

05

Влияние Nb на функциональные свойства закаленных поликристаллов высокотемпературного сплава NiTiHf с памятью формы

© А.И. Тагильцев¹, Е.Ю. Панченко¹, Ю.И. Чумляков¹, М.Н. Волочаев²

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

² Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

E-mail: antontgl@mail.tsu.ru

Поступило в Редакцию 6 апреля 2026 г.

В окончательной редакции 23 июня 2026 г.

Принято к публикации 24 июня 2026 г.

Экспериментальные исследования показали, что легирование 15 at.% Nb поликристаллов сплава $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{34.7}\text{Hf}_{15}$ приводит к изменению внутренней микроструктуры материала (появляются неравноосные частицы фазы $\beta\text{-Nb}$, размеры которых могут достигать $2\text{ }\mu\text{m}$), а также к повышению характеристических температур мартенситных превращений $B2-B19'$, что позволяет наблюдать развитие эффекта памяти формы вплоть до $A_f = 473\text{ K}$. Легирование 2.5 at.% Nb снижает характеристические температуры мартенситных превращений, критические напряжения образования ориентированного мартенсита и позволяет дополнительно индуцировать высокотемпературную сверхэластичность в широком температурном интервале (80 K) с величиной обратной деформации $\sim 0.9 (\pm 0.1)\%$ без выделения частиц, обогащенных Nb.

Ключевые слова: сплавы с памятью формы, мартенситное превращение, высокотемпературная сверхэластичность, поликристаллы, легирование.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.19.63593.20717

Сплавы с эффектом памяти формы (ЭПФ) на основе NiTiHf представляют собой один из ключевых классов функциональных металлических материалов с памятью формы благодаря сочетанию высоких характеристических температур мартенситных превращений (МП) $B2-B19'$ [1,2] с хорошей циклической стабильностью функциональных свойств [3], что делает их перспективными для применения в аэрокосмической области, микросистемной технике, а также инженерии. Сплавы NiTiHf способны обеспечивать работу до температур значительно выше $100\text{ }^\circ\text{C}$ и сохранять величину обратной деформации на уровне нескольких процентов при многоцикловых нагрузках [3], что расширяет границы применения по сравнению с традиционными бинарными NiTi-материалами.

Однако широкое внедрение NiTiHf-сплавов в коммерческие и промышленные приложения сталкивается с рядом ограничений в обработке материала, прежде всего с низкой пластичностью в горячем и холодном состояниях, высокой хрупкостью. Эти проблемы обусловлены как высокими прочностными характеристиками матрицы, так и образованием трудноуправляемых вторичных фаз. Для преодоления этих недостатков перспективным направлением является введение дополнительных легирующих добавок, которые могли бы изменять микроструктуру без существенного ухудшения функциональных свойств [1].

В последние годы значительное внимание привлекают сплавы NiTiHf, легированные ниобием. Nb является переходным металлом с высокой температурой плавления

и способностью формировать мягкую β -фазу, что обеспечивает улучшение пластичности и коррозионной стойкости сплава. Исследования показывают, что введение высокой концентрации Nb в материал ($> 5\text{ at.}\%$) приводит к образованию фазы $\beta\text{-Nb}$, которая распределяется в матрице, может значительно увеличивать пластичность материала и решить одну из основных проблем сплавов системы NiTiHf [4]. Дополнительно в сплавах NiTiHfNb отмечается повышение температуры мартенситных превращений, что важно для стабилизации функциональных свойств при высоких температурах.

Легирование Nb приводит к развитию высокотемпературной сверхэластичности (СЭ) с высокой циклической стабильностью в тонких проволоках NiTiHf [5]. Однако подробных исследований функциональных свойств и их связи с внутренней микроструктурой при различной концентрации Nb в литых материалах не проводилось. Кроме того, не исследовались системы NiTiHf с концентрацией Nb менее 5 at.%, тогда как в сплавах NiTi показано, что подобное легирование и распределение Nb в твердом растворе может приводить к изменениям характеристических температур [6].

