

УДК 669.295'234'24:536.424.1

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЛАВА $Ti_{50}Pd_{30}Ni_{20}$ С ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

©2023 г. Н.Н. Попов, Д.В. Пресняков, 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 января 2023 г.

После доработки 24 июля 2023 г. принята к публикации 28 июля 2023 г.

Исследовано влияние отжига при 600 °С на механические и термомеханические характеристики свойств сплава  $Ti_{50}Pd_{30}Ni_{20}$  с высокотемпературным эффектом памяти формы (ЭПФ). Установлено, что наилучшие прочностные ( $\sigma_b = 1030 \pm 140$  МПа) и пластические ( $\epsilon_o^{max} = 11,5 \pm 6,0\%$ ,  $\delta_{ост} = 6 \pm 4\%$ ) характеристики получены после отжига при 600 °С. Выявлено, что после предварительно наведенной деформации растяжением при температуре  $t_d = 235—230$  °С со скоростью деформации  $\dot{\epsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  максимальные значения величины термически обратимой деформации  $\epsilon_{ЭПФ} = 4,3\%$  и степени восстановления формы  $\eta_{ЭПФ} = 67\%$  получены после отжига сплава при 600 °С; при этом температуры обратного мартенситного превращения, характеризующие основное формовосстановление, составляют  $A_{sЭПФ} = 220$ ,  $A_{fЭПФ} = 249$  °С. С учетом ранее проведенных исследований установлено, что при легировании никелида титана палладием в интервале содержания от 30 до 50 ат.% температуры мартенситных превращений практически линейно увеличиваются, а величины ЭПФ и степени его восстановления, наоборот, уменьшаются. Приведены уравнения линий регрессии. Полученная информация используется нами при создании устройств безопасности, например, перерезающего или толкающего типа.

*Ключевые слова:* сплав  $Ti_{50}Pd_{30}Ni_{20}$  (ат.%); высокотемпературный эффект памяти формы; полоса; влияние термической обработки; дифференциальный термический анализ; механические характеристики; термомеханические характеристики.

При создании устройств безопасности, предназначенных для объектов атомной энергетики, могут использоваться конструкции, в том числе основанные на применении сплавов с высокотемпературным эффектом памяти формы (ЭПФ). С целью выбора материала для изготовления термочувствительных элементов устройств безопасности ранее мы исследовали сплав  $Ti_{50}Pd_{40}Ni_{10}$ . При этом были получены средние значения характеристик памяти формы  $\epsilon_{ЭПФ} = 4,3\%$  и  $\eta_{ЭПФ} = 57\%$  и значения температур начала и окончания основного формовосстановления  $A_{sЭПФ} = 418$  °С,  $A_{fЭПФ} = 435$  °С [1]. Далее был исследован сплав  $Ti_{50}Pd_{50}$ , для которого получены следующие значения термомеханических характеристик (ТМХ):  $\epsilon_{ЭПФ} = 2,5\%$ ;  $\eta_{ЭПФ} = 29\%$ ;  $A_{sЭПФ} = 568$  °С;  $A_{fЭПФ} = 579$  °С [2].

Указанные значения ТМХ приемлемы для сплава, выбранного для создания одного из

устройств безопасности, например, перерезающего типа, в котором термочувствительные элементы будут иметь тарельчатую форму. Однако в других случаях необходимы сплавы с высокотемпературным ЭПФ с более низкими температурами формовосстановления. Поэтому на основании литературных данных в качестве кандидата для применения в устройствах безопасности объектов атомной энергетики, которые должны срабатывать при температурах 220—280 °С, нами был выбран сплав состава  $Ti_{50}Pd_{30}Ni_{20}$  (ат.%).

Сведения о свойствах данного сплава в литературе немногочисленны [3—8]. В цитируемых источниках в основном приведены результаты исследований микроструктуры, фазового состава, температур мартенситных превращений. Есть некоторая информация и о механических свойствах, однако недостаточно результатов исследований термо-

механических (функциональных) свойств при проявлении высокотемпературного ЭПФ во время нагрева, таких как температуры начала и окончания формовосстановления, величина ЭПФ, степень восстановления формы. Настоящая работа проведена с целью определения температур мартенситных превращений (МП), а также прочностных, пластических и термомеханических характеристик сплава  $Ti_{50}Pd_{30}Ni_{20}$ .

#### Материал и методика эксперимента.

Объект исследований — сплав  $Ti_{50}Pd_{30}Ni_{20}$  (ат.%) российского производства с высокотемпературным ЭПФ. Данный сплав имеет состав 35,42Ti-47,21Pd-17,37Ni (мас. % по шихте) и поставляется в виде полосы толщиной 2,09 мм с маркировкой изготовителя Р-12. Для проведения дифференциально-термического анализа (ДТА) сплава из боковых частей полосы Р-12 изготавливали образцы в виде параллелепипедов размером  $10 \times 4 \times 2$  мм, одна из граней которых для устранения поверхностного загрязненного слоя предназначалась для изготовления микрошлифов на оборудовании и по методике фирмы Struers (Дания) с использованием оригинальных расходных материалов.

Для измерения температур МП сплава использовали термоанализатор SETARAM (Франция) в режиме ДТА. Погрешность термоанализатора по измерению температуры равна  $\pm 0,5$  °С, энергетическая чувствительность составляет 100 мкВт. Эксперименты осуществлялись в потоке воздуха (динамическая воздушная атмосфера), расход которого составлял 3 л/ч при давлении 0,1 МПа (1 атм). В ходе опытов проводилась непрерывная регистрация протекающих фазовых превращений, которые в виде термограмм (экспериментальные ДТА-кривые) в режиме реального времени выводились на монитор и записывались на жесткий диск управляющего компьютера.

