

Структурно-фазовые состояния и свойства слабоустойчивых сплавов на основе TiNi при термоциклировании

А.И. Потекаев¹, А.А. Клопотов¹, В.В. Кулагина^{1,2}

¹Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета (Томск, Россия)

²Сибирский государственный медицинский университет (Томск, Россия)

Structural-Phase States and Properties of Weakly Stable Ti–Ni-Based Alloys During Thermal Cycling

A.I. Potekaev¹, A.A. Klopotov¹, V.V. Kulagina^{1,2}

¹Siberian Physical-Technical Institute of Tomsk State University (Tomsk, Russia)

²Siberian State Medical University (Tomsk, Russia)

Проведен анализ структурно-фазовых состояний и свойств многокомпонентных сплавов на основе TiNi с эффектами памяти формы при термоциклировании. Отмечено, что нелинейный характер изменения температурных зависимостей электросопротивления в сплавах Ti(Ni,Co,Mo) при термоциклировании и термообработке в предшествующей мартенситному превращению области отражает наличие области слабоустойчивых предпереходных состояний вблизи границы потери устойчивости. Установлено необычное влияние термоциклирования через область мартенситного превращения на температурные зависимости кривых электросопротивления в микролегированных многокомпонентных сплавах на основе никелида титана. В исследуемых сплавах термоциклирование заканчивает свое существенное воздействие на мартенситное превращение к 10-му циклу. Полученные результаты позволяют констатировать, что влияние термоциклирования через область мартенситного превращения в сплавах с хорошо выраженными слабоустойчивыми предмартенситными состояниями приводит к развитию фазового наклепа с широким спектром дефектов. Эти дефекты оказывают также влияние на подвижность межфазных границ и могут давать значительный вклад в увеличение центров рассеяния электронов.

Экспериментальные данные свидетельствуют о слабой устойчивости структурно-фазовых состояний системы вблизи границы потери устойчивости относительно структурно-фазовых взаимопревращений. В приближении термодинамической вероятности реализации этих состояний в случае конечных температур можно ожидать их сосуществование в одной системе или взаимопревращений при минимальном термосиловом воздействии.

Ключевые слова: никелид титана, слабоустойчивые состояния, термоциклирование.

Structural-phase states and properties of weakly stable Ti–Ni-based alloys during thermal cycling are analyzed. A review based on representative interesting database on multicomponent Ti(Ni, Co, Mo) alloys with shape memory effect is presented. It is demonstrated that the non-linear character of the change in the temperature dependences of the electric resistance in Ti(Ni, Co, Mo) alloys during thermal cycling and thermal treatment in the region preceding the martensitic transformation reflects the presence of the region of weakly stable pre-transitive states near the stability loss boundary. Extraordinary influence of thermal cycling through the region of martensitic transformations on the temperature dependences of curves of the electric resistance in a microalloyed multicomponent titanium–nickelide-based alloy is established. It is important that thermal cycling in the examined alloys finishes its essential influence on the MT by the 10th cycle. Results obtained allow us to state that the influence of thermal cycling through the MT region in alloys with well expressed weakly stable pre-martensitic state leads to the development of phase work-hardening with a wide spectrum of defects. These defects also influence the mobility of interphase boundaries and can contribute considerably to an increase in the centers of electron scattering.

Experimental data demonstrate the weak stability of structural phase states of the system near the stability loss boundary for structural phase interconversions. In the approximation of the thermodynamic probability of realization of these states in the case of finite temperatures it is possible to expect their coexistence in one system or interconversions under the minimal action of the thermal force.

Key words: titanium nickelide, weakly stable states, thermal cycling.

Введение. Предпереходным состоянием, предшествующим термоупругим мартенситным превращениям в сплавах на основе никелида, посвящено большое количество работ [1-10]. Проявления предпереходных явлений, отражающих хорошо выраженные слабоустойчивые состояния, характерны для широкого круга как металлических [1, 10-12], так и неметаллических систем [13-16]. Эти представления развиваются на основе большого количества работ, в ряду которых следует выделить основополагающие [17, 18].

В настоящее время достигнуто понимание того, что предпереходные явления являются следствием проявления слабоустойчивых состояний как кристаллических, так и аморфных твердых тел. Под слабоустойчивым (предпереходным) состоянием системы понимается такое ее состояние вблизи структурно-фазового превращения, в котором наблюдаются аномалии структуры или свойств [1-6]. В качестве рассматриваемых объектов выступают сплавы и соединения, испытывающие структурно-фазовые переходы второго или близкие ко второму роду. С физической точки зрения, основанной на новом понимании состояния системы [1-6, 12, 19], традиционная точка фазового перехода имеет вид интервала значений контролирующего переход параметра. В этом интервале состояние материала структурно слабоустойчиво относительно влияния небольших изменений контролирующего параметра. Кроме того, необходимо отметить, что предпереходные явления сопровождаются смесью фаз с близкими структурно-фазовыми состояниями и которые быстро изменяются при незначительных изменениях внешних условий [19].

В проявлениях слабоустойчивых предпереходных состояний остается достаточно много особенностей, которые требуют детального исследования. Например, предпереходные явления не всегда предваряют тот переход, который затем действительно происходит с образованием конечной кристаллической структуры. В предпереходном состоянии высокотемпературной симметричной фазы присутствуют флуктуационные «приметы» многих переходов: тех, которые реализуются. При этом в процессе превращения исходная кристаллическая структура преобразуется в конечную, как правило, не прямым образом, а через целый спектр промежуточных стадий. В качестве примера необходимо отметить, что одним из наиболее распространенных случаев такого рода является образование длиннопериодных структур (ДС), как одномерных, так и двумерных [20-25]. При этом структурно-фазовые переходы могут проходить по совершенно разным механизмам: как по бездиффузионным (ГЦК $\leftrightarrow$ ГПУ, мартенситным и т.п.), так и диффузионным при образовании сверхструктур типа Cu-AuII, Cu₃Pd (M), фаз Лавеса и т.д. [19-25].

Все это позволяет утверждать, что испытывающие фазовые переходы (ФП) конденсированные систе-

мы интересны тем, что их кристаллическая решетка в области слабоустойчивых предпереходных состояний обладает характерными для переходных процессов особенностями.

