

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет МИСИС»

На правах рукописи

РЫКЛИНА ЕЛЕНА ПРОКОПЬЕВНА

НОВЫЙ ПОДХОД К УПРАВЛЕНИЮ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫМ
СОСТОЯНИЕМ И ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ФОРМОВОССТАНОВЛЕНИЯ
НИКЕЛИДА ТИТАНА

05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант д.ф.-м.н., профессор Прокошкин Сергей Дмитриевич

Москва – 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ВЛИЯНИЕ ЗЕРЕННОЙ СТРУКТУРЫ И СУБСТРУКТУРЫ НА МИКРОСТРУКТУРУ ЧАСТИЦ ФАЗЫ Ti_3Ni_4 , ФОРМИРУЮЩУЮСЯ В ПРОЦЕССЕ СТАРЕНИЯ, И КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ.....	20
1.1. Эволюция структуры и мартенситных превращений в сплаве $Ti-50.7$ ат.% Ni при изотермическом отжиге после горячей деформации.....	20
1.2. Структурообразование и эволюция мартенситных превращений в процессе отжига никелида титана после холодной деформации.....	44
1.2.1. Закономерности структурообразования сплава $Ti-50.7$ ат.% Ni после умеренной холодной деформации и изотермического старения.....	47
1.2.2. Структурообразование в процессе старения сплава $Ti-50.7$ ат.% Ni после интенсивной пластической деформации	57
1.2.3. Эволюция мартенситных превращений стареющего сплава $Ti-50.7$ ат.% Ni в результате неизотермического отжига после холодной деформации.....	67
1.2.4. Структурообразование и эволюция мартенситных превращений слабостареющего сплава $Ti-50.2$ ат.% Ni процессе неизотермического отжига после холодной деформации.....	71
1.3. Сравнительные исследования микроструктуры и стадийности мартенситных превращений в B2-аустенит с разным размером рекристаллизованного зерна.....	79
Заключение по главе 1	103
ГЛАВА 2. НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ УПРАВЛЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ СПЛАВОВ $Ti-Ni$ ДЛЯ ДОСТИЖЕНИЯ ПРЕДЕЛЬНО ВЫСОКОГО УРОВНЯ ФОРМОВОССТАНОВЛЕНИЯ.....	96
2.1. Влияние исходного фазового состояния при наведении эффектов памяти формы на свойства сплава $Ti-50.7$ ат. % Ni	106
2.2. Сравнительные исследования функциональных свойств никелида титана с разным структурным состоянием	133
2.2.1. Исследование влияния изотермического старения на функциональные свойства сплава никелида титана.....	133

2.2.2. Влияние неизотермического отжига на функциональные свойства никелида титана.....	136
2.2.2.1. Функциональные свойства стареющего сплава Ti–50.7 ат.% Ni.....	138
2.2.2.2. Функциональные свойства нестареющего сплава Ti–50.0 ат.% Ni.....	148
2.2.2.3. Функциональные свойства слабостареющего сплава Ti–50.2 ат.% Ni	162
2.3. Влияние размера рекристаллизованного зерна В2-аустенита, микроструктуры и стадийности мартенситных превращений на функциональные свойства.....	170
Заключение по главе 2.....	184
ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛИДА ТИТАНА НА ЭФФЕКТЫ ПАМЯТИ ФОРМЫ.....	
3.1. Исследование структуры оксидного слоя никелида титана после отжига.....	190
3.2. Влияние оксидного слоя на температуры мартенситных превращений и функциональные свойства.....	203
Заклучение по главе 3.....	209
ГЛАВА 4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ УСТРОЙСТВ МЕДИЦИНСКОГО И ТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ, ДЕЙСТВУЮЩИХ НА ОСНОВЕ ЭФФЕКТОВ ПАМЯТИ ФОРМЫ.....	
4.1. Клипирующее устройство для создания гемостаза с односторонним и обратимым эффектом памяти формы.....	213
4.1.1. Исследование характеристик формовосстановления.....	229
4.1.2 Измерение реактивных усилий в клипирующих устройствах.....	226
4.1.3 Стендовые (фантомные) испытания клипирующего устройства.....	229
4.2. Разработка технологии термической обработки и наведения эффектов памяти формы в якорной клипсе для фиксации кишечного стента.....	232
4.3. Экстравазальный корректор функции клапанов магистральных вен.....	239
4.4. Разработка хирургических скобок для экстренной хирургии рваных или резаных ран века.....	244
4.5. Разработка датчиков повышения температуры газовой среды.....	247
Заклучение по главе 4.....	253
ГЛАВА 5. АНАЛИЗ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ И РАЗРАБОТКА РЕКОМЕНДАЦИЙ ДЛЯ ЕЕ ОБЕСПЕЧЕНИЯ.....	
	255