Поэтому целью настоящей работы является исследование влияния Nb на развитие термоупругих МП $B2-B19'$ и проявление высокотемпературных функциональных свойств в высокопрочных поликристаллах сплавов NiTiHf(Nb).

Поликристаллы сплавов $(\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{34.7}\text{Hf}_{15})_{100-x}\text{Nb}_x$ ($x = 0, 15\text{ at.}\%$) и $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{32.2}\text{Hf}_{15}\text{Nb}_{2.5}$ получены путем электродуговой плавки из компонентов высокой чистоты

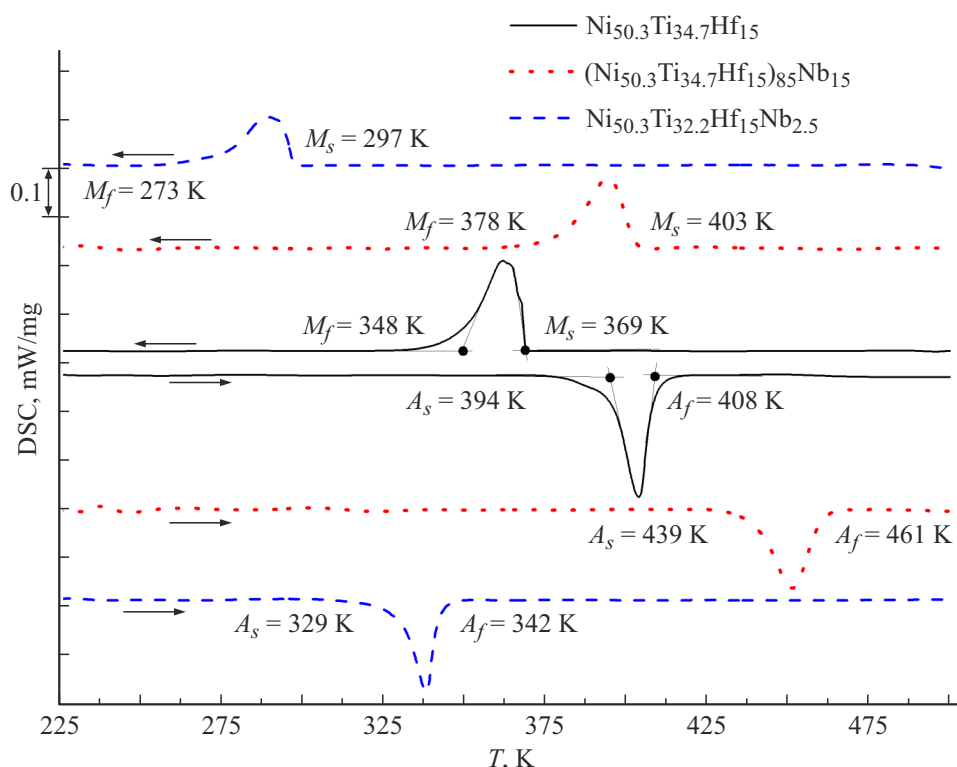


Рис. 1. Калориметрические кривые при охлаждении/нагреве закаленных поликристаллов сплавов $(\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{34.7}\text{Hf}_{15})_{100-x}\text{Nb}_x$ ($x = 0, 15 \text{ at.}\%$) и $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{32.2}\text{Hf}_{15}\text{Nb}_{2.5}$.