Исследуемый образец сплава сначала нагревали со скоростью 20 °С/мин от температуры окружающей среды (20—25 °С) до 800 °С, а затем охлаждали со скоростью 10 °С/мин от 800 °С до температуры 70—80 °С. Температуру МП находили как абсциссу точки пересечения касательной к соответствующей ветви энергетического пика с базовой линией. Таким образом, по термограммам определяли температуры  $A_s$ ,  $A_f$ ,  $M_s$ ,  $M_f$  — соответственно начала и окончания обратного и пря-

мого фазовых превращений, протекающих в сплаве при нагревании и охлаждении. Затем рассчитывали температурные интервалы обратного  $|A_s - A_f|$  и прямого  $|M_s - M_f|$  фазовых превращений и гистерезис температур фазового превращения ( $A_s - M_f$ ). Значения температур фазовых превращений, происходящих в сплавах, необходимы в дальнейшем для установления температур наведения деформации при определении ТМХ сплава с высокотемпературным ЭПФ.

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  $Ti_{50}Pd_{30}Ni_{20}$  в разном состоянии проводили на испытательной машине UTS-100К при температуре  $t = 23$  °С со скоростью деформации  $\dot{\epsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3}$  с<sup>-1</sup>.

В результате получали диаграммы растяжения в координатах напряжение  $\sigma$  — деформация  $\epsilon$ . По данным диаграммам определяли фазовый предел текучести  $\sigma_f$ , предел прочности  $\sigma_b$ , максимальную общую деформацию образца перед разрывом (под нагрузкой)  $\epsilon_0^{\max}$ , соответствующую напряжению предела прочности. Относительное остаточное удлинение  $\delta_{\text{ост}}$  определяли при комнатной температуре. Условный предел текучести  $\sigma_{0,2}$ , обусловленный дислокационным пластическим течением, определить не удалось в связи с отсутствием второго участка на кривой упругого деформирования.

Наведение деформации для определения ТМХ осуществляли на этой же машине с помощью специально разработанного нами приспособления. Образцам сплава  $Ti_{50}Pd_{30}Ni_{20}$  навели деформацию растяжением при температуре  $t_d = 230 - 235$  °С (после нагрева до 280 °С) и при величинах общей наведимой деформации  $\epsilon_0 = 8$  и 10% со скоростью деформации  $\dot{\epsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3}$  с<sup>-1</sup>.

По диаграммам наведения деформации в координатах  $\sigma - \epsilon$  определяли величину наведенной растяжением деформации  $\epsilon_p$  (остаточная деформация после разгрузки). Затем исследуемые образцы при температуре  $t = 23$  °С поочередно устанавливали в термокамеру разработанного нами стенда Р1288 для определения ТМХ и проводили нагрев образцов максимально до температуры  $t = 350$  °С со средней скоростью 7 °С/мин. При нагреве образцы укорачивались, т.е. на-

блюдалось проявление ЭПФ. В ходе экспериментов с помощью цифровой растровой системы линейных измерений (модель 19801-3) проводили регистрацию изменения длины образца при его нагреве через каждые 2 °С. Температуру регистрировали при помощи термопары хромель-копель. Для нагрева образцов использовали вертикальную раздвижную трубчатую печь VST 12/200. Исследование ТМХ при проявлении ЭПФ проводили с помощью разработанного нами стенда.

Термическую обработку (ТО) образцов сплава выполняли по следующему режиму: отжиг при  $t = 600$  °С в течение 1 ч, охлаждение с печью. Для отжига использовали лабораторную печь сопротивления.

Статистическую обработку значений полученных характеристик проводили на персональном компьютере с помощью универсального программного статистического пакета STADIA и критериев, приведенных в работах [9—11]. Перед проведением статистических расчетов значения каждой из характеристик объединяли в выборку объемом  $n$ . Каждую выборку проверяли на соответствие распределения нормальному по критерию Колмогорова [9, 10] (проверка каждой выборки показала, что распределение не отличается от теоретического); для каждой выборки рассчитывали среднее значение, среднее квадратическое отклонение (СКО), коэффициент вариации  $K_{\text{вар}}$ , ошибку среднего значения  $\Delta$  по формуле:

$$\Delta = \pm t_{n-1} \cdot \text{СКО} / \sqrt{n},$$

где  $t_{n-1}$  — табличное значение коэффициента Стьюдента при доверительной вероятности 0,95 [11].

**Результаты эксперимента и их обсуждение.** *Определение температур фазовых превращений сплава  $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$  методом дифференциального термического анализа.* На фиг. 1 представлены типичные термограммы мартенситно-аустенитных фазовых превращений при нагревании и охлаждении сплава  $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$  после отжига при  $t = 600$  °С, полученные при проведении ДТА. Как видно из термограмм, обратное мартенситно-аустенитное превращение в сплаве (при нагревании) сопровождается поглощением теплоты, о чем свидетельствует направленный вниз эндотермический пик, зарегистрированный на термограмме (фиг. 1, а). Прямое аустенитно-мартенситное превращение в сплаве (при

охлаждении) протекает с выделением теплоты, о чем свидетельствует направленный вверх экзотермический пик, зарегистрированный на термограмме (фиг. 1, б).