Известно, что одними из наиболее трудноописываемых явлений являются фазовые превращения, что относится, прежде всего, к слабоустойчивым состояниям системы. Это обусловлено многими причинами.

Степень отклонения системы от равновесного состояния может быть самой различной. При этом может происходить два основных полиморфных превращения (кинетико-морфологического типа): нормальное (так называемое термофлуктуационное) и дисторсионное (сдвиговое или мартенситное) [26, 27]. Реализация конкретного механизма превращения зависит от релаксации напряжений в системе, которая может происходить различными способами. Например, явления переноса в зоне превращения или сдвиговые процессы.

Следует иметь в виду, что испытывающие фазовые переходы (ФП) системы являются, строго говоря, неравновесными. Это позволяет на основе феноменологического подхода разделить режимы перехода системы в новые состояния в зависимости от соотношения времен релаксации внутренних и управляющих параметров [28]. Внутренним управляющим параметром в упорядочивающихся сплавах при фазовых переходах порядок $\leftrightarrow$ беспорядок может быть параметр дальнего порядка [28]. При сдвиговых ФП внутренним управляющим параметром может быть величина кооперативных смещений атомов из исходного состояния в узлах кристаллической решетки в новые [1, 3, 12, 29]. Все это показывает, что проблема устойчивости различных структур очень сложна, поэтому необходимо изучение как самих структур, так и их взаимное превращение под действием различных факторов.

Фундаментальные исследования, вскрывающие физическую сущность процессов структурообразования при термоциклических воздействиях в сплавах, проявляющих хорошо выраженную слабую устойчивость или неустойчивость кристаллической решетки в области фазовых переходов. Естественно, что при этом очень важными являются специфические особенности структурно-фазового состояния, температурного интервала циклирования, реализующихся при этом механизмов зарождения и взаимодействия дефектов кристаллического строения. Следовательно, данные вопросы являются актуальными в настоящее время.

Цель данной работы — на основе анализа литературных данных выявить общие закономерности при термоциклическом воздействии на изменения структурно-фазовых состояний в функциональных сплавах со слабой устойчивостью кристаллической решетки в области фазовых переходов.

Анализ состояния исследований, представлений и закономерностей проводится по представительной базе данных интересных и перспективных многокомпонентных сплавов $Ti(Ni,Co,Mo)$ с эффектами памяти формы.

Влияние фазового наклепа на слабоустойчивые предмартенситные состояния и мартенситные превращения в многокомпонентных сплавах $Ti(Ni,Co,Mo)$. Сплавы на основе $TiNi$ являются наиболее удачными для создания материалов с эффектами памяти формы (ЭПФ) и которые широко используются [29]. Выбор сплавов для создания новых функциональных материалов, обладающих ЭПФ, обусловлен набором оптимальных свойств. Таковыми, в частности, являются температурные интервалы мартенситных превращений (МП), величина ЭПФ, величина напряжения мартенситного сдвига, деформационная и температурная циклоустойчивость и др. [29-32]. Для целенаправленного получения оптимальных физико-механических свойств необходимо исследовать многокомпонентные сплавы на основе никелида титана.

Конструкции, изготовленные из сплавов на основе $TiNi$, при использовании часто подвергаются воздействию внешней нагрузки и температуры. Наибольший интерес при создании таких конструкций вызывает стабильность свойств используемого материала. Известно, что критические температуры и критические напряжения для мартенситного превращения $B2 \leftrightarrow B19'$ в $NiTi$ очень чувствительны к циклированию, как в случае термо-, так и в случае механического циклирования [33, 34]. В процессе термоциклирования через область мартенситных превращений в сплавах происходит накопление дефектов, которое получило название «фазовый наклеп» [29]. Изучение изменения параметров, отражающих физико-механические свойства сплавов в области МП, является необходимым аспектом понимания природы влияния термоциклирования на свойства сплавов [35, 36].

С одной стороны, сплавы на основе $TiNi$ являются наиболее распространенными из сплавов с ЭПФ в силу сочетанием своих уникальных функциональных свойств [2]. С другой — бинарные сплавы на основе $TiNi$ в области эквиатомного состава не в полной мере проявляют высокую функциональных свойств [36-38]. Согласно данным [2, 4, 39-41] в сплавах на основе $TiNi$ при термоциклировании через температурную область МП происходит изменение параметров ЭПФ, температурных областей МП. Кроме того, даже происходит изменение стадийности МП [37, 38, 42] и накопление необратимой деформации [40, 43-45].

При термоциклировании сплавов на основе $TiNi$ изменение параметров ЭПФ связано с увеличением плотности дефектов и их движением и, как следствие, их влиянием на интенсивность зарождения мартенситных кристаллов и на подвижность межфазных границ при МП [46-48]. Для повышения стабильно-

сти свойств сплавов с ЭПФ используют разные подходы и методы [2, 4, 47, 49-51]. В целом разные методы и способы приводят часто к затруднению процесса накопления необратимой деформации при термоциклировании сплавов на основе $TiNi$.

Приведенные в литературе представления о механизмах накопления необратимой деформации при термоциклировании носят дискуссионный характер. В серии работ одних авторов показано, что необратимая деформация накапливается при охлаждении в процессе прямого МП [43, 48, 52]. Другими авторами утверждается, что необратимая деформация накапливается во время нагревания на стадии обратного МП [53, 54]. С одной стороны, существующее на данный момент разнообразие различных представлений о механизмах накопления необратимой деформации при термоциклировании связано со сложной природой процессов, проходящих при МП. С другой стороны, данное разнообразие обусловлено чувствительностью МП к химическому составу сплавов на основе $TiNi$ и его термообработки.

Кроме того, другим важным фактором является величина действующего напряжения во время термоциклирования. Известно, что стабильность функциональных свойств зависит от того, как величина напряжения, действующего при термоциклировании, соотносится с пределом переориентации мартенситной фазы [2, 40, 47, 55]. Так, если действующее напряжение меньше предела переориентации, то величина эффектов пластичности превращения и памяти формы возрастает при увеличении числа термоциклов [40]. Если же действующее напряжение превышает предел переориентации, то величина эффекта пластичности превращения уменьшается при увеличении числа термоциклов, а величина накопленной деформации значительно возрастает [40].

