

УДК 669.295'234'24:536.424.1

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ НАВЕДЕНИЯ ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СВОЙСТВ СПЛАВА $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ С ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

©2023 г. Н.Н. Попов, Д.В. Пресняков, Е.Н. Гришин, Т.И. Сысоева,
С.В. Глухарева, И.С. Рыжов, А.А. Костылева

ФГУП Российский Федеральный Ядерный Центр — Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики (ФГУП РФЯЦ-ВНИИЭФ), Саров Нижегородской обл.
E-mail: NNPopov@vniief.ru

Поступила в редакцию 30 июня 2022 г.

После доработки 12 октября 2022 г. принята к публикации 19 октября 2022 г.

Проведены комплексные исследования свойств сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ с высокотемпературным эффектом памяти формы на образцах, изготовленных из полосы толщиной 2,34 мм после высокотемпературного отжига в вакууме (850 °С, 1 ч). Получены сведения об элементном, фазовом составе и состоянии структуры. Приведены результаты исследований температур фазовых превращений, механических и термомеханических характеристик сплава. По результатам исследования локального фазового состава образцов сплава установлено, что основная матрица образцов образована твердым раствором элементов сплава (Ti, Ni, Hf). При анализе дифрактограмм установлено, что основной фазой образцов является никелид титана в низкотемпературном мартенситном состоянии TiNi (B19') с моноклинно-искаженной орторомбической кристаллической решеткой. Установлено, что наилучшие средние значения характеристик памяти формы ($\varepsilon_{\text{ЭПФ}} = 4,4\%$ и $\eta_{\text{ЭПФ}} = 53\%$) получены для образцов сплава при предварительно наведенной общей деформации $\varepsilon_0 = 11\%$ в интервале температур t_d от -5 до 23 °С и скорости деформации $\dot{\varepsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. При этом средние значения температур начала и окончания основного формовосстановления составляют: $A_s \text{ ЭПФ} = 133$, $A_f \text{ ЭПФ} = 149$ °С. Эти значения термомеханических характеристик приемлемы для сплава, выбранного для создания устройств безопасности, например, толкающего типа.

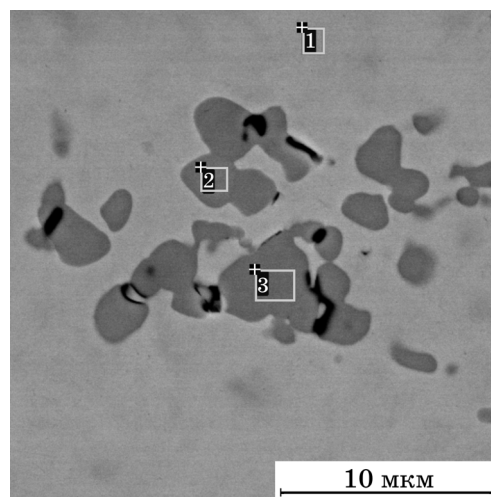
Ключевые слова: условия наведения деформации; сплав $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$; высокотемпературный эффект памяти формы; полоса; элементный и фазовый анализы; металлографические исследования; дифференциальный термический анализ; механические характеристики; термомеханические характеристики.

Ранее мы исследовали сплав $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}$ с высокотемпературным эффектом памяти формы (ЭПФ) с целью использования его для изготовления термочувствительных элементов устройств безопасности, предназначенных для объектов атомной энергетики. При этом получены следующие средние значения характеристик памяти формы: $\varepsilon_{\text{ЭПФ}} = 4,3\%$ и $\eta_{\text{ЭПФ}} = 0,57\%$ и температур начала и окончания основного формовосстановления: $A_s \text{ ЭПФ} = 418$ °С, $A_f \text{ ЭПФ} = 435$ °С [1]. Эти значения термомеханических характеристик (ТМХ) приемлемы для сплава, выбранного для создания одного из устройств безопасности, например перерезающего типа, в котором термочувствительные элементы будут

иметь тарельчатую форму. Однако возможны случаи, когда необходимы сплавы с ЭПФ с более низкими температурами формовосстановления. Поэтому на основе анализа литературных данных в качестве кандидата для применения в устройствах безопасности объектов атомной энергетики, которые должны срабатывать при температурах 120 — 150 °С, нами выбран сплав состава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ (ат. %). В литературе имеются немногочисленные сведения [2—15] о свойствах сплавов системы Ni-Ti-Hf. В цитируемых источниках в основном приведены результаты исследований микроструктуры, фазового состава, температур мартенситных превращений; имеется некоторая инфор-

мации и о механических свойствах. Однако не было обнаружено результатов исследований термомеханических (функциональных) свойств при проявлении высокотемпературного ЭПФ во время нагрева, в частности температур начала и окончания формовосстановления, величины ЭПФ, степени восстановления формы. В данной работе приводятся результаты исследования элементного, локального фазового анализа, рентгеноструктурного микроанализа состава сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ (ат. %), результаты металлографических исследований микроструктуры и микротвердости, температуры мартенситных превращений (МП), определенные методом дифференциально-термического анализа (ДТА), сведения о механических характеристиках и ТМХ указанного сплава.

Материалы и методика эксперимента. Исследования проводили на сплаве с расчетным шихтовым составом $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ (ат. %), поставленном в виде полосы толщиной 2,34 мм, маркированной изготовителем как Э-19 (фиг. 1). Технология изготовления сплава описана в работе [16]. Исследование элементного и локального фазового составов проводили на сканирующем автоэмиссионном электронном микроскопе MIRA LMU методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа (ЭРМА). Рентгеноструктурные исследования (фазовый анализ, параметры кристаллической решетки) выполнены на рентгеновском дифрактометре в излучении медного анода при напряжении на трубке 40 кВ, силе тока трубки 40 мА. Микроструктуру изучали на оптическом микроскопе Carl Zeiss “Axiovert 200MAT”. Измерения микротвердости по Виккерсу проводили на микротвердометре ПМТ-3. Для измерения температур МП сплава использовали термоанализатор SETARAM (Франция) в режиме дифференциально-термического анализа (ДТА) на образцах в виде параллелепипеда с размерами 2,5×2,5×5,0 мм. Исследуемый образец сплава сначала нагревали со скоростью 20 °С/мин от температуры окружающей среды (20—25 °С) до 300 °С, а затем охлаждали со скоростью 10 °С/мин от 300 °С до температуры 70—80 °С. По полученным термограммам мартенситно-аустенитных фазовых превращений в сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{47,5}\text{Hf}_{2,5}$ (ат. %) определяли температуру начала (A_s) и окончания (A_f) МП, протекающего в сплаве при нагревании. Анало-



Фиг. 1. Участки 1—3 микроанализа образцов сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ (полоса Э-19) после отжига в вакууме (850 °С, 1 ч)

гичным образом находили температуры начала (M_s) и окончания (M_f) прямого МП, протекающего в сплаве при охлаждении [17].

Механические свойства сплава исследовали на образцах цилиндрической формы с резьбовыми головками М2 общей длиной 13 мм, длиной и диаметром рабочей части 6 и 1 мм соответственно. Испытания на растяжение образцов сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ проводили на испытательной машине UTS-100K при температурах t_d от 0 до –5 °С, 23 °С и в интервале от 150 до 160 °С со скоростью деформации $\dot{\epsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (по три образца при каждой температуре). В результате получали диаграммы растяжения в координатах напряжение σ —деформация ϵ . По данным диаграммам определяли фазовый предел текучести σ_f , условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, обусловленный дислокационным пластическим течением, предел прочности σ_b , максимальную деформацию образца перед разрывом (под нагрузкой) $\sigma_0^{\max}$, соответствующую напряжению предела прочности. Относительное удлинение $\delta_{\text{ост}}$ определяли при комнатной температуре.