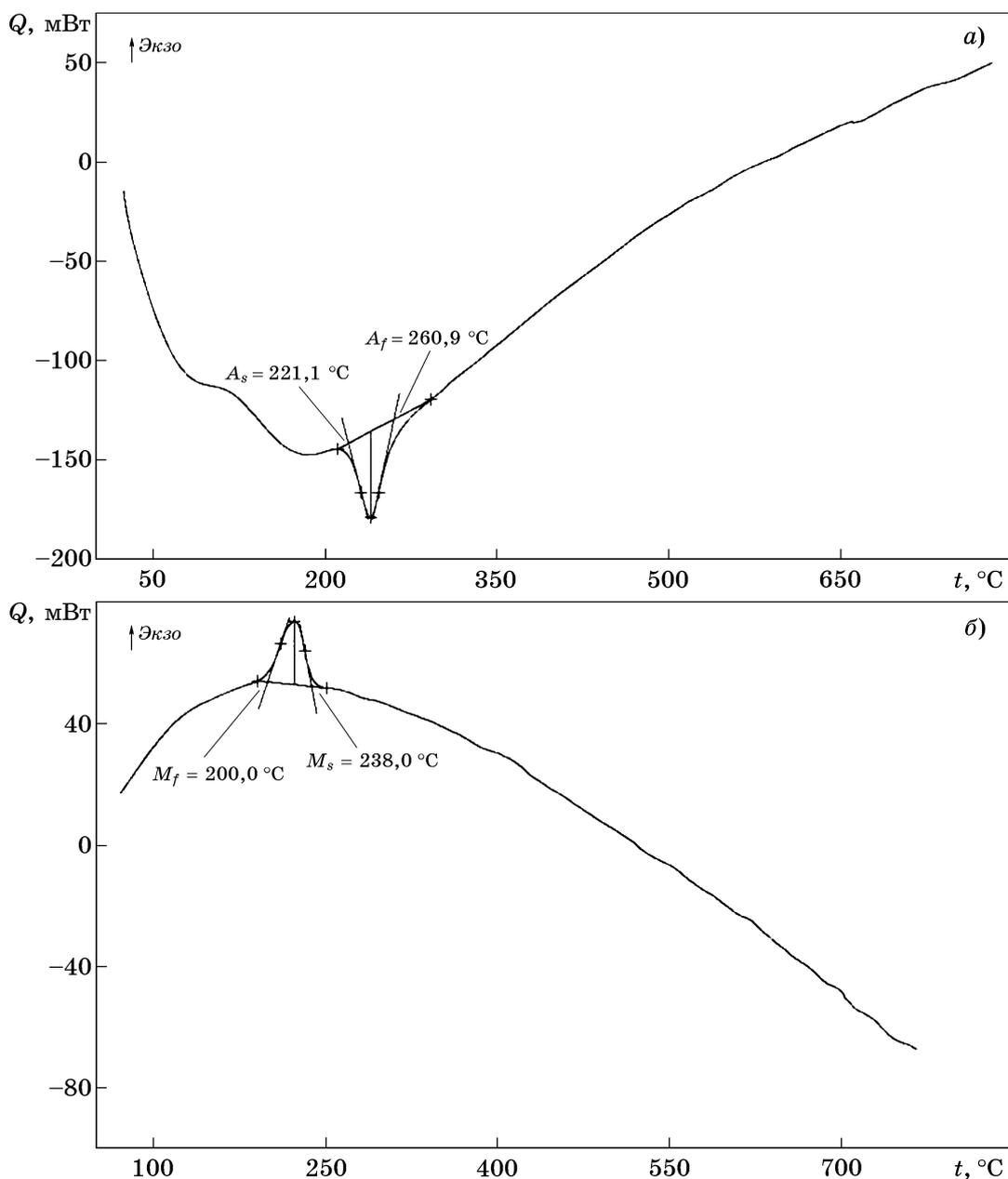
Результаты статистической обработки значений температур МП, определенных методом ДТА, в образцах сплава  $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$  в исходном состоянии и после отжига при  $t = 600$  °С представлены в табл. 1. Средние значения температур фазовых превращений приведены с учетом инструментальной погрешности  $\pm 0,5$  °С.

Из табл. 1 видно, что средние значения температур мартенситно-аустенитных превращений, их интервалов и гистерезиса в сплаве  $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$  в исходном состоянии и после отжига при  $t = 600$  °С (1 ч, охлаждение с печью) составляют соответственно:

$$\begin{aligned} A_s: & 222,0 \text{ и } 219,0 \text{ °С}; A_f: 275,0 \text{ и } 261,5 \text{ °С}; \\ M_s: & 241,0 \text{ и } 241,0 \text{ °С}; M_f: 203,5 \text{ и } 199,5 \text{ °С}; \\ |A_s - A_f|: & 53,0 \text{ и } 42,5 \text{ °С}; |M_s - M_f|: 37,5 \text{ и } 41,0 \text{ °С}; \\ (A_s - M_f): & 18,5 \text{ и } 19,5 \text{ °С}. \end{aligned}$$

При этом наблюдается маленький или небольшой разброс значений коэффициента вариаций ( $0,1\% \leq K_{\text{вар}} \leq 12\%$ ) почти для всех параметров, определенных в исходном состоянии и после отжига при  $t = 600$  °С, за исключением гистерезиса ( $A_s - M_f$ ) в исходном состоянии ( $K_{\text{вар}} = 22\%$ ). Практически во всех случаях наблюдаются небольшие ошибки среднего значения. Большие ошибки среднего значения наблюдаются: для интервала  $|A_s - A_f|$ , определенного в исходном состоянии и после отжига при  $t = 600$  °С, и для интервала  $|M_s - M_f|$ , определенного после отжига при  $t = 600$  °С. Кроме того, для гистерезиса ( $A_s - M_f$ ), определенного в исходном состоянии и после отжига при  $t = 600$  °С, наблюдаются ошибки среднего значения, превышающие в 1,9 и 1,1 раза соответствующие средние значения.

По результатам попарной проверки на однородность по критериям математической статистики (критерии Фишера, Стьюдента и приближенный  $t$ -критерий) [9—11] средних значений и дисперсий каждой из температур фазовых превращений  $A_s$ ,  $A_f$ ,  $M_s$ ,  $M_f$ , интервалов  $|A_s - A_f|$ ,  $|M_s - M_f|$  и гистерезиса ( $A_s - M_f$ ), соответствующих исходному состоянию и состояниям после отжига при  $t = 600$  °С, установлено, что в образцах сплава  $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$  по сравнению с исходным состо-



Фиг. 1. Термограммы мартенситно-аустенитных фазовых превращений в образце сплава  $Ti_{50}Pd_{30}Ni_{20}$  после отжига при  $600\text{ }^{\circ}C$ : а — обратное мартенситно-аустенитное превращение (при нагревании); б — прямое аустенитно-мартенситное превращение (при охлаждении)

янием не выявлено статистически значимого влияния отжига при  $t = 600\text{ }^{\circ}C$  на параметры  $A_s$ ,  $A_f$ ,  $M_s$ ,  $M_f$  и  $(A_s - M_f)$ , а также на параметры  $|A_s - A_f|$ ,  $|M_s - M_f|$  после отжига при  $t = 600\text{ }^{\circ}C$ .

Однако следует отметить (см. табл. 1), что маленькая разница в средних значениях для  $A_f$  и  $M_f$  после отжига при  $t = 600\text{ }^{\circ}C$  оказалась статистически значимой из-за очень маленьких значений СКО для каждой пары выборок. При этом большая разница в средних значениях, например для  $A_f$  после отжига при  $t = 600\text{ }^{\circ}C$  по сравнению с исходным

состоянием, является статистически незначимой из-за больших значений СКО для  $A_f$  в исходном состоянии.