При этом не принимается во внимание специфика термоупругих МП в сплавах данного класса, а именно наличие слабой устойчивости кристаллической решетки в области МП.

Поэтому с практической точки зрения важны данные об общих закономерностях изменений структурно-фазовых состояний в сплавах на основе никелида титана, поскольку это позволит выявить механизмы накопления необратимой деформации при термоциклировании. В литературе этому вопросу уделено достаточно большое внимание. Тем не менее механизм накопления необратимой деформации при термоциклировании в сплавах на основе $TiNi$ до конца не изучен. Поэтому необходимо выделить из всего множества известных в литературе работ ключевые, которые могут стать основополагающими при создании адекватной модели, описывающей структурно-фазовые изменения при термоциклировании в сплавах с неустойчивой кристаллической решеткой в области ФП.

В работе [56] на основе исследований влияния термоциклирования на структурно-фазовые состояния в многокомпонентных сплавах на основе никелида титана $\text{Ti}_{49,95}\text{Ni}_{49,75-x}\text{Mo}_{0,31}\text{Co}_x$ получены важные закономерности. Был использован классический метод для определения температурных интервалов прямого и обратного МП и последовательности превращений в исследуемых сплавах на основе никелида титана. Это метод измерения электросопротивления в зависимости от температуры [2].

В литературе существуют разные теоретические подходы в описании кривых электросопротивления в области МП [57]. Так, в [58] рассматриваются температурные зависимости кривых электросопротивления в области ФП в сплавах на основе никелида титана как для переходов пайерлсовского типа. Оценку эволюции изменения физических свойств в сплаве при различных воздействиях (термоциклирование и отжиг) в [56] применили при помощи измерения площади под температурной кривой электросопротивления в области прямого МП.

Следует отметить ряд важных моментов. Во-первых, особенностью на температурной кривой электросопротивления является суперпозиция ряда явлений: появление кристаллов новой фазы, обладающей разными значениями удельного сопротивления, характеризующейся наличием высокой концентрации межфазных границ, наличием упругих полей напряжений при росте кристаллов новой фазы и других явлений. Все это может быть представлено при помощи системы феноменологических уравнений, описывающих последовательность $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ [44, 45].

Во-вторых, классическая температурная зависимость электросопротивления проводников в температурной области вдали от МП имеет линейный вид: $\rho = \rho_0(1 + \alpha T)$. Всякое отклонение графика зависимости $\rho = f(T)$ от прямой в области температур, предшествующих МП, говорит об изменении числа и вида центров рассеяния электронов, в качестве которых выступают, как правило, дефекты структуры, фононы и т.п. (например, большие статические смещения атомов из узлов кристаллической решетки, т.е. нарушения трансляционной периодичности решетки — некие аналоги тепловых фононов). Именно такие значительные статические смещения как раз и наблюдаются в предпереходных слабоустойчивых состояниях сплавов данного класса [1].

Таким образом, фактически площадь под кривой характеризует «мощность» образования рассеивающих электроны проводимости дефектов. Можно понимать, что в этой слабоустойчивой предпереходной области фактически реализуется сосуществование целого набора виртуальных и реальных фазовых и структурных состояний системы, которые симметрично различаются, а термодинамически очень близки. Так, в [1] показано, что взаимодействие по-

лей деформаций, возникающих в окрестности дефектов, в зависимости от их симметрии способствует реализации мартенситного перехода из ОЦК- или ω -подобные структуры. В этом подходе изменение площади под кривой характеризует скорость накопления рассеивающих электроны «дефектов» (можно понимать, что и набор центров зарождения возможных фаз и структур) на i -м цикле, т.е. в термодинамически слабоустойчивом состоянии системы сосуществует целый набор возможных структур, из которых позднее реализуется цепочка структур фактического структурно-фазового превращения (путь перехода). Естественно, это интегральная характеристика, которая характеризует слабоустойчивое (в каком-то смысле жидкоподобное) состояние системы и его предрасположенность к реализации целого набора различных структурных состояний вблизи границы потери устойчивости [1, 59].

В рассматриваемом случае термомеханическая обработка сплавов на основе никелида титана приводит к созданию дефектной структуры, что хорошо проявляется как в изменении температурных зависимостей электросопротивления, так и в уширении структурных линий на рентгенограммах [1]. Дефекты структуры своими упругими полями напряжений оказывают значительное влияние на предмартенситные слабоустойчивые состояния, обусловленные ближним порядком смещений атомов в фазе $B2$ и промежуточных структур сдвига.

Особенности изменения электросопротивления в сплавах $\text{Ti}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mo})$. На основе исследований зависимостей электросопротивления от температуры в [56] были получены характерные зависимости для сплавов с последовательностью переходов $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$. Их анализ обнаружил изменения как вида кривых электросопротивления, так и температурной области особенностей в зависимости от концентрации легирующего элемента Co . С ростом концентрации Co происходит уширение пиков на зависимостях при понижении температуры и смещение характеристических температур МП, при этом последовательность МП $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ не меняется.

На основе температурных закономерностей были построены концентрационные зависимости характеристических температур МП для сплавов $\text{Ti}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mo})$. Сравнение полученных данных с [60] обнаруживает, что полученные значения температуры T_R начала превращения $B2 \rightarrow R$ совпадают с данными других авторов для тройных сплавов $\text{Ti}(\text{Ni}, \text{Co})$. В этом случае температурная область МП $R \rightarrow B19'$ в многокомпонентных исследуемых сплавах заметно ниже, чем в тройных сплавах $\text{Ti}(\text{Ni}, \text{Co})$, т.е. легирование Co приводит к более значительному понижению характеристических температур МП, чем в сплавах TiNi , но в то же время не оказывает за-

метного влияния на температуру T_R фазового перехода $B2 \rightarrow R$.