Наведение деформации для определения ТМХ осуществляли на этой же машине с помощью специально разработанного нами приспособления. В образцах сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ деформацию растяжением навели при разных температурах t_d , величинах общей навводимой деформации ϵ_0 и скоростях деформации $\dot{\epsilon}$. При исследовании влияния указанных факторов на ТМХ изменяли только один из трех параметров. По диаграммам наведения деформации в координатах σ — ϵ опре-

Таблица 1

Среднее значение концентрации элементов на поверхности образцов сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ (полоса Э-19) после отжига в вакууме (числитель) и соответствующий $K_{\text{вар}}$ (знаменатель)

Концентрация элемента					
мас. %			ат. %		
Ti	Ni	Hf	Ti	Ni	Hf
40,7 0,2%	51,1 0,4%	8,2 2%	48,2 0,2%	49,2 0,3%	2,6 2%

деляли величину наведенной растяжением деформации ε_p (остаточная деформация после разгрузки). Затем исследуемые образцы при температуре 23 °С поочередно устанавливали в термокамеру разработанного нами стенда Р1288 для определения ТМХ и проводили нагрев образцов максимально до температуры 190 °С со средней скоростью 4 °С/мин. При нагреве образцы укорачивались, т.е. проявлялся ЭПФ. В ходе проведения экспериментов с помощью цифровой растровой системы линейных измерений (модель 19801-3) изменение длины образца регистрировалось при его нагреве через каждые 2 °С. Регистрация температуры осуществлялась по данным хромель-копелевой термопары.

Нагрев образцов проводили с использованием вертикальной раздвижной трубчатой печи VST 12/200. Исследование ТМХ при проявлении ЭПФ выполняли с помощью разработанного нами стенда. Более подробно методики исследований описаны в работе [18].

Образцы исследовали после термической обработки по режиму: отжиг в вакууме при 850 °С в течение 1 ч, охлаждение с печью. Отжиг проводили в шахтной вакуумной печи СШВ 1.2,5/25И1.

Статистическую обработку значений полученных характеристик осуществляли на персональном компьютере с помощью универсального программного статистического пакета STADIA и ряда критериев, приведенных в работах [19—21].

Результаты эксперимента и их обсуждение. Определение элементного и локального фазового составов сплава методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа. Распределение элементов в плоскости сечения образцов исследуемого сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ характеризуют электронные изображения, снятые в режиме регистрации обратноотраженных электронов

(атомного контраста). Средние значения концентраций элементов в образцах сплава после отжига в вакууме определяли по результатам 24 измерений; площадь участка каждого измерения 200×200 мкм. В табл. 1 приведены параметры статистической обработки: средние значения концентраций элементов в образцах исследуемого сплава и коэффициенты вариации ($K_{\text{вар}}$, %) этого показателя.

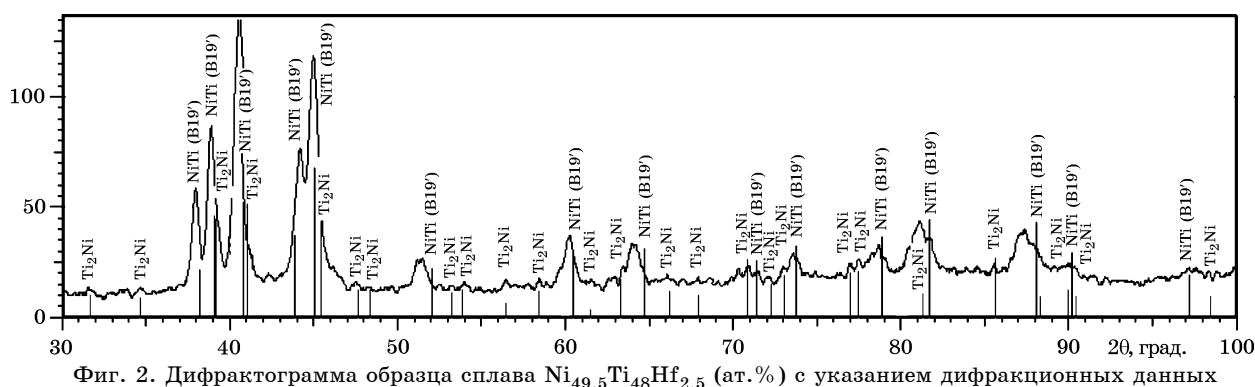
Видно, что для концентраций всех элементов в полосе сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ после отжига в вакууме разброс значений незначителен ($K_{\text{вар}} \leq 2\%$). Небольшие значения среднеквадратического отклонения (СКО = 0,06—0,19 ат.%, мас.%, в табл. 1 не приведены) могут находиться внутри диапазона значений погрешности метода электронно-зондового микроанализа. Малые значения СКО и соответственно $K_{\text{вар}}$ дают основание предположить, что элементы равномерно распределены по исследованной поверхности образца сплава. На зарегистрированных электронных изображениях микроструктуры выделяли участки 1—3 (см. фиг. 1), в которых измеряли элементный состав для определения фазовых составляющих в образцах сплава; результаты измерений представлены в табл. 2.

По результатам исследования локального фазового состава образцов сплава установлено, что основная матрица образцов образована твердым раствором элементов Ti, Ni, Hf

Таблица 2

Результаты измерения элементного состава, определения фазовых структур в образцах сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ после отжига в вакууме (850 °С, 1 ч)

Участок измерения (см. фиг. 1)	Элементный состав, мас. %				Формула включений	Вероятные фазы
	O	Ti	Ni	Hf		
1	—	40,4	51,0	8,6	$\text{Ti}_{47,9}\text{Ni}_{49,4}\text{Hf}_{2,7}$	Твердый раствор Ti, Ni и Hf
2	1,8	55,3	35,1	7,8	$\text{O}_{5,9}\text{Ti}_{60,5}\text{Ni}_{31,3}\text{Hf}_{2,3}$	То же
3	1,6	55,5	35,6	7,3	$\text{O}_{5,1}\text{Ti}_{60,9}\text{Ni}_{31,8}\text{Hf}_{2,2}$	» »



Фиг. 2. Дифрактограмма образца сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ (ат. %) с указанием дифракционных данных

(участок 1). В структуре сплава расположены включения на основе элементов O, Ti, Ni, Hf, (участки 2, 3).

Рентгеноструктурное и металлографическое исследование сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$. На фиг. 2 представлена типичная дифрактограмма образцов сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ (ат. %) после отжига в вакууме (850°C , 1 ч). Ее анализ показал, что основной фазой образцов является никелид титана в низкотемпературном мартенситном состоянии TiNi (B19') с моноклинно-искаженной орторомбической кристаллической решеткой. Другой фазой, присутствующей в образцах сплава, является Ti_2Ni с гранецентрированной кубической решеткой.