ты (99.99 %). Для получения двухфазного состава сплава $(\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{34.7}\text{Hf}_{15})_{85}\text{Nb}_{15}$ (или $\text{Ni}_{42.75}\text{Ti}_{29.50}\text{Hf}_{12.75}\text{Nb}_{15}$) ниобий вводили в сплав относительно всей матрицы $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{34.7}\text{Hf}_{15}$. Образцы для механических исследований на сжатие вырезались посредством электронской резки в форме параллелепипедов со сторонами $3 \times 3 \times 6 \text{ mm}$. Перед механическими испытаниями все образцы отжигались при 1223 K в течение 2 h с последующей закалкой в воду [7]. Характеристические температуры МП исследовались методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) со скоростью охлаждения/нагрева 10 K/min на установке DSC 404 F1. Микроструктура сплавов изучалась на тонких фольгах с использованием просвечивающего электронного микроскопа Hitachi HT-7700. Механические испытания проводились на механическом dilatометре и электромеханической настольной разрывной машине Instron 5969 с максимальной скоростью нагрузки/разгрузки

$6 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Более подробное описание методик исследования представлено в работе [7].

На рис. 1 изображены кривые ДСК (скорость охлаждения/нагрева 10 K/min) для всех изученных в работе сплавов, а полученные характеристики термоупругих МП B2–B19' представлены в таблице. Показано, что легирование 15 at.% Nb приводит к увеличению характеристических температур мартенситных превращений на 30–50 K и температурных интервалов развития МП на 8 K, а также к росту термического гистерезиса на 17 K по сравнению со сплавом $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{34.7}\text{Hf}_{15}$. Легирование 2.5 at.% Nb, наоборот, снижает характеристические температуры МП на $\sim 70 \text{ K}$ и увеличивает термический гистерезис на 8 K по сравнению с поликристаллами $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{34.7}\text{Hf}_{15}$. Величина изменения энтальпии при прямом МП B2–B19' в исследованных материалах различается и составляет 16 J/g в закаленных поликристаллах $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{34.7}\text{Hf}_{15}$, 13 J/g при легировании 15 at.% Nb и 10 J/g при легировании 2.5 at.% Nb. Полученные значе-

Параметры термоупругих МП B2–B19' в закаленных от 1223 K (2 h) поликристаллах сплавов, полученные при помощи ДСК

Сплав	M_s, K	M_f, K	A_s, K	A_f, K	Δ_1, K	Δ_2, K	$\Delta T, \text{K}$	$\Delta H^{B2-B19'}, \text{J/g}$
$\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{34.7}\text{Hf}_{15}$	369	348	394	408	21	14	42.5	16
$(\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{34.7}\text{Hf}_{15})_{85}\text{Nb}_{15}$	403	378	439	461	25	22	59.5	13
$\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{32.2}\text{Hf}_{15}\text{Nb}_{2.5}$	297	273	329	342	24	13	50.5	10

Примечание. $\Delta_1 = M_s - M_f$, $\Delta_2 = A_f - A_s$, $\Delta T = (A_s + A_f)/2 - (M_s + M_f)/2$.