Влияние отжига на мартенситные превращения в сплавах $Ti_{49,94}Ni_{50-x}Co_xMo_{0,31}$. Исследование влияния отжига на температурные зависимости электросопротивления позволило выявить следующее. В образцах, отожженных при $T = 50^\circ C$ в течение 1 ч и закаленных после отжига от $T = 800^\circ C$, температуры T_R начала прямого МП $B2 \rightarrow R$ и $R \rightarrow B19'$ практически остаются неизменными. В это же время форма кривых температурных зависимостей электросопротивления в области МП по-разному изменяется при различных концентрациях легирующего элемента. Из графиков следует, что в бинарных и многокомпонентных сплавах с малым содержанием легирующего элемента пик кривой электросопротивления в области МП становится более острым после отжига, а в сплаве с 3 ат. % Со наблюдается заметное уширение пика на температурной кривой электросопротивления при прямом МП.

Таким образом, отжиг отражается на температурных зависимостях кривых электросопротивления в изменении только формы пиков в области МП, но не привел к заметному изменению характеристических температур МП.

Влияние термоциклирования на температурные интервалы мартенситных превращений в сплавах $Ti(Ni,Co,Mo)$. Исследование влияния термоциклирования на температурные интервалы было проведено на температурных зависимостях электросопротивления в многокомпонентных сплавах $Ti(Ni,Co,Mo)$. Полученные зависимости позволили выделить следующие важные особенности. Во-первых, термоциклирование привело к незначительному понижению характеристических температур МП. Во-вторых, после термоциклирования форма пиков кривых электросопротивления в области перехода заметно изменилась. Были построены зависимости температуры начала МП $R \rightarrow B19'$ (M_H) от номера цикла, которые наглядно показали, что M_H выходит на насыщение после 10-го цикла и термоциклирование незначительно понижает температуры начала МП в исследуемых сплавах. Термоциклирование оказывает значительное влияние на температурные интервалы МП в бинарных сплавах на основе никелида титана, что согласуется с известными данными [2]. Было также получено, что в закаленных многокомпонентных сплавах $Ti(Ni,Co,Mo)$ термоциклирование не оказывает заметного влияния на температуру начала прямого превращения (M_H) по сравнению с бинарными сплавами на основе никелида титана. При этом ширина температурного интервала прямого МП ($M_H - M_K$) в этих сплавах монотонно увеличивается с ростом номера цикла. В прошедших отжиг сплавах изменяются температуры начала МП и характер влия-

ния термоциклирования на МП. Отжиг приводит к заметному повышению температуры M_H в сплавах с 0,5 и 1,5 ат. % Со, но к понижению в сплаве 3 ат. % Со.

Термоупругие МП ярко проявляют гистерезис физико-механических свойств при изменении температуры в области перехода. Форма и ширина петель гистерезиса отражают особенности этих превращений [1]. В результате анализа температурных зависимостей кривых электросопротивления были определены значения температурных интервалов прямого МП ($M_H - M_K$) в зависимости от номера цикла. Было установлено, что в закаленных сплавах термоциклирование приводит к монотонному увеличению температурного интервала МП с выходом на насыщение после 10-го цикла. При этом характер этих зависимостей не зависит от концентрации легирующего элемента, то есть в серии кривые $(M_H - M_K) = f(n)$ для сплавов с разной концентрацией легирующего элемента являются подобными. Совсем другая ситуация наблюдается для сплавов, подвергнутых отжигу. Функциональный характер изменения $(M_H - M_K)$ от номера цикла в сплавах с концентрацией 0,5 и 1,5 ат. % Со в отожженных образцах подобен (как и на закаленных сплавах), тогда как в сплаве с 3 ат. % Со наблюдается понижение $(M_H - M_K)$ от номера цикла. Такое различие функциональных зависимостей $(M_H - M_K) = f(n)$ отражает разное влияние термоциклирования на МП. Важным является следующее. Так как движение межфазных границ при росте мартенситных кристаллов в матричной фазе приводит к появлению полей упругих напряжений (при этом матричная фаза находится в слабоустойчивом или неустойчивом состоянии), то это приводит, в свою очередь, к образованию широкого спектра самых разнообразных структурных дефектов (по отношению к исходной кристаллической решетке).

Полученные данные позволяют констатировать, что в закаленных сплавах термоциклирование монотонно уменьшает подвижность мартенситных границ независимо от концентрации легирующего элемента в сплавах $Ti(Ni,Co,Mo)$.

Отжиг сплавов с различной концентрацией легирующего элемента приводит к разному влиянию термоциклирования на подвижность межфазных границ. В сплаве $Ti_{49,94}Ni_{49,25}Co_{0,5}Mo_{0,31}$ термоциклирование слабо уменьшает их подвижность, в $Ti_{48,94}Ni_{49,25}Co_{1,5}Mo_{0,31}$ значительно уменьшает, а в сплаве $Ti_{48,94}Ni_{46,75}Co_3Mo_{0,31}$ наблюдается небольшое увеличение подвижности межфазных границ. Так как изменение концентрации легирующего элемента приводит к росту числа атомов Со на подрешетке Ni [57], т.е. к изменению электронной концентрации, то это вызывает как изменение формы кривых электросопротивления, смещения МП в область низких температур, так и ширины температурного интервала МП.

Анализ полученных температурных зависимостей электросопротивления однозначно обнаруживает, что влияние циклирования практически прекращается после 10 цикла. Причем термоциклирование оказывает заметное влияние на высоту пиков кривых электросопротивления в области мартенситных переходов $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$.

Дальнейшее исследование влияния концентрации легирующего элемента и термообработки на МП было проведено с учетом изменений площадей пиков на температурных зависимостях кривых электросопротивления в области МП. Получено, что при малом содержании легирующего элемента наблюдается значительный прирост площади пика на кривой электросопротивления в области МП с выходом на насыщение после 20-го цикла. В сплавах с более высоким содержанием Со наблюдается незначительное увеличение площади.

Подобные зависимости были получены для отожженных сплавов. Отжиг слабо изменил зависимость $\delta_s = f(n)$ для сплава $Ti_{49,94}Ni_{48,25}Co_{0,5}Mo_{0,31}$ (с небольшой концентрацией легирующего элемента) и практически не оказал влияния в сплавах с более высоким содержанием легирующего элемента.