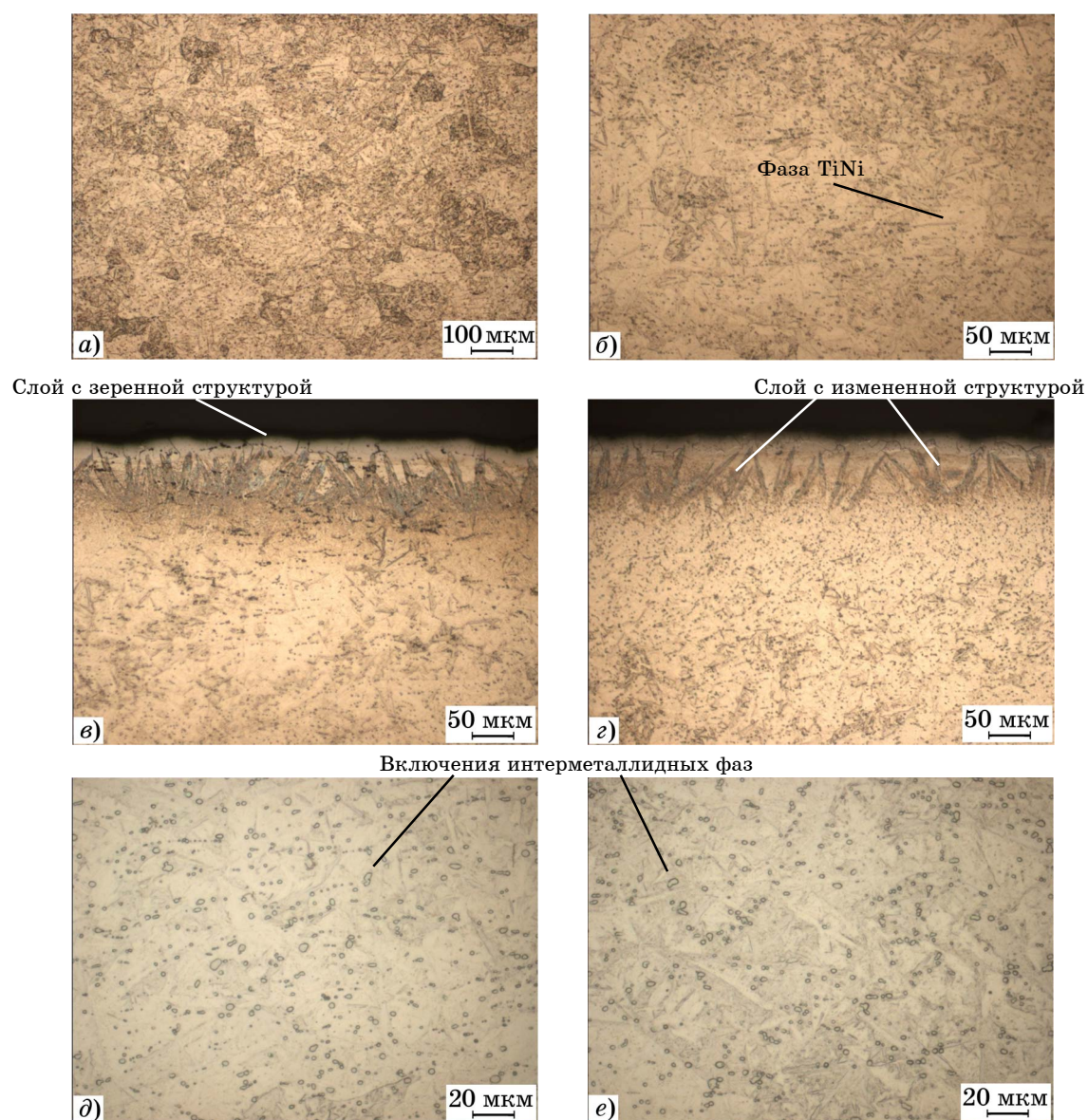
Анализ экспериментальных значений угловых положений отражений $2\theta_{\text{эксп}}$ фазы TiNi (B19') выявил, что большинство отражений сдвинуты относительно своих стандартных значений $2\theta_{\text{табл}}$, взятых из библиотеки стандартных баз данных [22], влево на величину $>0,2^\circ$, что превышает допустимое отклонение для чистой фазы. При этом замечено, что на дифрактограммах образцов отсутствуют отражения от гафния (Hf), присутствующего в составе сплава.

Поэтому сделан вывод, что гафний входит в состав фазы TiNi (B19'), образуя с ней твердый раствор и приводя к сдвигу отражения со своих стандартных угловых позиций. Кроме смещения угловых положений выявлено, что отражения фаз имеют низкую интенсивность, большую полуширину и нечетко выражены, что указывает на то, что их кристаллическая решетка несовершенна и в ней присутствуют микронапряжения и дефекты упаковки [23].

На фиг. 3 приведены фотографии типичной микроструктуры при разных увеличениях участков (край и середина) образцов спла-

ва $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ (ат. %). Микроструктуру изучали после химического травления образцов. В результате установлено, что основными структурными составляющими изученного образца являются зерна фазы на основе TiNi , содержащей гафний, и включения интерметаллидной фазы типа $(\text{Ti}, \text{Hf})_2\text{Ni}$, содержащей кислород. По всей площади шлифов зерна фазы TiNi имеют мартенситоподобное строение. Однако четко выявить границы зерен фазы на основе TiNi не удалось, поэтому определить их размер не представляется возможным. Вдоль поверхности образца наблюдается светлый слой с зеренной структурой средней толщиной ~ 22 мкм. Под ним виден переходной слой толщиной от 62 до 89 мкм с измененной структурой, имеющей игольчатое строение. Значение микротвердости в середине шлифа по Виккерсу составляет 2480 МПа. При этом по результатам 16 измерений коэффициент вариации $K_{\text{вар}} = 5\%$. Таким образом, результаты локального фазового и рентгеноструктурного анализов, а также металлографические исследования не противоречат и дополняют один другой.

Определение температур фазовых превращений сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ методом дифференциального термического анализа. Значения температур МП A_s , A_f , M_s , M_f в образцах сплава, интервала $|A_s - A_f|$, а также результаты их статистической обработки с учетом инструментальной погрешности ($\pm 0,5^\circ\text{C}$) представлены в табл. 3. Анализ статистических данных в табл. 3 показывает, что для температур A_s , A_f , M_s и интервала $|A_s - A_f|$ наблюдается маленький или небольшой разброс значений коэффициента вариации ($0,6\% \leq K_{\text{вар}} \leq 13\%$). Как видно из полученных экспериментальных результатов (фиг. 4 и табл. 3), обратное мартенситно-аус-