*Исследование характеристик механических свойств сплава  $Ti_{50}Pd_{30}Ni_{20}$  в исходном состоянии и после термической обработки.* Типичные диаграммы растяжения (при  $t = 23\text{ }^{\circ}C$ ,  $\dot{\epsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3}\text{ c}^{-1}$ ) образцов сплава  $Ti_{50}Pd_{30}Ni_{20}$  в исходном состоянии и после отжига при  $t = 600\text{ }^{\circ}C$  представлены на фиг. 2.

Параметры статистической обработки средних значений, СКО,  $K_{вар}$ ,  $\Delta$ ,  $n$  — значений основных механических характеристик

Значения температур мартенситно-аустенитных превращений в образцах сплава  $Ti_{50}Pd_{30}Ni_{20}$ , определенные методом ДТА

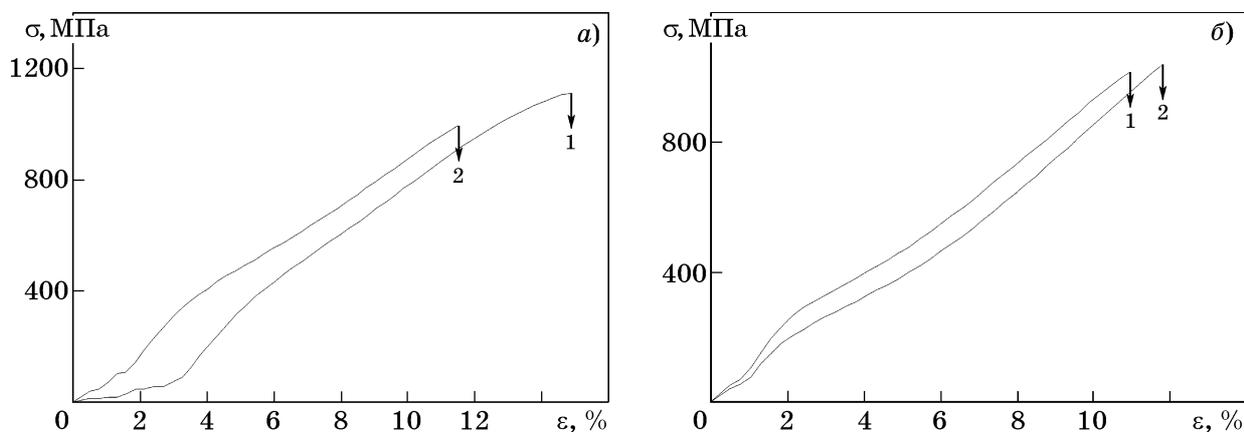
Параметр статистической обработки	Обратное мартенситно-аустенитное превращение (при нагревании сплава)			Прямое аустенитно-мартенситное превращение (при охлаждении сплава)			Гистерезис ( $A_s - M_f$ ), °C
	$A_s$ , °C	$A_f$ , °C	$ A_s - A_f $ , °C	$M_s$ , °C	$M_f$ , °C	$ M_s - M_f $ , °C	
Сплав в исходном состоянии							
Среднее значение, °C	222,0	275,0	53,0	241,0	203,5	37,5	18,5
СКО, °C	2,83	5,30	2,47	1,48	1,20	0,28	4,03
$K_{вар}$ , %	1	2	5	0,6	0,6	0,7	22
$\Delta$ , °C	25,5	47,5	22,0	13,5	11,0	2,5	36,0
$n$	2	2	2	2	2	2	2
Сплав после отжига при $t = 600$ °C, 1 ч, охлаждение с печью							
Среднее значение, °C	219,0	261,5	42,5	241,0	199,5	41,0	19,5
СКО, °C	2,90	1,13	4,03	3,89	0,57	4,45	2,33
$K_{вар}$ , %	1	0,4	9	2	0,3	11	12
$\Delta$ , °C	26,0	10,0	36,0	35,0	5,0	40,0	21,0
$n$	2	2	2	2	2	2	2

образцов сплава  $Ti_{50}Pd_{30}Ni_{20}$ , полученных при испытании на растяжение исследуемых образцов сплава в исходном состоянии и после ТО (с учетом инструментальных погрешностей для прочностных характеристик: до 300 МПа —  $\pm 5$  МПа, свыше 300 МПа —  $\pm 10$  МПа; для пластических характеристик:  $\varepsilon_o^{max}$  —  $\pm 0,5\%$ ,  $\delta_{ост}$  —  $\pm 1\%$ ), представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что средние значения основных механических характеристик сплава  $Ti_{50}Pd_{30}Ni_{20}$  в исходном состоянии и после отжига при  $t = 600$  °C составляют соответственно:  $\sigma_{\phi}$ : 360 и 230 МПа;  $\sigma_b$ : 1050 и 1030 МПа;  $\varepsilon_o^{max}$ : 13,0 и 11,5 %;  $\delta_{ост}$ : 6 и 6 %.

Во всех случаях разбросы значений для характеристик небольшие ( $1 \leq K_{вар} \leq 20\%$ ). Небольшие ошибки среднего значения отмечены у параметра  $\sigma_{\phi}$  в исходном состоянии и у параметра  $\sigma_b$  после отжига при  $t = 600$  °C; во всех остальных случаях у характеристик  $\sigma_{\phi}$ ,  $\sigma_b$ ,  $\varepsilon_o^{max}$ ,  $\delta_{ост}$  наблюдаются большие ошибки среднего значения, а также ошибки, в 1,7—2,8 раза превышающие соответствующие средние значения (что, в том числе, связано с малыми выборками для каждого из параметров).