Важная роль термоциклирования и термообработки в протекании МП следует из анализа зависимостей от температуры изменения площадей под кривой электросопротивления δ_s в интервале прямого МП. Были выделены две группы сплавов. Первая группа представлена микролегированными сплавами, в которых содержание легирующего компонента $\sim 0,5$ ат.% Со. В них термоциклирование через область МП приводит к незначительному уменьшению температуры начала МП и к заметному росту площади под кривой. У сплавов другой группы (с более высоким содержанием Со от 1,5 до 3 ат.%) совершенно другая функциональная зависимость $\delta_s = f(M_H)$. В этих сплавах, закаленных от 800°C, термоциклирование приводит к небольшому понижению температуры M_H и слабо меняет δ_s . Термоциклирование отожженных сплавов практически не меняет δ_s , но в сплаве с 3 ат.% Со приводит к значительному понижению температуры начала МП (M_H). Такое поведение отражает структурно-фазовые изменения в сплавах после отжига, в результате которого образовавшиеся вторичные фазы типа $Ti_3(Ni,Co)_4$, $Ti_2(Ni,Co)_3$ и $Ti(Ni,Co)_3$ оказывают значительное влияние на стабильность кристаллической решетки аустенитной фазы с $B2$ -структурой. Это явление находит подтверждение в литературе [38–41, 47–59].

Такой разный отклик температурных кривых электросопротивления на термоциклирование вызвано, вероятно, следующими процессами в сплавах. Отклонение от линейной температурной зависимости электросопротивления в области, предшествующей МП, вызвано изменением числа и вида центров

рассеяния электронов, в качестве которых могут выступать дефекты структуры или фононы. Эти дефекты сопровождаются большими статическими смещениями атомом из узлов кристаллической решетки, т.е. приводят к нарушениям трансляционной периодичности решетки. Такие значительные статические смещения являются характерными для сплавов, в которых накануне термоупругих МП наблюдаются хорошо выраженные слабоустойчивые предпереходные состояния. Таким образом, экспериментально обнаруженные зависимости изменения площадей под кривыми электросопротивления от температуры в интервале прямого МП отражают фактически разный характер изменения «мощности» образования рассеивающих электроны проводимости дефектов при термоциклировании в зависимости от концентрации легирующих элементов.

Микролегирование кобальтом никелида титана проявилось в хорошо выраженном росте центров рассеяния электронов в сплаве в результате термоциклирования через область МП при незначительном понижении температуры начала МП. В сплавах с более высокой концентрацией кобальта термоциклирование уже не приводит к такому значительному росту центров рассеяния электронов в области МП. Фактически это отражает наличие слабоустойчивой предпереходной области в микролегированных кобальтом сплавах на основе никелида титана, что способствует образованию целого набора виртуальных и реальных состояний, которые симметрично различаются, а термодинамически очень близки. Более детальный анализ структурно-фазовых состояний и свойств слабоустойчивых состояний других систем можно найти в [60–89].

Заключение. В сплавах $Ti(Ni,Co,Mo)$ отмечено, что нелинейный характер изменения температурных зависимостей электросопротивления при термоциклировании и термообработке в предшествующей мартенситному превращению области отражает наличие области слабоустойчивых предпереходных состояний вблизи границы потери устойчивости. Установлено необычное влияние термоциклирования через область мартенситного превращения на температурные зависимости кривых электросопротивления в микролегированных многокомпонентных сплавах на основе никелида титана, а именно термоциклирование приводит к заметному росту площади под температурной кривой электросопротивления, но при этом не было обнаружено заметного изменения температуры начала МП. В сплавах $Ti(Ni,Co,Mo)$ с более высоким содержанием Со характер изменения кривых электросопротивления от температуры значительно отличается от подобных зависимостей в микролегированных сплавах. Важным является то, что в исследуемых сплавах термоциклирование заканчивает свое существенное воздействие на МП к 10-му циклу.

Полученные результаты позволяют констатировать, что влияние термоциклирования через область МП в сплавах с хорошо выраженными слабоустойчивыми предмартенситными состояниями приводит к развитию фазового наклепа с широким спектром дефектов. Эти дефекты оказывают влияние и на подвижность межфазных границ и могут давать значительный вклад в увеличение центров рассеяния электронов. В ряде случаев на кривой зависимости конфигурационной энергии от температуры наблюдаются горизонтальные участки (в некотором интервале температур). Указанные участки соответствуют

разным структурным состояниям системы, разница между энергиями которых очень мала.

Проанализированные экспериментальные данные свидетельствуют о слабой устойчивости этих структурно-фазовых состояний системы относительно структурно-фазовых взаимопревращений. В приближении термодинамической вероятности реализации этих состояний в случае конечных температур можно ожидать их сосуществование в одной системе или взаимопревращений при минимальном термическом воздействии.