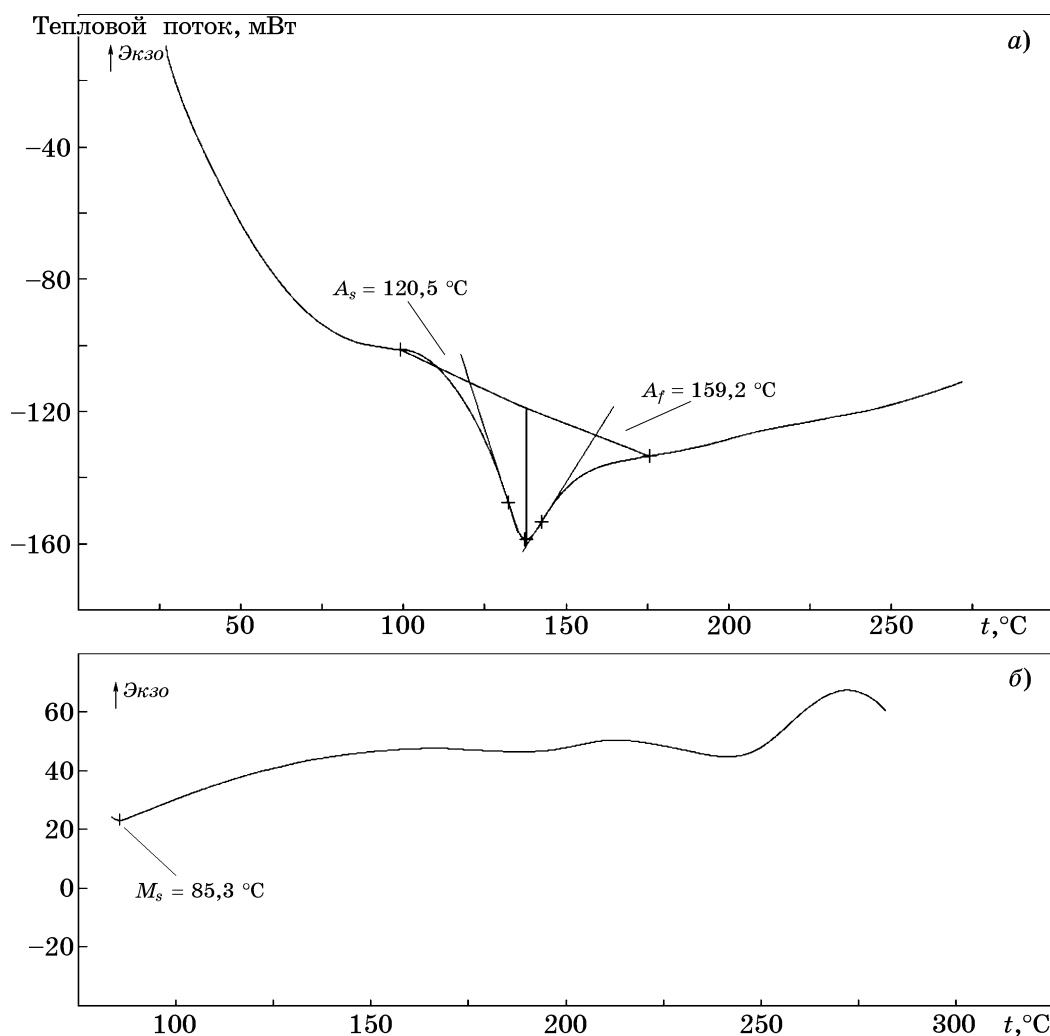


Фиг. 3. Микроструктура образца сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ (ат.%) при разных увеличениях: а — $\times 100$; б—г — $\times 200$; д, е — $\times 500$

Таблица 3

Значения температур мартенситно-аустенитных превращений в образцах сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$, определенные методом ДТА

Номер образца	Масса образца, мг	Обратное мартенситно-аустенитное превращение (при нагревании сплава)			Прямое аустенитно-мартенситное превращение (при охлаждении сплава)	
		$A_s, ^\circ\text{C}$	$A_f, ^\circ\text{C}$	$ A_s - A_f , ^\circ\text{C}$	$M_s, ^\circ\text{C}$	$M_f, ^\circ\text{C}$
1	159,755	120,5	159,2	38,7	85,3	Не обнаружено
2	149,835	123,0	155,2	32,2	86,0	» »
Среднее значение		122,0	157,0	35,5	85,5	—
$K_{\text{вар}}, \%$		1	2	13	0,6	—

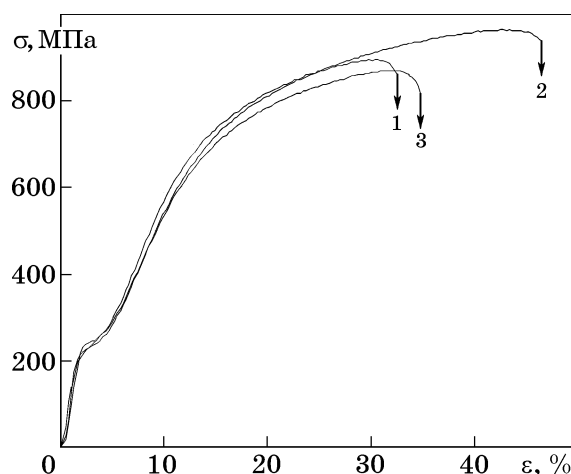


Фиг. 4. Термограммы мартенситно-аустенитных фазовых превращений в образце сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ (ат. %): а — обратное мартенситно-аустенитное превращение (при нагревании); б — прямое аустенитно-мартенситное превращение (при охлаждении)

тенинное превращение протекает в сплаве в достаточно широком интервале температур.

Влияние температуры испытания и скорости деформации на механические характеристики сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$. Типичные диаграммы растяжения образцов сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ (полоса Э-19), полученные при температуре t в интервале от 0 до -5 °C, приведены на фиг. 5. Рассчитанные параметры статистической обработки (средние значения, $K_{\text{вар}}$ основных механических характеристик) при разных температурах испытаний на растяжение ($\dot{\epsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$) представлены в табл. 4.

Поскольку для всех основных механических характеристик ($\sigma_{\text{ф}}$, $\sigma_{0,2}$, $\sigma_{\text{в}}$, $\epsilon_{\text{о}}^{\text{max}}$, $\delta_{\text{ост}}$) не выявлена корреляционная зависимость [19] и в результате проверки на однородность по критериям Фишера и Стьюдента [19—21] у всех пар выборок, соответствующих разным



Фиг. 5. Диаграммы растяжения образцов 1—3 сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$, полученные по результатам испытаний на машине UTS-100K со скоростью деформации $\dot{\epsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при температуре t в интервале от 0 до -5 °C

Таблица 4

Значения механических характеристик, полученные при испытаниях образцов сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ при разных температурах t со скоростью деформации $\dot{\varepsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$

$t, ^\circ\text{C}$	Параметры статистической обработки	$\sigma_{\text{ф}}$	$\sigma_{0,2}$	$\sigma_{\text{в}}$	$\varepsilon_{\text{о}}^{\text{max}}$	$\delta_{\text{ост}}$
		МПа			%	
От 0 до –5	Среднее значение	215	580	910	35,5	25
	$K_{\text{вар}}, \%$	7	4	5	19	24
	Объем выборки n	3	3	3	3	3
23	Среднее значение	245	600	940	39,0	26
	$K_{\text{вар}}, \%$	7	4	6	10	13
	Объем выборки n	3	3	3	3	3
150—160	Среднее значение	230*	500	860	41,5	28
	$K_{\text{вар}}, \%$	—	24	15	12	9
	Объем выборки n	1	3	3	3	3

* $\sigma_{\text{ф}} = 230 \text{ МПа}$ — единичное значение для $t = 150\text{—}160 ^\circ\text{C}$.

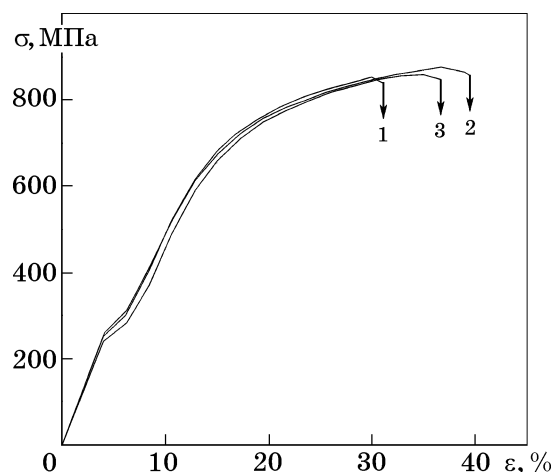
температурам испытания, не выявлено статистически значимого различия средних значений и дисперсий (кроме $\sigma_{0,2}$: при однородности средних значений для всех пар выборок, у двух пар дисперсии неоднородны, поэтому для него рассчитано новое среднее значение $\sigma_{0,2} = 560 \text{ МПа}$), в диапазоне температур испытания от -5 до $160 ^\circ\text{C}$ значения каждого из параметров $\sigma_{\text{ф}}$, $\sigma_{0,2}$, $\sigma_{\text{в}}$, $\varepsilon_{\text{о}}^{\text{max}}$, $\delta_{\text{ост}}$ объединили в одну выборку с новыми рассчитанными параметрами статистической обработки: средним значением и $K_{\text{вар}}$ (табл. 5). Из табл. 5 видно, что для всех основных механических характеристик наблюдается небольшой разброс значений ($9\% \leq K_{\text{вар}} \leq 15\%$). Это свидетельствует о стабильности характеристик механических свойств данного сплава в указанном диапазоне температур испытания.