Необходимо отметить, что для сплава  $Ti_{50}Pd_{30}Ni_{20}$  наилучшие прочностные ( $\sigma_b = 1030 \pm 140$  МПа) и пластические



Фиг. 2. Диаграммы растяжения в координатах  $\sigma$ — $\varepsilon$  образцов 1, 2 сплава  $Ti_{50}Pd_{30}Ni_{20}$ , полученные по результатам испытаний на машине UTS-100K при температуре  $t = 23$  °C со скоростью деформации  $\dot{\varepsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ : а — исходное состояние; б — после отжига при  $t = 600$  °C (1 ч, охлаждение с печью)

Таблица 2

Значения основных механических характеристик после испытания на растяжение ( $t = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\dot{\epsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3}\text{ с}^{-1}$ ) образцов сплава  $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$  в исходном состоянии и после отжига при  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$

Параметр статистической обработки	$\sigma_{\text{ф}}$	$\sigma_{\text{т}}$	$\sigma_{\text{в}}$	$\epsilon_{\text{о}}^{\text{max}}$	$\delta_{\text{ост}}$
	МПа			%	
Исходное состояние					
Среднее значение	360	—	1050	13,0	6
СКО	3,5	—	82,0	2,39	1,2
$K_{\text{вар}},\%$	1	—	8	18	20
$\Delta$	30	—	740	21,5	11
$n$	2	—	2	2	2
После отжига при $t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 1 ч, охлаждение с печью					
Среднее значение	230	—	1030	11,5	6
СКО	42,4	—	15,6	0,64	0,5
$K_{\text{вар}},\%$	18	—	2	6	8
$\Delta$	380	—	140	6,0	4
$n$	2	—	2	2	2

( $\epsilon_{\text{о}}^{\text{max}} = 11,5 \pm 6,0\%$ ,  $\delta_{\text{ост}} = 6 \pm 4\%$ ) характеристики получены после отжига при  $t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Практически такие же средние значения получены для этого сплава и в исходном состоянии, однако в этом случае наблюдаются больший разброс значений и гораздо большие ошибки среднего значения (см. в табл. 2  $\sigma_{\text{в}} = 1050 \pm 740\text{ МПа}$ ,  $\epsilon_{\text{о}}^{\text{max}} = 13,0 \pm 21,5\%$ ,  $\delta_{\text{ост}} = 6 \pm 11\%$ ).

Для более точного и достоверного определения механических характеристик сплава в исходном состоянии и после разных видов и режимов ТО (и при этом как следствие уменьшения разброса значений и ошибок средних значений) необходимо увеличивать объемы выборок, участвующих в статистическом анализе, т.е. в данном случае необходимо (по возможности) увеличивать число образцов и соответственно экспериментов по определению механических характеристик в каждом состоянии сплава. Кроме того, необходимо улучшать качество изготовления исходных полос сплава и образцов для проведения экспериментов, а также по возможности более точно соблюдать выбранные условия испытания.

Результаты попарной проверки (по критериям математической статистики [9—11])

на однородность средних значений и дисперсий, соответствующих разным состояниям сплава  $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$ , для основных механических характеристик  $\sigma_{\text{ф}}$ ,  $\sigma_{\text{в}}$ ,  $\epsilon_{\text{о}}^{\text{max}}$ ,  $\delta_{\text{ост}}$  показали следующее:

- не выявлено статистически значимого влияния отжига при  $t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  на параметры  $\sigma_{\text{в}}$ ,  $\epsilon_{\text{о}}^{\text{max}}$ ,  $\delta_{\text{ост}}$  по сравнению с исходным состоянием;

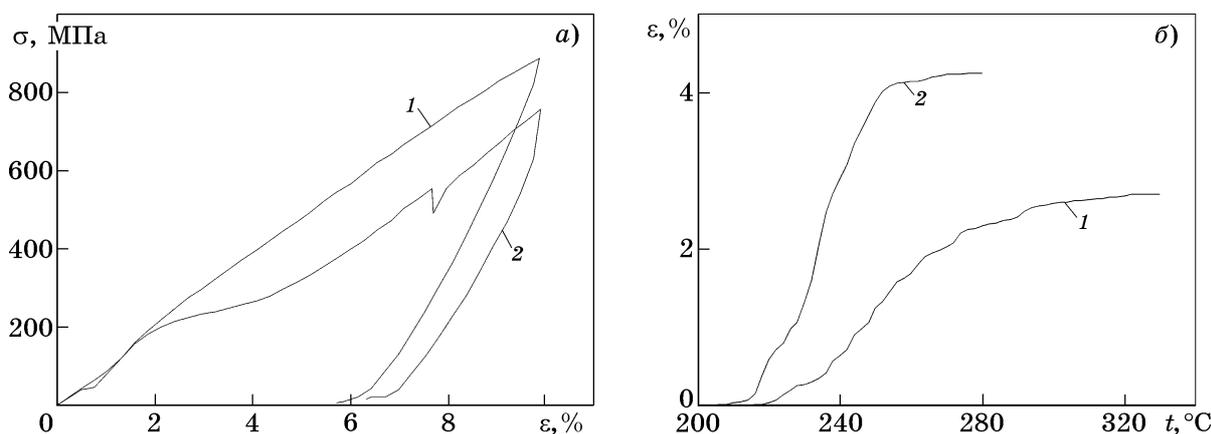
- выявлено статистически значимое влияние отжига при  $t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  по сравнению с исходным состоянием на  $\sigma_{\text{ф}}$ : среднее значение фазового предела текучести  $\sigma_{\text{ф}}$  уменьшилось на  $130\text{ МПа}$ .

*Исследование термомеханических характеристик свойств сплава  $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$  в исходном состоянии и после термической обработки.* Диаграммы наведения деформации растяжением в координатах напряжение  $\sigma$ —деформация  $\epsilon$  образцам сплава  $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$  в исходном состоянии и после отжига при  $t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  (получены на испытательной машине UTS-100К) приведены на фиг. 3, а.

Диаграммы формовосстановления в координатах деформация  $\epsilon$ —температура  $t$  для образцов сплава при нагреве (проявление ЭПФ) после наведения деформации растяжением, полученные по результатам исследований на стенде P1288, представлены на фиг. 3, б.

Значения основных ТМХ, полученные при проявлении ЭПФ в исследуемых образцах сплава  $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$  в исходном состоянии и после отжига при  $t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  и округленные с учетом инструментальных погрешностей для характеристических температур ( $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), для величин  $\epsilon_{\text{р}}$ ,  $\epsilon_{\text{ЭПФ}}$  ( $\pm 0,1\%$ ) и для степени  $\eta_{\text{ЭПФ}}$  ( $\pm 0,01$ ), представлены в табл. 3.