Библиографический список

1. Потекаев А.И., Клопотов А.А., Козлов Э.В., Кулагина В.В. Слабоустойчивые предпереходные структуры в никелиде титана. — Томск, 2004.
2. Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н., Чекалкин Т.Л., Олесова В.Н., Дамбаев Г.Ц., Сысолятин П.Г., Фомичев Н.Г., и др. Медицинские материалы с памятью формы. — Т. 1. — Томск, 2011.
3. Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н. Предпереходные явления и мартенситные превращения в сплавах на основе никелида титана // Известия ВУЗов. Физика. — 1985. — № 5.
4. Otsuka K., Ren X. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys Progress in Materials Science. — 2005. — № 50.
5. Потекаев А.И., Плотников В.А. Акустическая диссипация энергии при термоупругих мартенситных превращениях. — Томск, 2004.
6. Киреева И.В., Платонова Ю.Н., Чумляков Ю.И. Влияние водорода и числа вариантов частиц на обычный и двойной эффект памяти формы в монокристаллах TiNi // Известия ВУЗов. Физика. — 2006. — Т. 59, № 10.
7. Ерофеев В.Я., Монасевич Л.А., Павская В.А., Паскаль Ю.И. Фазовый наклеп при мартенситном превращении никелида титана // ФММ. — 1994. — Т. 53, № 5.
8. Плотников В.А., Морева М.В. Деформационный гистерезис при термоупругих мартенситных превращениях в никелиде титана в условиях механического нагружения // Известия ВУЗов. Физика. — 2015. — Т. 58, № 1.
9. Паскаль Ю.И., Ерофеев В.Я., Монасевич Л.А., Павская В.А. Мартенситная деформация никелида титана // Известия ВУЗов. Физика. — 1982. — № 6.
10. Лотков А.И., Гришков В.Н. Никелид титана. Никелид титана. Кристаллические структуры и фазовые превращения // Известия ВУЗов. Физика. — 1985. — № 5.
11. Козлов Э.В., Тайлашев А.С., Клопотов А.А., Мейснер Л.А. Неустойчивость кристаллической решетки накануне структурных фазовых превращений // Известия ВУЗов. Физика. — 1985. — № 5.
12. Потекаев А.И., Клопотов А.А., Морозов М.М., Маркова Т.Н., Громов В.Е., Кулагина В.В. Структурные особенности бинарных систем со слабоустойчивыми состояниями. — Томск, 2014.
13. Гуфан Ю.М. Структурные фазовые переходы. — М., 1982.
14. Блинов Л.М., Фридкин В.М. Палто С.П., Буне А.В., Даубен П.А. Двумерные сегнетоэлектрики // УФН. — Т. 170, № 3.
15. Лебедев А.И. Фазовые переходы и метастабильные состояния в напряженных пленках SrTiO₃ // ФТТ. — 2016. — Т. 58, вып. 2.
16. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. — М., 1980.
17. Тяпкин Ю.Д., Лясоцкий И.В. Внутрифазовые превращения // Итоги науки и техники. МИТОМ. — М., 1981. — Т. 15.
18. Тяпкин Ю.Д. Электронография // Итоги науки и техники. Металловедение и термическая обработка. — М., 1977. — Т. 11.
19. Потекаев А.И., Дмитриев С.В., Кулагина В.В. и др. Слабоустойчивые длиннопериодические структуры в металлических системах. — Томск, 2011.
20. Николин Б.И. Многослойные структуры и политипизм в металлических сплавах. — Киев, 1984.
21. Кондратьев В.В. О формировании многослойных промежуточных мартенситных структур // Металлофизика. — 1981. — Т. 3, Вып. 6.
22. Вуль Д.А., Кривоглаз М.А. Электронная энергия и особенности упорядоченных систем с длинными периодами. I. Перестройка электронного спектра при образовании длиннопериодических структур и изменение электронной энергии // ФММ. — 1981. — Т. 51, вып. 2.
23. Baumann W., Leineweber A., Mittemeijer E.J. The influence of plastic deformation on polytypic phase transformations in TiCr₂ laves phases // Scripta Materialia. — 2010. — Vol. 63, № 11.