Таблица 5

Объединенная выборка значений механических характеристик, полученных при испытаниях образцов сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ при температурах t от -5 до $160 ^\circ\text{C}$ со скоростью деформации $\dot{\varepsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$

Параметры статистической обработки	$\sigma_{\text{ф}}$	$\sigma_{0,2}$	$\sigma_{\text{в}}$	$\varepsilon_{\text{о}}^{\text{max}}$	$\delta_{\text{ост}}$
	МПа			%	
Среднее значение	230	560	910	39,0	26
$K_{\text{вар}}, \%$	10	—	9	14	15
Объем выборки n	6	9	9	9	9

На машине UTS-100K проводили также испытания на растяжение образцов сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ при разных скоростях деформации $\dot{\varepsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3}$; $\dot{\varepsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-2}$ и $\dot{\varepsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ при температуре $t = 23 ^\circ\text{C}$ (по три образца для каждой скорости деформации $\dot{\varepsilon}$). Типичные диаграммы растяжения, полученные для скорости $\dot{\varepsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$, приведены на фиг. 6. Параметры статистической обработки значений основных механических характеристик образцов сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ в экспериментах с разными скоростями деформации $\dot{\varepsilon}$ при



Фиг. 6. Диаграммы растяжения образцов 1—3 сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$, полученные по результатам испытаний на машине UTS-100K при температуре $t = 23 ^\circ\text{C}$ со скоростью деформации $\dot{\varepsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$

Таблица 6

**Значения механических характеристик, полученные при
испытаниях образцов сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ с разными
скоростями деформации при температуре $t = 23\text{ }^\circ\text{C}$**

$\dot{\varepsilon}$, c^{-1}	Параметры статистической обработки	$\sigma_{\text{ф}}$	$\sigma_{0,2}$	$\sigma_{\text{в}}$	$\varepsilon_{\text{о}}^{\text{max}}$	$\delta_{\text{ост}}$
		МПа			%	
$\sim 2,8 \cdot 10^{-3}$	Среднее значение	245	600	940	39	26
	$K_{\text{вар}}$, %	7	4	6	10	13
$\sim 2,8 \cdot 10^{-2}$	Среднее значение	260	630	960	40	27
	$K_{\text{вар}}$, %	13	5	8	7	6
$\sim 2,8 \cdot 10^{-1}$	Среднее значение	250	580	860	34	23
	$K_{\text{вар}}$, %	5	2	1	10	11

$t = 23\text{ }^\circ\text{C}$ представлены в табл. 6, из которой следует, что наибольшие средние значения $\sigma_{0,2} = 600$ и 630 МПа, $\sigma_{\text{в}} = 940$ и 960 МПа, $\varepsilon_{\text{о}}^{\text{max}} = 39$ и 40% , $\delta_{\text{ост}} = 26$ и 27% получены при скоростях деформации $\dot{\varepsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3}$ и $2,8 \cdot 10^{-2}\text{ c}^{-1}$ соответственно, а наименьшие — при наибольшей скорости деформации $\dot{\varepsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-1}\text{ c}^{-1}$. Следует отметить, что по результатам корреляционного анализа и проверки на однородность средних значений и дисперсий выборок [19—21], соответствующих разным $\dot{\varepsilon}$, статистически значимого влияния $\dot{\varepsilon}$ на каждую из характеристик $\sigma_{\text{ф}}$, $\sigma_{0,2}$, $\delta_{\text{ост}}$ не выявлено. Поэтому в диапазоне скоростей деформации $\dot{\varepsilon}$ от $2,8 \cdot 10^{-3}$ до $2,8 \cdot 10^{-1}\text{ c}^{-1}$ значения каждого из параметров $\sigma_{\text{ф}}$, $\sigma_{0,2}$, $\delta_{\text{ост}}$ объединили в одну выборку объемом $n = 9$ с новыми рассчитанными параметрами статистической обработки: средним значением и $K_{\text{вар}}$ (табл. 7). Из приведенной в табл. 7 выборки видно, что для этих механических характеристик также наблюдается небольшой разброс значений ($5\% \leq K_{\text{вар}} \leq 12\%$). Для механических характеристик $\sigma_{\text{в}}$ и $\varepsilon_{\text{о}}^{\text{max}}$

выявлена несогласованность результатов корреляционного анализа и проверки на однородность: с одной стороны отмечается линейная корреляционная зависимость от $\dot{\varepsilon}$, а с другой — не выявлено статистически значимого различия средних значений выборок для соответствующих $\dot{\varepsilon}$. Поэтому в данном случае сделать однозначный вывод о влиянии скорости деформации $\dot{\varepsilon}$ на параметры $\sigma_{\text{в}}$ и $\varepsilon_{\text{о}}^{\text{max}}$ нельзя.

Подводя итог, отметим, что в диапазоне указанных температур и скоростей деформаций характеристики прочности $\sigma_{0,2}$ и $\sigma_{\text{в}}$ находятся в интервале $580—630$ и $860—960$ МПа соответственно, а характеристика пластичности $\delta_{\text{ост}}$ — в интервале $23—27\%$. Это достаточно высокие значения и поэтому можно сделать вывод, что по механическим характеристикам исследованный сплав пригоден для использования в устройствах безопасности, предназначенных для объектов атомной энергетики. Отметим, что вышеуказанные результаты для исследованного сплава в литературе нами не обнаружены. По-видимому, они получены впервые.

Влияние температуры, величины и скорости наведения деформации на термомеханические характеристики сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$. По результатам исследований построены диаграммы формовосстановления образцов сплава при нагреве (проявление ЭПФ). По полученным диаграммам формовосстановления образцов определяли характеристические температуры $A_{\text{сЭПФ}}^{\text{H}}$, $A_{\text{fЭПФ}}^{\text{K}}$ соответственно на начальной и конечной стадиях всего этапа формовосстановления при проявлении ЭПФ (характеризуют весь диапазон формо-

Таблица 7

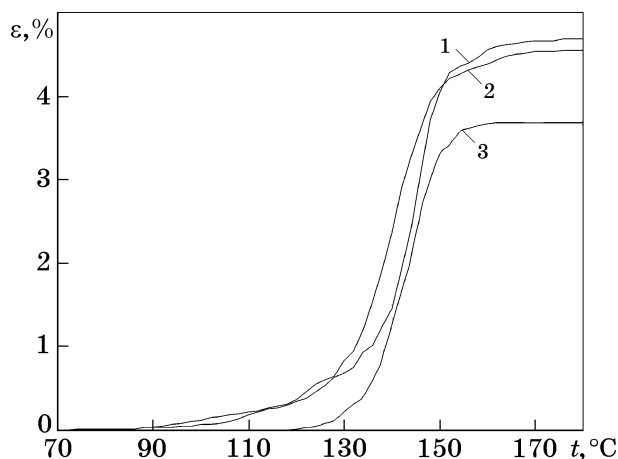
**Объединенная выборка значений механических
характеристик, полученных при испытаниях
образцов сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ со скоростями
деформации $\dot{\varepsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3}$, $2,8 \cdot 10^{-2}$ и $2,8 \cdot 10^{-1}\text{ c}^{-1}$ при
температуре $t = 23\text{ }^\circ\text{C}$**

Параметры статистической обработки	$\sigma_{\text{ф}}$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\delta_{\text{ост}}$, %
Среднее значение	250	600	25
$K_{\text{вар}}$, %	9	5	12
Объем выборки n	9	9	9

восстановления). Методом касательных определяли характеристические температуры $A_{s\text{ЭПФ}}$, $A_{f\text{ЭПФ}}$ (характеризуют основное формовосстановление внутри диапазона температур $A_{s\text{ЭПФ}}^H$, $A_{f\text{ЭПФ}}^K$). Затем рассчитывали температурные интервалы $|A_{s\text{ЭПФ}}^H - A_{f\text{ЭПФ}}^K|$, $|A_{s\text{ЭПФ}} - A_{f\text{ЭПФ}}|$. По диаграммам также определяли величину термически обратимой деформации $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$ при проявлении ЭПФ и степень восстановления формы $\eta_{\text{ЭПФ}}$.