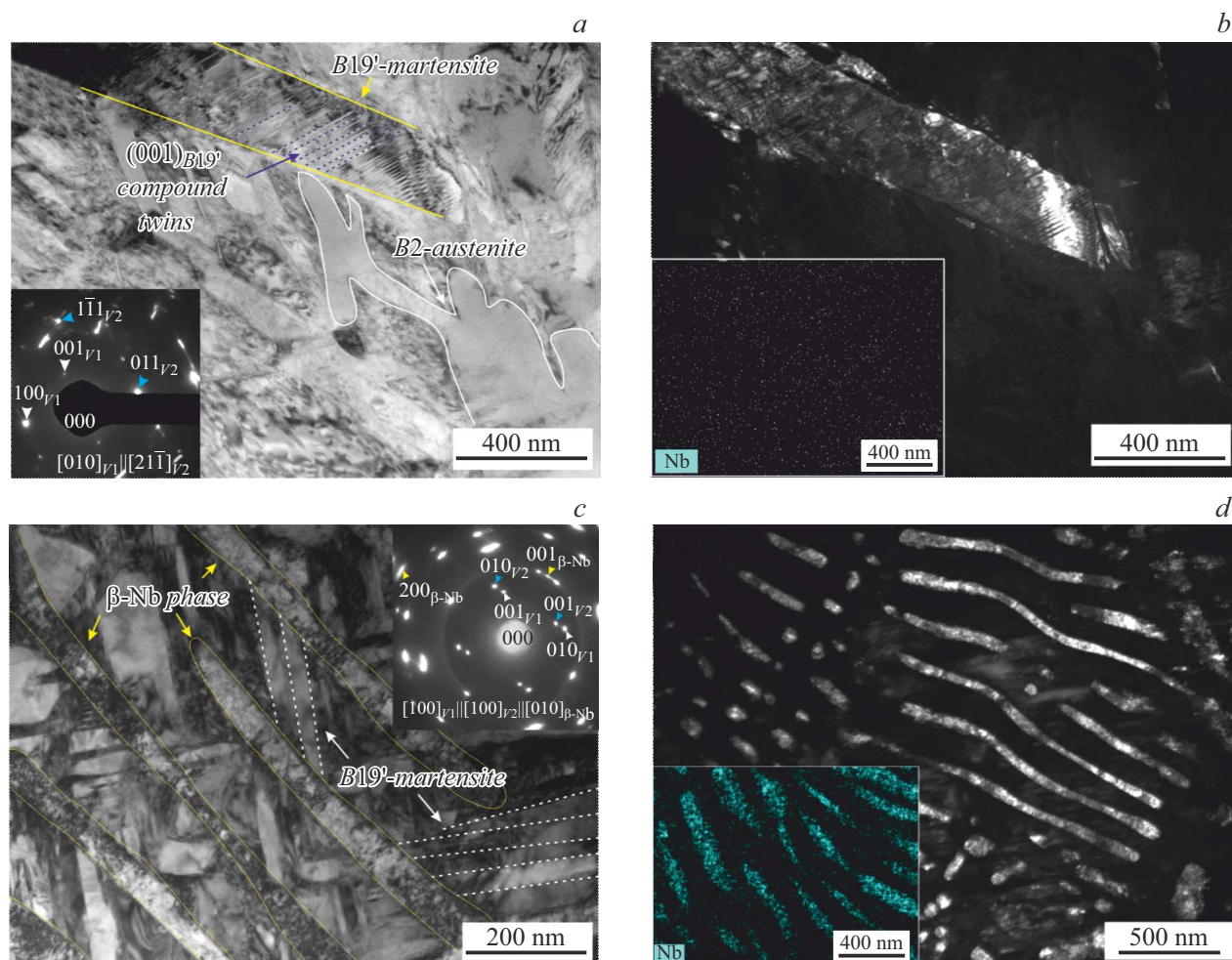


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения микроstructures закаленных поликристаллов сплавов $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{32.2}\text{Hf}_{15}\text{Nb}_{2.5}$ (*a, b*) и $(\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{34.7}\text{Hf}_{15})_{85}\text{Nb}_{15}$ (*c, d*). *a* — светлопольное изображение, демонстрирующее структуру аустенита и мартенсита, и соответствующая микродифракционная картина от ламели мартенсита; *b* — темнопольное изображение $B19'$ -мартенсита и распределение Nb в матрице в этой же области; *c* — светлопольное изображение, демонстрирующее мартенситную структуру с частицами фазы $\beta\text{-Nb}$, и соответствующая ему микродифракционная картина; *d* — темнопольное изображение частиц фазы $\beta\text{-Nb}$ и распределение Nb в матрице в этом же месте.

ния энтальпии находятся в соответствии со значениями, представленными в системе NiTiHf и в сплавах на основе NiTi (11.3–15.9 J/g) [8].

