список используемой литературы:

1. Hornbogen E. The effect of variables on martensitic transformation temperatures//Acta metall. 1985.– V.33. – № 4. – P. 595-601.
2. Паскаль Ю.И., Монасевич Л.А. Феноменологические характеристики мартенситного гистерезиса //Известия Вуз. Физика.– 1978.– №11.– С.98-103.
3. Bataillard L., Bidaux J.-E., Gotthardt R. Interaction between microstructure and multiple-step transformation in binary NiTi alloys using in-situ transmission electron microscopy observations// Philosophical Magazine A. –1998.–V. 78.– No. 2. – P.327-344.
4. Olson G.B., Cohen M. Thermoelastic behavior in martensitic transformation //Scripta Metall.– 1975.– V.9.– P.1247-1254.
5. Madangopal K., Singh J. A novel B19’ martensite in nickel titanium shape memory alloys//Acta Mater.– 2000.–V.48.– P.1325-1344.
6. A.M. Glezer, E.N. Blinova, V.A. Pozdnyakov, A.V. Shelyakov. Martensite transformation in nanoparticles and nanomaterials//Journal of Nanoparticle Reseach. – 2003. – No.5. – P. 551-560.