Исследование влияния температуры наведения деформации на ТМХ проводили при температурах t_d в интервале от 0 до -5°C , при 23°C и в интервале $150\text{--}160^\circ\text{C}$ (по три образца при каждой температуре деформации t_d) со скоростью деформации $\dot{\varepsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ при одинаковой общей наводимой деформации $\varepsilon_0 = 11\%$.

На фиг. 7 приведена типичная диаграмма формовосстановления, полученная после предварительно наведенной деформации растяжением при температуре $t_d = 23^\circ\text{C}$ ($\dot{\varepsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$, $\varepsilon_0 = 11\%$). Отмечено отсутствие ЭПФ при нагреве образцов, в которых наводили деформацию при температурах $t_d = 150\text{--}160^\circ\text{C}$. Эффект сверхупругости при этом также не был обнаружен. Следует отметить, что для каждой ТМХ (ε_p , $A_{s\text{ЭПФ}}^H$, $A_{s\text{ЭПФ}}$, $A_{f\text{ЭПФ}}$, $A_{f\text{ЭПФ}}^K$, $|A_{s\text{ЭПФ}}^H - A_{f\text{ЭПФ}}^K|$, $|A_{s\text{ЭПФ}} - A_{f\text{ЭПФ}}|$, $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$, $\eta_{\text{ЭПФ}}$) результаты корреляционного анализа (т.е. общей тенденции отсутствия статистически значимого влияния температуры наведения деформации t_d на эти характеристики) полностью согласуются с результатами проверки на однородность выборок соответствующего параметра по критериям Фишера и Стьюдента. Поэтому в диапазоне температур наведения деформации t_d от -5 до 23°C значения каждого из этих параметров объединили в одну выборку объемом $n = 6$ с новыми рассчитанными параметрами статистической обработки: средним значением и $K_{\text{вар}}$ (табл. 8). Из табл. 8 следует, что для большинства ТМХ наблюдается небольшой разброс значений ($2\% \leq K_{\text{вар}} \leq 11\%$). Кроме того, необходимо отметить следующее. Изначально предполагалось, что температуры проявления ЭПФ данного сплава будут находиться в диапазоне $150\text{--}200^\circ\text{C}$ или даже выше, поэтому пробные эксперименты по влиянию температуры наведения деформации на ТМХ сплава начали с $t_d = 150\text{--}160^\circ\text{C}$. Однако ЭПФ в сплаве после наведения деформации при такой температуре не наблюдалось. Это



Фиг. 7. Диаграммы формовосстановления образцов 1—3 сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ при проявлении ЭПФ после предварительно наведенной деформации растяжением при температуре $t_d = 23^\circ\text{C}$ ($\dot{\varepsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$, $\varepsilon_0 = 11\%$)

Таблица 8

Объединенная выборка значений ТМХ, полученных при испытаниях образцов сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ после предварительно наведенной деформации растяжением ($\dot{\varepsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$, $\varepsilon_0 = 11\%$) в диапазоне температур t наведения деформации от -5 до 23°C

ТМХ	Параметры статистической обработки		
	среднее значение	$K_{\text{вар}}$, %	объем выборки n
ε_p , %	8,2	2	6
$A_{s\text{ЭПФ}}^H$, $^\circ\text{C}$	87	25	6
$A_{s\text{ЭПФ}}$, $^\circ\text{C}$	133	2	6
$A_{f\text{ЭПФ}}$, $^\circ\text{C}$	149	2	6
$A_{f\text{ЭПФ}}^K$, $^\circ\text{C}$	172	5	6
$ A_{s\text{ЭПФ}}^H - A_{f\text{ЭПФ}}^K $, $^\circ\text{C}$	85	33	6
$ A_{s\text{ЭПФ}} - A_{f\text{ЭПФ}} $, $^\circ\text{C}$	16	23	6
$\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$, %	4,4	10	6
$\eta_{\text{ЭПФ}}$, %	53	11	6

может означать, что сплав при данной температуре уже находится в аустенитном состоянии, что затем подтвердилось результатами определения температур мартенситно-аустенитных превращений методом ДТА (см. табл. 3). Поэтому дальнейшие эксперименты на оставшихся образцах проводили при температурах t_d в интервале от 0 до -5°C и при 23°C .

**Термомеханические характеристики образцов сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$
при проявлении ЭПФ после предварительно наведенной деформации растяжением ($t_d = 23^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$)
при разных значениях общей наводимой деформации ϵ_0**

Параметры статистической обработки	Термомеханические характеристики								
	ϵ_p , %	$A_{s\text{ЭПФ}}^H$, $^\circ\text{C}$	$A_{s\text{ЭПФ}}$, $^\circ\text{C}$	$A_{f\text{ЭПФ}}$, $^\circ\text{C}$	$A_{f\text{ЭПФ}}^K$, $^\circ\text{C}$	Интервал $ A_{s\text{ЭПФ}}^H - A_{f\text{ЭПФ}}^K $, $^\circ\text{C}$	Интервал $ A_{s\text{ЭПФ}} - A_{f\text{ЭПФ}} $, $^\circ\text{C}$	$\epsilon_{\text{ЭПФ}}$, %	$\eta_{\text{ЭПФ}}$, %
$\epsilon_0 = 7\%$									
Среднее значение	5,0	116	124	136	145	28	12	2,3	46
$K_{\text{вар}}$, %	1	1	0,5	2	3	15	22	0,4	1
$\epsilon_0 = 11\%$									
Среднее значение	8,1	90	133	151	171	82	18	4,3	53
$K_{\text{вар}}$, %	2	28	3	0,7	5	41	17	13	14
$\epsilon_0 = 15\%$									
Среднее значение	11,2	114	135	154	173	59	19	4,0	36
$K_{\text{вар}}$, %	0,9	1	2	1	1	6	21	7	6

Исследование влияния величины наведения деформации на ТМХ проводили при $\epsilon_0 = 7$; 11 и 15% (по три образца для каждого значения ϵ_0) при температуре $t_d = 23^\circ\text{C}$ и скорости деформации $\dot{\epsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$. В табл. 9 приведены параметры статистической обработки значений основных ТМХ образцов сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$, полученных в результате проведенных экспериментов при разных величинах общей наводимой деформации ϵ_0 . Из табл. 9 видно, что наиболее высокие средние значения температуры начала формовостановления при проявлении ЭПФ $A_{s\text{ЭПФ}}^H = 116$ и 114°C получены при значениях величины общей наводимой деформации $\epsilon_0 = 7$ и 15% с минимальным средним значением величины термически обратимой деформации $\epsilon_{\text{ЭПФ}} = 2,3\%$ (при этом среднее значение степени восстановления формы $\eta_{\text{ЭПФ}} = 46\%$) и достаточно высокой $\epsilon_{\text{ЭПФ}} = 4,0\%$ (при этом значение $\eta_{\text{ЭПФ}} = 36\%$ минимально) соответственно. При $\epsilon_0 = 11\%$ для минимального среднего значения $A_{s\text{ЭПФ}}^H = 90^\circ\text{C}$ получены максимальные средние значения $\epsilon_{\text{ЭПФ}} = 4,3\%$ и $\eta_{\text{ЭПФ}} = 53\%$.