Подобное различие характеристик термоупругих МП связано с различной внутренней микроструктурой. На рис. 2 представлены электронно-микроскопические изображения структуры системы NiTiHfNb . В закаленных поликристаллах $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{32.2}\text{Hf}_{15}\text{Nb}_{2.5}$ частиц вторичных фаз не обнаружено, а при комнатной температуре материал находится ниже температуры A_f , поэтому наблюдаются как $B19'$ -мартенсит, так и $B2$ -аустенит (рис. 2, *a*). Кроме того, наблюдается сложная внутренняя микроструктура $B19'$ -мартенсита, которая представлена внутренне сдвойникованными мартенситными ламелями. Подобная микроструктура $B19'$ -мартенсита соответствует микроструктуре закаленных поликристаллов сплава $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{34.7}\text{Hf}_{15}$ и также наблюдалась ранее в

поликристаллах сплава $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{29.7}\text{Hf}_{20}$ [9]. В поли- и монокристаллах сплавов NiTiHf ламели $B19'$ -мартенсита относятся друг к другу как двойники $\langle 011 \rangle$ II типа и содержат внутренние составные двойники $(001)_{B19'}$. Подобные внутренние составные двойники наблюдаются в сплавах NiTi в местах с высоким искажением кристаллической решетки. Наличие таких составных двойников в закаленных поликристаллах сплава NiTiHf(Nb) связано с тем, что атомы Hf обладают наибольшим атомным радиусом и именно они являются источником сильных искажений кристаллической решетки.

При легировании Nb до 2.5 at.% он распределяется равномерно, что подтверждается элементным анализом (вставка на рис. 2, *b*). Легирование 15 at.% Nb в поликристаллах сплава $(\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{34.7}\text{Hf}_{15})_{85}\text{Nb}_{15}$ приводит к двухфазной эвтектической структуре. Наряду с матрицей наблюдается фаза $\beta\text{-Nb}$ (рис. 2, *c, d*), име-

ющая неупорядоченную ОЦК-структуру с параметром решетки $a = 0.3315 \text{ nm}$, близким к параметру решетки чистого Nb. Возможность образования такой эвтектической структуры при легировании 15 at.% Nb была показана ранее на сплаве близкого состава $(\text{Ni}_{50.1}\text{Ti}_{34.9}\text{Hf}_{15})_{85}\text{Nb}_{15}$ [4]. Длина частиц варьируется в широких пределах (от 20 nm до $2 \mu\text{m}$), а межчастичное расстояние составляет около 100 nm . Это приводит к тому, что изменяется морфология мартенсита, и ламели формируются между частицами и ограничены ими, тогда как сам тип двойников не изменяется (рис. 2, c). Анализ химических элементов подтверждает, что Nb в этом случае распределяется неравномерно и сконцентрирован в частицах фазы $\beta\text{-Nb}$ (рис. 2, d).

Проведено исследование высокотемпературного ЭПФ в циклах охлаждение/нагрев под действием постоянной сжимающей нагрузки. В поликристаллах $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{34.7}\text{Hf}_{15}$ высокотемпературный ЭПФ начинает наблюдаться при приложении 250 МПа с величиной обратимой деформации 0.2 % (рис. 3, a). При увеличении внешних напряжений до 500 МПа обратимая деформация возрастает до 0.8 (± 0.1) %, а термический гистерезис, характеризующий рассеяние энергии, составляет 58 К (рис. 3, b).

Легирование 15 at.% Nb не изменяет минимальный уровень напряжений, при котором наблюдается рост ориентированного мартенсита, однако приводит к уменьшению максимальной величины обратимой деформации до 0.4 (± 0.1) % и широкому термическому гистерезису 83 К при приложении 500 МПа. Дальнейшее увеличение приложенных напряжений приводит к появлению и росту необратимой деформации ε_{irr} , что можно объяснить следующим образом. В процессе деформации в материале происходит релаксация упругих напряжений за счет образования дислокаций в матрице и пластической деформации фазы $\beta\text{-Nb}$. Это является основной причиной закрепления мартенситных ламелей в процессе МП и соответственно появления остаточного $B19'$ -мартенсита, что сопровождается необратимой деформацией ε_{irr} и приводит к увеличению термического гистерезиса.