В результате проведенных экспериментов установлено (см. табл. 3), что при нагреве (проявлении ЭПФ) после предварительно наведенной деформации растяжением при температуре  $t_{\text{д}} = 235\text{—}230\text{ }^{\circ}\text{C}$  со скоростью  $\dot{\epsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3}\text{ с}^{-1}$  получены следующие максимальные значения характеристик памяти формы образцов сплава  $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$  после отжига при  $t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ :  $\epsilon_{\text{ЭПФ}} = 4,3\%$  и  $\eta_{\text{ЭПФ}} = 67\%$ . При этом температуры обратного мартенситного превращения, характеризующие основное формовосстановление, составляют:  $A_{\text{сЭПФ}} = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $A_{\text{фЭПФ}} = 249\text{ }^{\circ}\text{C}$  и это превращение происходит в узком интервале температур  $|A_{\text{сЭПФ}} - A_{\text{фЭПФ}}| = 29\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Невысокие значения характеристик памяти



Фиг. 3. Диаграммы наведения деформации растяжением (а) в координатах  $\sigma$ — $\varepsilon$  для образцов сплава  $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$  в исходном состоянии и после ТО, полученные на машине UTS-100К при температуре  $t_{\text{д}} = 235$ — $230$  °С со скоростью  $\dot{\varepsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  при общей наводимой деформации  $\varepsilon_0$  и диаграммы формовосстановления (б) в координатах  $\varepsilon$ — $t$  для данных образцов после предварительно наведенной им деформации растяжением: 1 — исходное состояние  $\varepsilon_0 = 10\%$ ; 2 — то же, после отжига при 600 °С

Таблица 3

Значения ТМХ образцов сплава  $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$ , ат.% в исходном состоянии и после отжига при  $t = 600$  °С при нагреве (проявлении ЭПФ) после предварительно наведенной деформации растяжением при температуре  $t_{\text{д}} = 235$ — $230$  °С со скоростью  $\dot{\varepsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  при общей наводимой деформации  $\varepsilon_0 = 10\%$

ТМХ	Исходное состояние, $\varepsilon_0 = 10\%$	Состояние после отжига при $t = 600$ °С, $\varepsilon_0 = 10\%$
$\varepsilon_p, \%$	5,7	6,4
$A_s^{\text{н}}_{\text{ЭПФ}}, \text{°C}$	215	205
$A_s_{\text{ЭПФ}}, \text{°C}$	229	220
$A_f_{\text{ЭПФ}}, \text{°C}$	275	249
$A_f^{\text{к}}_{\text{ЭПФ}}, \text{°C}$	322	276
$\varepsilon_{\text{ЭПФ}}, \%$	2,7	4,3
$\eta_{\text{ЭПФ}}, \%$	47	67
$ A_s^{\text{н}}_{\text{ЭПФ}} - A_f^{\text{к}}_{\text{ЭПФ}} , \text{°C}$	107	71
$ A_s_{\text{ЭПФ}} - A_f_{\text{ЭПФ}} , \text{°C}$	46	29

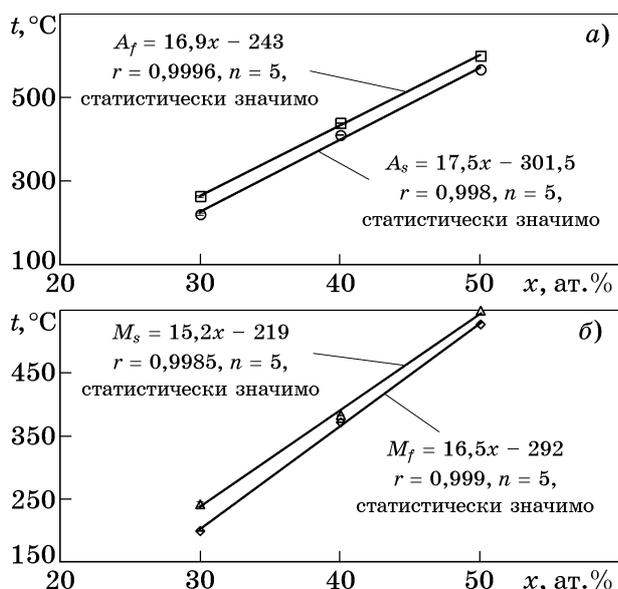
формы получены для сплава в исходном состоянии ( $\varepsilon_{\text{ЭПФ}} = 2,7\%$ ,  $\eta_{\text{ЭПФ}} = 47\%$ , при этом  $A_{s_{\text{ЭПФ}}} = 229$  °С,  $A_{f_{\text{ЭПФ}}} = 275$  °С).

Сравнивая значения температур начала и конца обратного МП ( $A_s^{\text{н}}_{\text{ЭПФ}}$ ,  $A_f^{\text{к}}_{\text{ЭПФ}}$ ), полученные нашим деформационным методом (см. табл. 3), с аналогичными температурами ( $A_s$ ,  $A_f$ ), полученными методом ДТА (см. табл. 1), отметим, что они различаются не более чем на 7%.

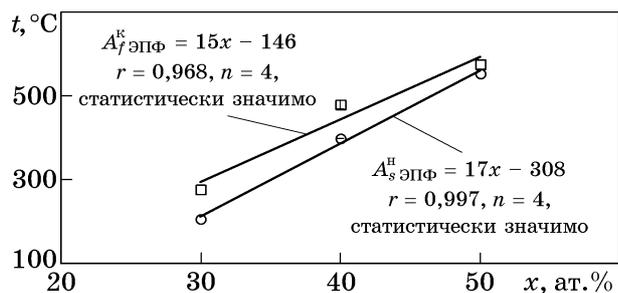
Из сравнения температур МП, приведенных в работе [5], с результатами, полученными

нами методом ДТА (см. табл. 1), следует, что различие не превышает 10%, хотя технологии получения заготовок, способы ТО, методы определения температур были разными. Также хорошее совпадение наблюдается при сравнении температуры  $M_s$  сплава  $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$ , полученной нами, с данными, приведенными в обзоре [6]. По нашему мнению, легирование никелида титана палладием приводит к стабилизации структуры и, как следствие, к слабой зависимости ТМХ от способов получения сплава.