Для большинства ТМХ (кроме $A_{s\text{ЭПФ}}^H$ и интервала $|A_{s\text{ЭПФ}} - A_{f\text{ЭПФ}}|$) по результатам корреляционного анализа наблюдается статистически значимое влияние величины общей наводимой деформации на эти параметры, что согласуется с результатами провер-

ки на однородность средних значений и дисперсий каждой пары выборок ϵ_0 по критериям математической статистики [19—21].

Для двух других параметров наблюдается либо отсутствие статистически значимого влияния величины общей наводимой деформации (на параметр $A_{s\text{ЭПФ}}^H$), либо несогласованность результатов корреляционного анализа и проверки на однородность (для интервала $|A_{s\text{ЭПФ}} - A_{f\text{ЭПФ}}|$) [19—21].

Исследование влияния скорости наведения деформации на ТМХ проводили для значений $\dot{\epsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3}$, $2,8 \cdot 10^{-2}$ и $2,8 \cdot 10^{-1} \text{ c}^{-1}$ (по три образца для каждого значения $\dot{\epsilon}$) при температуре $t_d = 23^\circ\text{C}$ и одинаковой общей наводимой деформации $\epsilon_0 = 11\%$. Значения основных ТМХ образцов сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$, полученных в результате проведенных экспериментов при разных скоростях наведения деформации, подвергали статистическому анализу. Для большинства ТМХ (кроме $A_{f\text{ЭПФ}}$) по результатам корреляционного анализа и проверки (по критериям Фишера, Стьюдента и приближенному t -критерию) на однородность средних значений и дисперсий [19—21] всех пар выборок, соответствующих $\dot{\epsilon}$, не выявлено статистически значимого влияния скорости наведения деформации $\dot{\epsilon}$ на ТМХ.

Поэтому в диапазоне скоростей наведения деформации $\dot{\epsilon}$ от $2,8 \cdot 10^{-3}$ до $2,8 \cdot 10^{-1} \text{ c}^{-1}$ зна-

Таблица 10

Объединенная выборка значений ТМХ, полученных при испытаниях образцов сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ после предварительно наведенной деформации растяжением ($t_d = 23^\circ\text{C}$, $\varepsilon_0 = 11\%$) в диапазоне скоростей наведения деформации $\dot{\varepsilon}$ от $2,8 \cdot 10^{-3}$ до $2,8 \cdot 10^{-1} \text{ c}^{-1}$

ТМХ	Параметры статистической обработки		
	среднее значение	$K_{\text{вар}}$, %	объем выборки n
ε_p , %	8,0	—	9
$A_{s\text{ЭПФ}}$, $^\circ\text{C}$	94	25	9
$A_{f\text{ЭПФ}}$, $^\circ\text{C}$	133	2	9
$A_{f\text{ЭПФ}}^k$, $^\circ\text{C}$	166	6	9
$ A_{s\text{ЭПФ}}^n - A_{f\text{ЭПФ}}^k $, $^\circ\text{C}$	72	45	9
$ A_{s\text{ЭПФ}} - A_{f\text{ЭПФ}} $, $^\circ\text{C}$	14	29	9
$\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$, %	4,2	14	9
$\eta_{\text{ЭПФ}}$, %	52	14	9

чения каждого из параметров ($A_{s\text{ЭПФ}}^n$, $A_{s\text{ЭПФ}}$, $A_{f\text{ЭПФ}}^k$, интервалы $|A_{s\text{ЭПФ}}^n - A_{f\text{ЭПФ}}^k|$, $|A_{s\text{ЭПФ}} - A_{f\text{ЭПФ}}|$, $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$, $\eta_{\text{ЭПФ}}$) объединили в одну выборку объемом $n = 9$ с новыми рассчитанными параметрами статистической обработки: средним значением и $K_{\text{вар}}$ (табл. 10). Для остаточной деформации после разгрузки рассчитано только новое среднее значение $\varepsilon_p = 8,0\%$ (так как выявлена неоднородность дисперсий [19—21]) для $n = 9$.

Из табл. 10 следует, что для параметров $A_{s\text{ЭПФ}}$, $A_{f\text{ЭПФ}}^k$, $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$, $\eta_{\text{ЭПФ}}$ наблюдается небольшой разброс значений ($2\% \leq K_{\text{вар}} \leq 14\%$), тогда как для параметров $A_{s\text{ЭПФ}}^n$, $|A_{s\text{ЭПФ}}^n - A_{f\text{ЭПФ}}^k|$, $|A_{s\text{ЭПФ}} - A_{f\text{ЭПФ}}|$ разброс значений большой ($K_{\text{вар}} = 25, 45$ и 29% соответственно).

В заключение можно отметить, что лучшие значения $\varepsilon_{\text{ЭПФ}} = 4,4\%$, $\eta_{\text{ЭПФ}} = 53\%$ получены при предварительно наведенной общей деформации $\varepsilon_0 = 11\%$ в интервале температур t_d от -5 до 23°C и скорости деформации $\dot{\varepsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ (см. табл. 8). В этом случае температуры восстановления формы $A_{s\text{ЭПФ}} = 133^\circ\text{C}$ и $A_{f\text{ЭПФ}} = 149^\circ\text{C}$, имеющие узкий интервал (16°C), вполне пригодны для создания вышеуказанного устройства. Отметим, что ранее в работе [16] для сплава, подобного исследованному в данной статье, по-

лучена величина восстановленной (при изгибе) деформации, равная 2% .

Из сравнения значений температур начала и конца обратного МП ($A_{s\text{ЭПФ}}$, $A_{f\text{ЭПФ}}$), полученных деформационным методом (см. табл. 8), с аналогичными температурами (A_s , A_f), полученными методом ДТА (см. табл. 3), следует, что они отличаются не более чем на 10% , что вполне приемлемо и объяснимо. В работах [4, 9] приведены значения $M_s = 75^\circ\text{C}$. В нашей работе (см. табл. 3) получено значение $M_s = 85,5^\circ\text{C}$, т.е. на $10,5^\circ\text{C}$ больше (14%). В работе [4] приведены также значения $A_s = 110^\circ\text{C}$ и $A_f = 125^\circ\text{C}$, которые соответственно на 30 и 12°C меньше значений, полученных нами. Отметим, что в этих цитируемых работах исследования проводились на сплавах другого состава. Кроме того, сплавы отличались и технологией получения, а температуры определялись методом ДСК. Характеристики величины ЭПФ и степени ее восстановления в литературе нами не обнаружены. Также отсутствуют для исследованного сплава сведения об элементном и локальном фазовом составах, размерах зерна и микротвердости, характеристиках механических свойств.