При этом легирование 2.5 at.% Nb (поликристаллы $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{32.2}\text{Hf}_{15}\text{Nb}_{2.5}$) не приводит к значительному росту гистерезиса (65 К), максимальная величина обратимой деформации составляет $\sim 0.6 (\pm 0.1) \%$ при приложении 500 МПа (рис. 3, b), а минимальные напряжения для формирования ориентированной мартенситной структуры уменьшаются до 100 МПа (рис. 3, a) (по сравнению со сплавами $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{34.7}\text{Hf}_{15}$ и $(\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{34.7}\text{Hf}_{15})_{85}\text{Nb}_{15}$).

На рис. 4 представлены кривые напряжение–деформация $\sigma(\varepsilon)$, полученные для исследованных материалов в циклах нагрузка/разгрузка при различных температурах. Критические напряжения образования мартенсита σ_{cr} на кривых $\sigma(\varepsilon)$ определяли как условный предел текучести $\sigma_{0.1}$ (напряжение, при котором пластическая деформация составляет 0.1 % от длины образца). СЭ в поликристаллах исследовалась при температурах $A_f + 20 \text{ K} / \dots / 100 \text{ K}$, при этом во всех состояниях при температуре $A_f + 20 \text{ K}$ наблюдался ЭПФ.

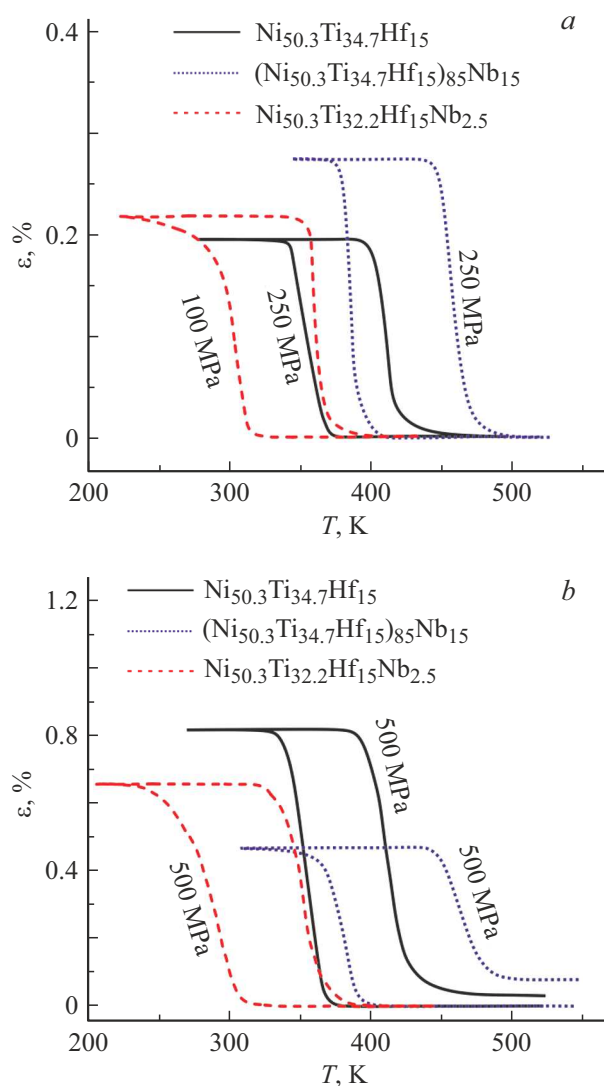


Рис. 3. Кривые $\varepsilon(T)$ для закаленных поликристаллов сплавов при различном уровне приложенных напряжений. *a* — минимальные напряжения для наблюдения ЭПФ, *b* — 500 МПа.

В поликристаллах с 15 at.% Nb СЭ не наблюдается, и при деформирующих напряжениях 1100–1200 МПа превращение на кривых $\sigma(\varepsilon)$ сопровождается значительной необратимой деформацией, что свидетельствует о достижении дислокационного предела текучести материала (рис. 4). Согласно критериям [10], для развития СЭ необходимы высокие прочностные характеристики аустенитной фазы, а также критические напряжения образования мартенсита σ_{cr} должны быть не ниже, чем величина механического гистерезиса $\Delta\sigma$. В сплаве $(\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{34.7}\text{Hf}_{15})_{85}\text{Nb}_{15}$ эти условия не выполняются.