24. Устинов А.И., Гаевский А.Ю., Рудь А.Д., Скородневский В.С., Чуистов К.В. Условия и механизмы образования одномерно разупорядоченных структур с большой длиной корреляции // ФММ. — 1986. — Т. 62, вып. 3.
25. Старенченко С.В., Козлов Э.В., Старенченко В.А. Закономерности термического фазового перехода порядок–беспорядок в сплавах со сверхструктурами $L1_2$, $L1_2(M)$, $L1_2(MM)$, $D1_a$. — Томск, 2007.
26. Кристиан Дж. Теория превращения в металлах и сплавах. — М., 1978. Ч. 1.
27. Кан Р. Физическое металловедение. — М., 1968. — Т. 2.
28. Олемской А.И., Коплык И.В. Теория пространственно-временной эволюции неравновесной термодинамической системы // УФН. — 1995. — Т. 165, № 10.
29. Гюнтер В.Э., Домбаев Г.Ц., Сысолятин П.Г. и др. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. — Томск, 1998.
30. Клопотов А.А., Ясенчук Ю.Ф., Абзаев Ю.А., Дементьева М.Г., Козлов Э.В., Потекаев А.И., Солоницына Н.О. Система Ni-Ti. Кристаллогеометрические особенности // Известия ВУЗов. Физика. — 2008. — Т. 51, № 3.
31. Бойко В.С., Гарбер В.С., Косевич А.М. Обратимая пластичность кристаллов. — М., 1991.
32. Потекаев А.И., Клопотов А.А., Марченко Е.С., Кулагина В.В., Клопотов В.Д. Влияние деформации на температурные области мартенситных превращений в сплавах на основе TiNi // Деформация и разрушение. — 2011. — № 11.
33. Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н., Ясенчук Ю.Ф. и др. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. — Томск, 2006.
34. Mohd Jani J., M. Leary. A., Subic. Mark A. Gibson. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities // Mater. Des. Elsevier Ltd. — 2014. — Vol. 56.
35. Сайт Научно-производственного предприятия «МИЦ» и НИИ медицинских материалов [Электронный ресурс] URL: <http://www.sme-implant.com>
36. Matsumoto H. Irreversibility in transformation behavior of equiatomic nickel-titanium alloy by electrical resistivity measurement // J. Alloys Compd. — 2004. — Vol. 368, № 1-2.
37. Lin H., Wu S. Strengthening effect on shape recovery characteristic of the equiatomic TiNi alloy // Scr. Metall. Mater. — 1992. — Vol. 26.
38. Stachowiak G.B., McCormick P.G. Shape memory behaviour associated with the R and martensitic transformations in a NiTi alloy // Acta Met. — 1988. — Vol. 36.
39. Tang W., Sandstrom R. Analysis of the influence of cycling on TiNi shape memory alloy properties // Mater. Des. — 1993. — Vol. 14, № 2.
40. Furuya Y., Park Y.C. Thermal cyclic deformation and degradation of shape memory effect in Ti-Ni alloy // Nondestruct. Test. Eval. — 1992. — Vol. 8-9, № 1-6.
41. Wayman C.M., Comelis I., Shimizu K. Transformation behavior and the shape memory in thermally cycled TiNi // Scr. Metall. — 1972. — Vol. 6.
42. Resnina N., Belyaev S. Multi-stage martensitic transformations induced by repeated thermal cycling of equiatomic TiNi alloy // J. Alloys Compd. — 2009. — Vol. 486, № 1-2.
43. Pelton A.R., Huang G.H., Moinec P., Siuclaird R. Effects of thermal cycling on microstructure and properties in Nitinol // Mater. Sci. Eng. A. — 2012. — Vol. 532.
44. Ezaz T., Wang J., Sehitoglu H., Maier H.J. Plastic deformation of NiTi shape memory alloys // Acta Mater. Acta Materialia Inc. — 2013. — Vol. 61, № 1.
45. Benjamin M. Irradiation swelling, creep, thermal shock and thermal cycling fatigue analysis of cylindrical controlled thermonuclear reactor first wall // Nucl. Eng. Des. — 1974. — Vol. 28, № 1.
46. Miyazaki S., Igo Y., Otsuka K. Effect of thermal cycling on the transformation temperatures of TiNi alloys // Acta Met. — 1986. — Vol. 34.
47. Morgan N.B., Friend C.M. A review of shape memory stability in NiTi alloys // J Phys IV. — 2001. — Vol. 11.
48. Simon T., Kroger A., Somsen C., Dlouhy A. On the multiplication of dislocations during martensitic transformations in NiTi shape memory alloys // Acta Mater. — 2010. — Vol. 58, № 5.
49. Kwarcia J., Lekston Z., Morawiec H. Effect of Thermal Cycling And Ti_2Ni Precipitation on the Stability of the Ni-Ti Alloys // J. Sci. Mater. — 1987. — Vol. 7.
50. Tadaki T., Nakata Y., Shimizu K. Thermal cycling effects in an aged Ni-rich Ti-Ni shape memory alloy // Japan Inst. Met. Trans. — 1987. — Vol. 28, № 11.
51. Khalil-allafi J., Dlouhy A., Eggeler G. Ni_4Ti_3 — precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations // Acta Materialia. — 2002. — Vol. 50.
52. Wasilewski R. Martensitic transformation and fatigue strength in TiNi // Scr. Metall. — 1971.
53. Otsuka K., Ren X. Martensitic transformations in nonferrous shape memory alloys // Mater. Sci. Eng. A. — 1999. — Vol. 273-275.
54. Liu Y., McCormick P. Influence of heat treatment on the mechanical behaviour of a NiTi alloy // ISIJ Int. — 1989. — Vol. 54, № 5.
55. Pelton A.R., Stockel D., Duerig T.W. Medical Uses of Nitinol // Proc. Int. Symp. Shape Mem. Mater. — 1999. — 2000. — Vol. 327-328.
56. Потекаев А.И., Клопотов А.А., Матюнин А.Н., Марченко Е.С., Гюнтер В.Э., Джалолов Ш.А. Влияние фазового наклепа на предмартенситные состояния и на мартенситные превращения в многокомпонентных сплавах Ti(Ni,Co,Mo) с эффектами памяти формы // Материаловедение. — 2010. — № 12.
57. Novak V., Sittner P., Dayananda G.N. et al. Electric resistance variation of NiTi shape memory alloy wires in thermomechanical tests: Experiments and simulation // Materials Science and Engineering. — 2008. — Vol. A481-482.
58. Kolomytsev V.I., Structural Phase Transformations in TiNi-Me and Cu-Al-Me Transition Metal Alloys, Extended Abstract of Doctoral (Med.) Dissertation. — Kiev, 1996.