На фиг. 4—6 приведены зависимости ТМХ ( $A_s$ ,  $A_f$ ,  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s^{\text{н}}_{\text{ЭПФ}}$ ,  $A_f^{\text{к}}_{\text{ЭПФ}}$ ,  $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$ ,  $\eta_{\text{ЭПФ}}$ ) от состава сплавов никелида титана с разным содержанием легирующего элемента — палладия. При этом использованы результаты как данной работы (см. табл. 3), так и сведения из ранее опубликованных наших работ [1, 2]. На графиках представлены средние (с отложенными от них интервалами, равными  $\pm 1s$ , где  $s$  — выборочное среднее квадратическое (стандартное) отклонение) или единичные значения этих характеристик, соответствующие разным значениям концентрации  $x$  (ат.%) палладия. На этих графиках также отражены результаты проведенного корреляционного анализа влияния концентрации палладия на каждую ТМХ исследуемых сплавов: выведенные уравнения линий регрессии и соответствующие уравнениям коэффициенты корреляции, а также выводы о статистически значимом влиянии концентрации палладия на ТМХ исследованных сплавов.

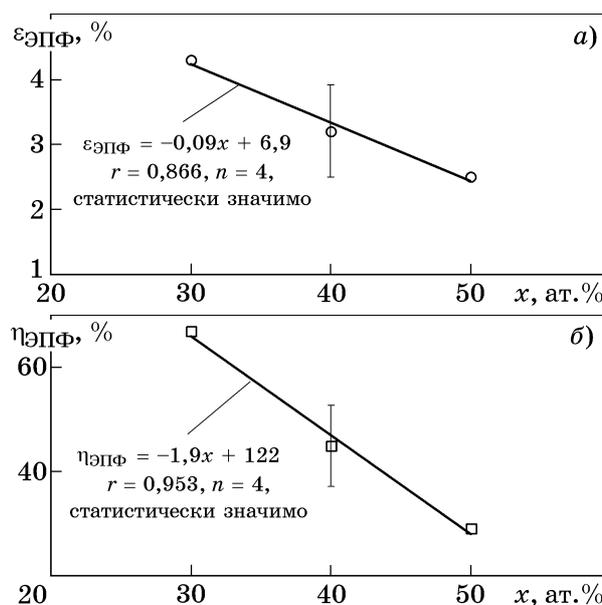


Фиг. 4. Зависимости температур фазовых превращений  $A_s$ ,  $A_f$  (а) и  $M_s$ ,  $M_f$  (б), определенных методом ДТА при испытаниях образцов сплавов  $Ti_{50}Pd_{30}Ni_{20}$ ,  $Ti_{50}Pd_{40}Ni_{10}$  [1],  $Ti_{50}Pd_{50}$  [2] после отжига в вакууме ( $t = 550$  и  $600$  °C) от концентрации  $x$  палладия



Фиг. 5. Влияние концентрации  $x$  палладия на температуры начала  $A_s^h_{ЭПФ}$  и окончания  $A_f^k_{ЭПФ}$  формовосстановления при проявлении ЭПФ, определенных деформационным методом при испытаниях образцов сплавов  $Ti_{50}Pd_{30}Ni_{20}$ ,  $Ti_{50}Pd_{40}Ni_{10}$  [1],  $Ti_{50}Pd_{50}$  [2] после отжига в вакууме ( $t = 550$  и  $600$  °C) после предварительной деформации растяжением ( $t_d = 25$  °C,  $\epsilon_0 = 11\%$ ,  $\dot{\epsilon} \approx 3,1 \cdot 10^{-3} c^{-1}$ )

Для значений каждой из температур фазовых превращений  $A_s$ ,  $A_f$  (см. фиг. 4 а),  $M_s$ ,  $M_f$  (см. фиг. 4, б) зависимость температуры от концентрации  $x$  (ат.%) палладия аппроксимировали линейными функциями. Уравнения линии регрессии  $y = ax + b$  в данных случаях имеют вид, указанный у кривых. Во всех случаях коэффициенты корреляции  $r$  являются статистически значимыми и можно говорить о статистически значимом влиянии концентрации палладия на каждую из температур фазовых превращений: с увеличением  $x$  от 30 до 50 ат.% значения фазо-



Фиг. 6. Влияние концентрации  $x$  палладия на величины термически обратимой деформации  $\epsilon_{ЭПФ}$  (а) и степени восстановления формы  $\eta_{ЭПФ}$  (б) при проявлении ЭПФ, определенных при испытаниях образцов сплавов  $Ti_{50}Pd_{30}Ni_{20}$ ,  $Ti_{50}Pd_{40}Ni_{10}$  [1],  $Ti_{50}Pd_{50}$  [2] после отжига в вакууме ( $t = 550$ ,  $600$  и  $850$  °C) после предварительной деформации растяжением ( $t_d = 25$  °C,  $\epsilon_0 = 11\%$ ,  $\dot{\epsilon} \approx 3,1 \cdot 10^{-3} c^{-1}$ )

вых температур повышаются:  $A_s$ : от 219 до 564,5 °C (на 345,5 °C);  $A_f$ : от 261,5 до 597,5 °C (на 336 °C);  $M_s$ : от 241 до 548,5 °C (на 307,5 °C);  $M_f$ : от 199,5 до 526,5 °C (на 327 °C).

Для значений температур начала ( $A_s^h_{ЭПФ}$ ) и окончания ( $A_f^k_{ЭПФ}$ ) формовосстановления при проявлении ЭПФ (см. фиг. 5) влияние концентрации  $x$  (ат.%) палладия аппроксимировали также линейными функциями (уравнения линий регрессии в данных случаях см. у кривых). В обоих случаях коэффициенты корреляции  $r$  являются значимыми и можно говорить о статистически значимом влиянии концентрации палладия на температуры начала ( $A_s^h_{ЭПФ}$ ) и окончания ( $A_f^k_{ЭПФ}$ ) формовосстановления при проявлении ЭПФ: с увеличением  $x$  от 30 до 50 ат.% значения температур повышаются:  $A_s^h_{ЭПФ}$ : от 205 до 553 °C (на 348 °C);  $A_f^k_{ЭПФ}$ : от 276 до 575 °C (на 299 °C).