Высокие значения величины механического гистерезиса $\Delta\sigma$ (более 700 МПа) в сплавах $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{34.7}\text{Hf}_{15}$ и $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{32.2}\text{Hf}_{15}\text{Nb}_{2.5}$ превышают величину критических напряжений образования мартенсита σ_{cr} вблизи температуры A_f и приводят к стабилизации мартенсита напряжений. Поэтому СЭ с полностью обратимой деформации

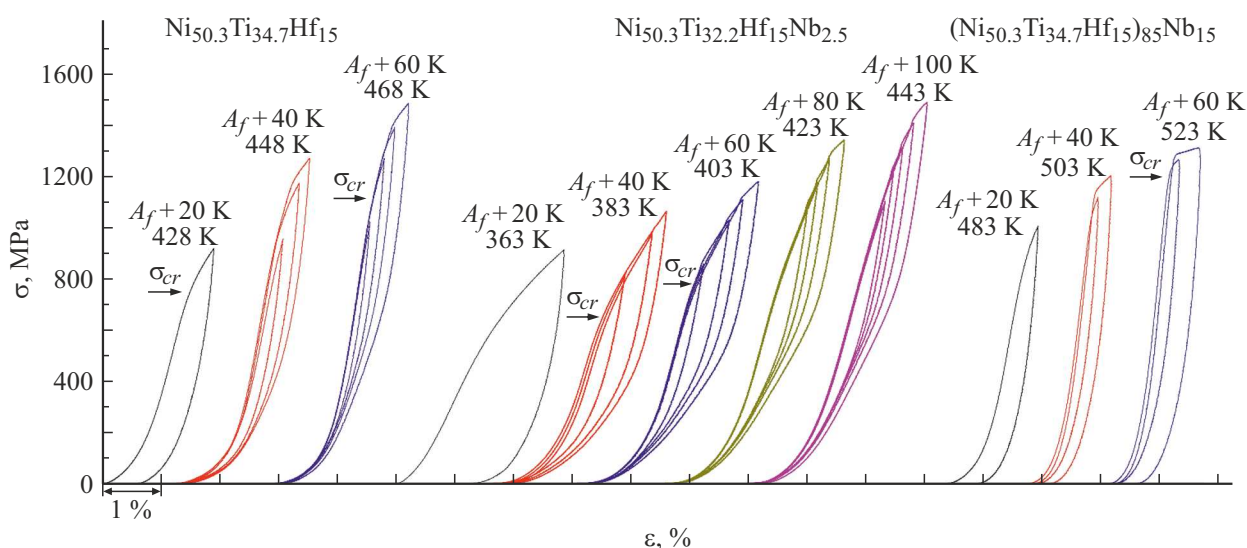


Рис. 4. Кривые $\sigma(\varepsilon)$ для закаленных поликристаллов исследованных сплавов при различных температурах.

ей наблюдается только при $A_f + 40$ K, когда выполняется условие $\Delta\sigma < \sigma_{cr}$. В поликристаллах $Ni_{50.3}Ti_{34.7}Hf_{15}$ высокотемпературная СЭ наблюдается при температуре $A_f + 40$ K/60 K с напряжениями образования мартенсита ~ 1210 МПа и широким механическим гистерезисом ~ 1000 МПа.