59. Клопотов А.А., Потекаев А.И., Грибов Ю.А., Козлов Э.В. Размерный фактор, интенсивность изменения фазового состава и особенности поведения атомного объема при мартенситных превращениях в слабоустойчивых сплавах на основе никелида титана // Известия ВУЗов. Физика. — 2003. — Т. 46, № 7.
60. Потекаев А.И. Длиннопериодические состояния металлических сплавов. 1. Анализ структурных особенностей // Известия ВУЗов. Физика. — 1995. — Т. 38, № 6.
61. Потекаев А.И. Длиннопериодические состояния металлических упорядоченных сплавов. 2. Физические представления о природе образования // Известия ВУЗов. Физика. — 1996. — Т. 39. — № 6.
62. Потекаев А.И., Дудник Е.А., Старостенков М.Д., Попова Л.А. Термоактивируемые перестройки структуры бинарного сплава Cu_3Au при отклонении от стехиометрического состава // Известия ВУЗов. Физика. — 2008. — Т. 51, № 10.
63. Потекаев А.И., Дудник Е.А., Старостенков М.Д., Кулагина В.В., Мясниченко В.С. Термоактивируемые перестройки структуры бинарного сплава $CuAu$ при отклонении от стехиометрического состава // Известия ВУЗов. Физика. — 2010. — Т. 53, № 3.
64. Потекаев А.И., Старостенков М.Д., Сеница Н.В., Яшин А.В., Харина Е.Г., Кулагина В.В. Механизмы структурной перестройки в модели нановолокна интерметаллида Ni_3Al , содержащего длиннопериодические антифазные границы, в процессе высокоскоростной деформации одноосного растяжения // Известия ВУЗов. Физика. — 2010. — Т. 53, № 8.
65. Потекаев А.И., Наумов И.И., Кулагина В.В., Удовод В.Н. и др. Естественные длиннопериодические наноструктуры / под ред. А.И. Потекаева. — Томск, 2002.
66. Потекаев А.И., Кулагина В.В. Слабоустойчивые наноструктуры конденсированных систем вблизи границы потери устойчивости // Известия ВУЗов. Физика. — 2008. — Т. 51, № 11/3.
67. Потекаев А.И., Кулагина В.В. Слабоустойчивые наноструктурные состояния систем вблизи границ потери устойчивости // Известия ВУЗов. Физика. — 2009. — Т. 52, № 8/2.
68. Кулагина В.В., Старостенков М.Д., Потекаев А.И., Еремеев С.В. Многочастичные эффективные межатомные потенциалы в вычислительном материаловедении // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. — 2011. — № 3, Т. 8.
69. Клопотов А.А., Потекаев А.И., Козлов Э.В., Кулагина В.В. Слабоустойчивые предпереходные состояния, фазовые переходы порядок-беспорядок и структурные превращения $B2-A1$ в сплавах $Cu - 40 \text{ ат. \% Pd}$ // Известия ВУЗов. Физика. — 2011. — Т. 54, № 9.
70. Потекаев А.И., Клопотов А.А., Кулагина В.В., Гюнтер В.Э. Влияния дефектов структуры на структурно-фазовые превращения в слабоустойчивых состояниях функциональных материалов // Известия ВУЗов. Черная металлургия. — 2010. — № 10.
71. Потекаев А.И., Кулагина В.В. Слабоустойчивые наноструктурные состояния систем вблизи границ потери устойчивости // Известия ВУЗов. Физика. — 2009. — Т. 52, № 8/2.
72. Потекаев А.И., Кулагина В.В. Структурно-фазовые превращения в слабоустойчивых состояниях конденсированных систем // Известия ВУЗов. Физика. — 2011. — Т. 54, № 8.
73. Старостенков М.Д., Потекаев А.И., Сеница Н.В., Яшин А.В., Харина Е.Г., Кулагина В.В. Механизмы структурной перестройки в модели нановолокна интерметаллида Ni_3Al , содержащего длиннопериодические антифазные границы, в процессе высокоскоростной деформации одноосного растяжения // Известия ВУЗов. Физика. — 2010. — Т. 53, № 8.
74. Старостенков М.Д., Потекаев А.И., Маркидонов А.В., Тихонова Т.А., Кулагина В.В. Высокоскоростной массоперенос в кристаллическом алюминии, содержащем цепочки вакансий и межузельных атомов // Известия ВУЗов. Физика. — 2009. — Т. 52, № 9/2.
75. Старостенков М.Д., Потекаев А.И., Сеница Н.В., Яшин А.В., Харина Е.Г., Кулагина В.В. Механизмы структурной перестройки в модели нановолокна интерметаллида Ni_3Al , содержащего длиннопериодические антифазные границы, в процессе высокоскоростной деформации одноосного растяжения // Известия ВУЗов. Физика. — 2010. — Т. 53, № 8.
76. Старостенков М.Д., Потекаев А.И., Сеница Н.В., Яшин А.В., Харина Е.Г., Кулагина В.В. Особенности структурной перестройки в нановолокне интерметаллида Ni_3Al , содержащего длиннопериодические парные термические антифазные границы, в процессе высокоскоростной деформации одноосного растяжения в направлении $\langle 001 \rangle$ // Известия ВУЗов. Физика. — 2011. — Т. 54, № 2.
77. Старостенков М.Д., Маркидонов А.В., Тихонова Т.А., Потекаев А.И., Кулагина В.В. Высокоскоростной массоперенос в ГЦК-металлах, содержащих цепочки вакансий и межузельных атомов // Известия ВУЗов. Физика. — 2011. — Т. 54, № 3.
78. Кулагина В.В., Потекаев А.И., Клопотов А.А., Старостенков М.Д. Влияние плотности планарных дефектов структуры на структурно-фазовые превращения в слабоустойчивом состоянии тетрагональных сплавов // Известия ВУЗов. Физика. — 2012. — Т. 55, № 4.
79. Потекаев А.И., Старостенков М.Д., Кулагина В.В. Влияние точечных и планарных дефектов на структурно-фазовые превращения в предпереходной слабоустойчивой области металлических систем / под общ. ред. А.И. Потекаева. — Томск, 2014.
80. Потекаев А.И. Микроструктура упорядоченного сплава с длинным периодом при температурах ниже T_c // ФММ. — 1986. — Т. 61, № 2.
81. Potekaev A.I. Simulation of the influence of external conditions on long-period ordered phases. Influence of temperature // Phys. Stat. Sol. (a). — 1992. — Vol. 134.

82. Клопотов А.А., Тайлашев А.С., Попов С.Н., Козлов Э.В. Тепловые эффекты превращений В2-А1 в сплаве CuPd // Изв. ВУЗов. Физика. — 1993. — Т. 46, № 2.

83. Потекаев А.И., Кулагина В.В. Влияние антифазных границ на структурно-фазовые превращения в предпереходных состояниях упорядоченных ОЦК-сплавов // Известия ВУЗов. Физика. — 2011. — Т. 54, № 11/3.

84. Потекаев А.И., Чаплыгина А.А., Старостенков М.Д., Попова Л.А., Кулагина В.В., Клопотов А.А. Структурно-фазовые превращения сплавов системы Cu-Pt при атомном упорядочении // Известия ВУЗов. Физика. — 2012. — Т. 55, № 7.

85. Потекаев А.И., Кулагина В.В., Чаплыгина А.А., Попова Л.А., Старостенков М.Д., Клопотов А.А. Структурно-фазовые превращения в сплаве Cu₃Pt при атомном упорядочении // Известия ВУЗов. Физика. — 2012. — Т. 55, № 11.

86. Потекаев А.И., Кулагина В.В., Чаплыгина А.А., Старостенков М.Д., Клопотов А.А. Структурно-фазовые пре-

вращения в сплаве Cu₃Pt5 при атомном упорядочении // Известия ВУЗов. Физика. — 2013. — Т. 56, № 6.

87. Чаплыгина А.А., Потекаев А.И., Чаплыгин П.А., Кулагина В.В., Старостенков М.Д., Гринкевич Л.С. Особенности структурно-фазовых превращений сплава CuZn при термоциклировании // Известия ВУЗов. Физика. — 2016. — Т. 59, № 5.

88. Чаплыгин П.А., Старостенков М.Д., Потекаев А.И., Чаплыгина А.А., Клопотов А.А., Кулагина В.В., Гринкевич Л.С. Структурно-фазовые превращения ОЦК-сплава при термоциклировании // Известия ВУЗов. Физика. — 2015. — Т. 58, № 4.

89. Потекаев А.И., Чаплыгина А.А., Кулагина В.В., Чаплыгин П.А., Старостенков М.Д., Гринкевич Л.С. Структурно-фазовые превращения сплава CuZn при термосило-вом циклировании // Известия ВУЗов. Физика. — 2016. — Т. 59, № 10.