Для значений величин термически обратимой деформации  $\epsilon_{ЭПФ}$  (см. фиг. 6, а) и степени восстановления формы  $\eta_{ЭПФ}$  (см. фиг. 6, б) их зависимость от концентрации  $x$  (ат.%) палладия также аппроксимировали линейными функциями. Уравнения линий регрессии в данных случаях имеют вид, указанный у кривых.

Коэффициенты корреляции  $r$  в обоих случаях являются значимыми, т.е. можно говорить о статистически значимом влиянии концентрации палладия на величины термически обратимой деформации  $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$  и степени восстановления формы  $\eta_{\text{ЭПФ}}$  при проявлении ЭПФ: с увеличением  $x$  от 30 до 50 ат.% отмечается следующее уменьшение этих величин:  $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$ : от 4,3 до 2,5% (в 1,7 раза);  $\eta_{\text{ЭПФ}}$ : от 67 до 29% (в 2,3 раза).

Таким образом, из данных, приведенных на фиг. 4, 5, следует, что в интервале от 30 до 50 ат.% Pd при увеличении легирования никелида титана палладием отмечается практически линейное повышение температуры МП. Эти данные подтверждаются как методом ДТА, так и деформационным методом. При этом значения  $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$ ,  $\eta_{\text{ЭПФ}}$ , характеризующие проявление ЭПФ, практически линейно уменьшаются (см. фиг. 6, а, б).

**Выводы.** 1. Проведено исследование влияния термической обработки на механические и термомеханические (ТМХ) характеристики свойств сплава  $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$  с высокотемпературным эффектом памяти формы (ЭПФ). При этом установлено, что сплав после отжига при  $t = 600$  °C показал лучшие прочностные ( $\sigma_{\text{в}} = 1030 \pm 140$  МПа) и пластические ( $\varepsilon_{\text{о}}^{\text{max}} = 11,5 \pm 6,0$  %,  $\delta_{\text{ост}} = 6 \pm 4$  %) характеристики, чем в исходном состоянии.

2. После отжига сплава при  $t = 600$  °C и предварительно наведенной деформации растяжением при температуре  $t_{\text{д}} = 230$ — $235$  °C со скоростью деформации  $\dot{\varepsilon} \approx 2,8 \cdot 10^{-3}$  с<sup>-1</sup> значения характеристик памяти формы сплава составили:  $\varepsilon_{\text{ЭПФ}} = 4,3$ % и  $\eta_{\text{ЭПФ}} = 67$ %, При этом температуры обратного мартенситного превращения, характеризующие основное формовосстановление, составляют  $A_{\text{сЭПФ}} = 220$  °C,  $A_{\text{fЭПФ}} = 249$  °C.

3. С учетом результатов ранее проведенных исследований установлено, что при легировании никелида титана палладием в интервале его концентрации от 30 до 50 ат.% температуры мартенситных превращений практически линейно повышаются, а величины ЭПФ и степени его восстановления, наоборот, уменьшаются.

4. Полученная информация используется нами при создании устройств безопасности, например, перерезающего или толкающего типа.

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. — (N.N. Popov, D.V. Presnyakov, V.F. Lar'kin, E.N. Grishin, A.A. Kostyleva, «Effect of Annealing on the Mechanical and Thermomechanical Characteristics of a  $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}$  Alloy with High-Temperature Shape Memory Effect Studied on a Strip». *Russian Metallurgy (Metally)*. 2021. №7. P.830—841.)
2. Попов, Н.Н. Механические и термомеханические характеристики сплава  $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{50}$  с высокотемпературным эффектом памяти формы / Н.Н. Попов, Д.В. Пресняков, В.Ф. Ларькин, Е.Н. Гришин, С.В. Глухарева, А.А. Костылева // *Материаловедение*. 2022. №5. С.22—31.
3. Golberg, D. Characteristics of  $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$  high-temperature shape memory alloy / D. Golberg, Y. Xu, Y. Murakami, S. Morito, K. Otsuka, T. Ueki, H. Horikawa // *Intermetallics*. 1995. V.3. №1. P.35—46.
4. Noebe, R. Properties of a  $\text{Ni}_{19,5}\text{Pd}_{30}\text{Ti}_{50,5}$  high-temperature shape memory alloy in tension and compression / R. Noebe, S. Padula, G. Bigelow, O. Rios, A. Garg, B. Lerch // *SPIE Smart Structures and Materials, Proceedings of SPIE*. 2006. №6170. P.279—291.
5. Пушкин, В.Г. Сплавы никелида титана с памятью формы : в 2 ч. Ч.1. Структура, фазовые превращения и свойства / В.Г. Пушкин ; под науч. ред. В.Г. Пушина. — Екатеринбург : Изд. УрО РАН. 2006. С.96—112.
6. Ma, J. High temperature shape memory alloys / J. Ma, I. Karaman, R. D. Noebe // *Intern. Mater. Rev.* 2010. V.55. №5. P.257—315.
7. Kumar, P.K. Phase transformation and creep behavior in  $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$  high temperature shape memory alloy in compression / P.K. Kumar, U. Desai, J. Monroe, D.C. Lagoudas, I. Karaman, R. Noebe, G. Bigelow // *SPIE Smart Structures and Materials, Non-destructive Evaluation and Health Monitoring, Proceedings of SPIE*. 2010. №7644. P.166—172.
8. Namigata, Y. Enhancement of shape memory properties through precipitation hardening in a Ti-rich Ti-Ni-Pd high temperature shape memory alloy / Y. Namigata, Y. Hattori, M.I. Khan, H.Y. Kim, S. Miyazaki // *Mater. Trans.* 2016. V.57. №3. P.241—249.
9. Кулаичев, А.П. Универсальный программный статистический пакет STADIA (версия 7.0) для Windows / А.П. Кулаичев. — М. : НПО «Информатика и компьютеры», 2007.
10. Кулаичев, А.П. Методы и средства комплексного анализа данных / А.П. Кулаичев. — М. : Форум : Инфра-М, 2006. 512 с.
11. Степнов, М.Н. Статистические методы обработки результатов механических испытаний / М.Н. Степнов. — М. : Машиностроение, 1985. 232 с.