Выводы. 1. Проведены комплексные исследования свойств сплава $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{48}\text{Hf}_{2,5}$ с высокотемпературным эффектом памяти формы (ЭПФ) на образцах после их высокотемпературного отжига в диапазоне температур наведения деформации t_d от -5 до 160°C при величине наведенной общей деформации $\varepsilon_0 = 7\text{—}15\%$, скоростях наведения деформации в интервале $\dot{\varepsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3}\text{—}2,8 \cdot 10^{-1} \text{ c}^{-1}$. Получены сведения об элементном, фазовом составах и состоянии структуры. Приведены результаты исследований температур фазовых превращений, механических и термомеханических характеристик сплава.

2. Установлено, что наилучшие средние значения характеристик ЭПФ $\varepsilon_{\text{ЭПФ}} = 4,4\%$ и $\eta_{\text{ЭПФ}} = 53\%$ получены для образцов сплава после отжига в вакууме (850°C , 1 ч) после предварительно наведенной общей деформации $\varepsilon_0 = 11\%$ в интервале температур t_d от -5 до 23°C и скорости деформации $\dot{\varepsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$. При этом средние значения температур начала и окончания основного формовосстановления составляют соответственно $A_{s\text{ЭПФ}} = 133^\circ\text{C}$ и $A_{f\text{ЭПФ}} = 149^\circ\text{C}$.

3. Эти значения термомеханических характеристик приемлемы для сплава, выбран-

ного для создания устройств безопасности, например толкающего типа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попов, Н.Н. Влияние отжига на механические и термомеханические характеристики сплава $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}$ с высокотемпературным эффектом памяти формы, исследованные на заготовке в виде полосы / Н.Н. Попов, Д.В. Пресняков, В.Ф. Ларькин, Е.Н. Гришин, А.А. Костылева // *Металлы*. 2021. №4. С.28—40.
2. Ma, J. High temperature shape memory alloys / J. Ma, I. Karaman, R. D. Noebe // *Intern. Mater. Rev.* 2010. V.55. №5. P.257—315.
3. Zarinejad, M. The crystal chemistry of martensite in NiTiHf shape memory alloys / M. Zarinejad, Y. Liu, T. J. White // *Intermetallics*. 2008. №16. P.876—883.
4. Tong, Y. Microstructure and martensitic transformation of $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51-x}\text{Hf}_x$ high temperature shape memory alloys / Y. Tong, F. Chen, B. Tian, L. Li, Y. Zheng // *Mater. Lett.* 2009. V.63. №21. P.1869—1871.
5. Belbasi, Majid. Influence of chemical composition and melting process on hot rolling of NiTiHf shape memory alloy / Majid Belbasi, Mohammad T. Salehi // *J. Mater. Eng. Performance*. 2014. V.23. P.2368—2372.
6. Karaca, H.E. NiTiHf-based shape memory alloys / H.E. Karaca, E. Acar, H. Tobe, S.M. Saghaian // *Mater. Sci. Technol.* 2014. V.30. P.1530—1544.
7. Kim, Jeoung Han. Effects of Microstructure and deformation conditions on the hot formability of Ni-Ti-Hf shape / Jeoung Han Kim, Chan Hee Park, Seong Woong Kim, Jae Keun Hong, Chang-Seok Oh, Yeong Min Jeon, Kyong Min Kim, Jong Taek Yeom // *Memory Alloys Buy Article : J. Nanosci. Nanotechnol.* 2014. V.14. №12. P.9548—9553.
8. Liu, J.L. Investigation of the phase equilibria in Ti-Ni-Hf system using diffusion triples and equilibrated alloys / J.L. Liu, L.L. Zhu, X.M. Huang [et al.] // *CALPHAD : Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 2017. №58. P.160—168.
9. Han, X.L. Microstructures, martensitic transformation, and mechanical behavior of rapidly solidified Ti-Ni-Hf and Ti-Ni-Si shape memory alloy / X.L. Han, K.K. Song, L.M. Zhang [et al.] // *J. Mater. Eng. Performance*. 2018. V.27. №3. P.1005—1015.
10. Babacanab, N. Full length article effects of cold and warm rolling on the shape memory response of $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{30}\text{Hf}_{20}$ high-temperature shape memory alloy / N. Babacanab, M. Bilala, C. Hayrettina, J. Liua, O. Benafanc, I. Karamana // *Acta Materialia*. 2018. V.157. P.228—244.
11. Umale, T. The effects of wide range of compositional changes on the martensitic transformation characteristics of NiTiHf shape memory alloys / T. Umale, D. Salas, B. Tomes [et al.] // *Scripta Materialia*. 2019. №161. P.78—83.
12. Young, A.W. Microstructural and thermomechanical comparison of Ni-rich and Ni-lean NiTi-20 at.% Hf high temperature shape memory alloy wires / A.W. Young, R.W. Wheeler, N.A. Ley, O. Benafan, M.L. Young // *Shape Memory and Superelasticity*. 2019. V.5. P.397—406.
13. Benafan, O. Viable low temperature shape memory alloys based on Ni-Ti-Hf formulations / O. Benafan, G.S. Bigelow, A. Garg, R.D. Noebe // *Scripta Materialia*. 2019. №164. P.115—120.
14. Tong, Yunxiang. Recent development of TiNi-based shape memory alloys with high cycle stability and high transformation temperature / Yunxiang Tong, Aleksandr Shuitcev, Yufeng Zheng // *Advanc. Eng. Mater.* 2020. <https://doi.org/10.1002/adem.201900496>.
15. Karelin, R.D. Effect of quasi-continuous equal-channel angular pressing on structure and properties of Ti-Ni shape memory alloys / R.D. Karelin, Yu. Khmelevskaya, V.S. Komarov, V.A. Andreev, M.M. Perkas, V.S. Yusupov, S.D. Prokoshkin // *J. Mater. Eng. Performance*. 2021. V.30. P.3096—3106.
16. Коллеров, М.Ю. Сплавы системы Ti-Ni-Hf с высокотемпературным эффектом памяти формы / М.Ю. Коллеров, О.Н. Гвоздева, М.Л. Коцарь, З.М. Алекберов, Н.Н. Попов, В.С. Юсупов, Р.Д. Карелин // *Титан*. 2021. №1. С.34—38.
17. Попов, Н.Н. Исследование свойств сплава $50\text{Ti}-40\text{Pd}-10\text{Ni}$ с высокотемпературным эффектом памяти формы / Н.Н. Попов, В.Ф. Ларькин, Д.В. Пресняков, Е.Н. Гришин, Т.И. Сысоева, Т.А. Морозова, Г.А. Потемкин, А.А. Костылева // *ФММ*. 2018. Т.119. №3. С.303—316.
18. Попов, Н.Н. Исследование свойств высокотемпературного сплава с памятью формы $49\text{Ni}-36\text{Ti}-15\text{Hf}$ в литом состоянии / Н.Н. Попов, Д.В. Пресняков, Е.Н. Гришин, Т.И. Сысоева, Т.А. Морозова, А.А. Костылева // *Металлы*. 2019. №2. С.43—53.
19. Кулаичев, А.П. Универсальный программный статистический пакет STADIA (версия 7.0) для Windows / А.П. Кулаичев. — М. : НПО «Информатика и компьютеры», 2007.
20. Кулаичев, А.П. Методы и средства комплексного анализа данных / А.П. Кулаичев. — М. : Форум : Инфра-М, 2006. 512 с.
21. Степнов, М.Н. Статистические методы обработки результатов механических испытаний / М.Н. Степнов. — М. : Машиностроение, 1985. 232 с.
22. Alphabetical Index Inorganic Phases. JCPDS Powder Diffraction File. — U.S.A. Newtown Square : International Center for Diffraction Data, 1989. 836 с.
23. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронографический анализ металлов / С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. — М. : Металлургиздат, 1970. 366 с.