Легирование 2.5 at.% Nb приводит к улучшению сверхэластичных свойств в поликристаллах. Во-первых, значительно снижаются критические напряжения образования мартенсита до 730 МПа/890 МПа при температуре $A_f + 40$ K/60 K по сравнению с поликристаллами $Ni_{50.3}Ti_{34.7}Hf_{15}$ без Nb. Во-вторых, уменьшается механический гистерезис до ~ 700 МПа, однако величина рассеяния энергии, рассчитанная как площадь внутри кривой СЭ, увеличивается на 20 % (по сравнению с исходным сплавом без Nb). В-третьих, благодаря снижению гистерезиса $\Delta\sigma$ и сохранению высокой величины дислокационного предела текучести мартенсита, который остается на том же уровне, что и в поликристаллах $Ni_{50.3}Ti_{34.7}Hf_{15}$, стало возможно наблюдать СЭ в широком температурном интервале (до 80 K) с максимальной величиной обратимой деформации $\sim 0.9 (\pm 0.1) \%$.

Таким образом, за счет легирования Nb возможно контролировать характеристические температуры МП, управлять высокотемпературной СЭ и изменять внутреннюю микроструктуру материала. Легирование 15 at.% Nb приводит к отсутствию СЭ, уменьшению прочностных свойств материала и появлению пластичной фазы β -Nb, которая изменяет морфологию ориентированного мартенсита. В свою очередь легирование Nb до 2.5 at.% приводит к равномерному распределению Nb в матрице, уменьшению критических напряжений образования ориентированного $B19'$ -мартенсита, снижению механического гистерезиса по сравнению со сплавом $Ni_{50.3}Ti_{34.7}Hf_{15}$, но при этом сохраняет высокие прочностные характеристики этого сплава. Развитие

МП под нагрузкой не сопровождается пластической деформацией при достижении деформирующих напряжений 1500 МПа. Подобное легирование Nb способствует наблюдению как ЭПФ с обратимой деформацией 0.6 (± 0.1) %, так и высокотемпературной СЭ в широком температурном интервале (80 K) с величиной обратимой деформации $\sim 0.9 (\pm 0.1) \%$.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки (госзадание № FSWM-2024-0007).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. Ma, I. Karaman, R.D. Noebe, Int. Mater. Rev., **55**, 257 (2010). DOI: 10.1179/095066010X12646898728363
- [2] E.Y. Panchenko, A.I. Tagiltsev, E.E. Timofeeva, Y.I. Chumlyakov, E.S. Marchenko, Materials, **16**, 6175 (2023). DOI: 10.3390/ma16186175
- [3] O. Karakoc, C. Hayrettin, D. Canadinc, I. Karaman, Acta Mater., **153**, 156 (2018). DOI: 10.1016/j.actamat.2018.04.021
- [4] J. Chen, S. Zhang, Y. Zhang, J. Zhang, Y. Wen, Q. Yang, S. Huang, X. Wang, Intermetallics, **127**, 106982 (2020). DOI: 10.1016/j.intermet.2020.106982
- [5] X. Huo, M. Jin, Q. Jin, S. Lahkar, G. Huang, W. Lu, X. Wang, Scripta Mater., **218**, 114839 (2022). DOI: 10.1016/j.scriptamat.2022.114839
- [6] M. Piao, S. Miyazaki, K. Otsuka, N. Nishida, Mater. Trans. JIM, **33**, 337 (1992). DOI: 10.2320/matertrans1989.33.337
- [7] A.I. Tagiltsev, A.S. Eftifeeva, E.E. Timofeeva, E.Yu. Panchenko, Yu.I. Chumlyakov, Russ. Phys. J., **68**, 1715 (2025). DOI: 10.1007/s11182-025-03611-z

- [8] N. Hite, D.J. Sharar, W. Trehern, T. Umale, K.C. Atli, A.A. Wilson, A.C. Leff, I. Karaman, *Acta Mater.*, **218**, 117175 (2021). DOI: 10.1016/j.actamat.2021.117175
- [9] S.M. Saghaian, H.E. Karaca, H. Tobe, M. Souri, R. Noebe, Y.I. Chumlyakov, *Acta Mater.*, **87**, 128 (2015). DOI: 10.1016/j.actamat.2014.12.040
- [10] K. Otsuka, C.M. Wayman, *Shape memory materials* (Cambridge University Press, 1998).