5.1. Анализ факторов, обеспечивающих воспроизводимость эффектов	
памяти формы.....	255
5.1.1. Использование разных плавок.....	256
5.1.2. Структурное состояние сплава.....	261
5.1.3. Температурно-деформационные условия наведения ЭПФ....	261
5.1.4. Схема напряженно-деформированного состояния при наведении ЭПФ.....	263
5.1.5. Масштабный фактор и геометрия образца.....	269
5.1.6. Наличие оксидного слоя.....	274
5.1.7. Используемые формулы при расчете характеристик	
формовосстановления.....	275
5.2. Рекомендации для прецизионного управления функциональными свойствами	
никелида титана.....	277
Заключение по главе 5.....	282
ВЫВОДЫ.....	285
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	289
ПРИЛОЖЕНИЕ 1А. Эволюция характеристических температур мартенситных	
превращений сплава Ti–50.7 ат.% Ni	289
ПРИЛОЖЕНИЕ 1Б. Рентгенограммы сплава Ti–50.7 ат.%Ni.....	294
ПРИЛОЖЕНИЕ 1В. Результаты структурных исследований никелида титана.....	303
ПРИЛОЖЕНИЕ 3А. Результаты исследований элементного состава	
оксидного слоя никелида титана.....	305
ПРИЛОЖЕНИЕ 4А. Основные патенты, полученные в процессе выполнения	
диссертационной работы.....	314
ПРИЛОЖЕНИЕ 4Б. Дипломы международных салонов выставок, инноваций и	
инвестиций за разработку медицинских устройств с ЭПФ.....	331
ПРИЛОЖЕНИЕ 5А. Акт об использовании результатов диссертационной работы	
«Промышленным Центром МАТЭК-СПФ».....	350
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	352

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы с памятью формы (СПФ) на основе никелида титана околэквиаторных составов широко используются в качестве функциональных материалов, обладающих уникальным комплексом свойств. Сфера их применения чрезвычайно широка – от медицинских имплантатов до интеллектуальных конструкций космической техники [1–8]. При фундаментальных исследованиях и разработке разного рода конструкций внимание исследователей и разработчиков направлено на обеспечение высокого уровня наиболее важных фундаментальных характеристик: температурного интервала восстановления формы, реализации эффектов памяти формы (ЭПФ) – максимальной обратимой и полностью обратимой деформации, степени восстановления формы обратимого ЭПФ (ОЭПФ) и сверхупругости (псевдоупругости), реактивного напряжения [10–14].

Перечисленные функциональные свойства являются структурно-чувствительными, что определяет возможность использования различных структурных факторов для целенаправленного их регулирования [11–15]. Традиционно для этой цели применяют термическую и термомеханическую обработки (ТМО) с заключительным последеформационным отжигом, в том числе включая старение [10, 16–19].

При варьировании режимов ТМО – температуры деформирования, величины накопленной деформации и температуры последеформационного отжига, – можно получить полный спектр структурных состояний исходного В2-аустенита [13, 17–24], которые, в свою очередь, определяют кинетику и стадийность мартенситных превращений. Совокупность структурно-фазовых особенностей служит основой для регулирования характеристик формовосстановления и термомеханических условий их реализации [11–14].

В никелиде титана с содержанием никеля выше экваторного при отжиге в интервале температур 250–500 °С одновременно с разупрочнением матрицы В2-аустенита протекают процессы старения, сопровождающиеся выделением частиц фазы Ti_3Ni_4 [25, 26] (далее «микроструктура старения»). Старение в указанном температурном интервале, интенсивность и глубина протекания которого определяется температурой и временем выдержки, оказывает дестабилизирующее воздействие на аустенит, что проявляется в радикальном обеднении матрицы никелем и приближением ее состава к стехиометрическому [27–30]. Указанные структурные изменения неизбежно приводят к изменению кинетики и последовательности мартенситных превращений (МП), определяющих как характеристики формовосстановления, так и термомеханические условия его реализации [29–36]. В частности, выделение частиц фазы Ti_3Ni_4 способствует

изменению последовательности мартенситных превращений при охлаждении с $B2 \rightarrow B19'$ на $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ [12], где $B2$ – исходный аустенит с решеткой типа $CsCl$, $B19'$ – моноклинный мартенсит, а R – промежуточная мартенситная фаза с ромбоэдрической решеткой.

Установлено, что на размер и характер распределения частиц оказывают влияние разные факторы: температура и время старения [35, 37, 38], концентрация никеля в твердом растворе [35, 39], дефектность кристаллической решетки [40], атмосфера, в которой проводится термообработка [41].

После того как определено структурное состояние материала, и на стадии задания рабочей («вспоминаемой») формы проведена термообработка по выбранному режиму, на этапе наведения ЭПФ и ОЭПФ материал снова подвергают деформации, поскольку обратимое формоизменение возникает и реализуется после как минимум однократного деформирования. Температурно-деформационные воздействия вносят в исходную структуру (субструктуру) определенные изменения. Поля внутренних напряжений, которые управляют эффектами памяти формы, аккумулируются в структуре, подвергаемой внешним воздействиям; характер и «мощность» этих полей во многом определяется исходным типом структуры. Для наведения эффектов памяти формы применяют различные схемы деформации – изгиб [16, 42–45], растяжение массивных образцов [16, 46–52], трубок [53, 54], проволоки [55–59] и пружин [60, 61], сжатие [62–64], кручение [65–70], прокатку [46, 47].

Термоциклирование через температурный интервал мартенситных превращений (ТИМП) под напряжением рассматривают как частный случай наведения ОЭПФ: [71–73] (кручение), [74] (растяжение); [60, 61] (растяжение и сжатие пружины) и пр.

Можно констатировать, что фундаментальные основы управления функциональными свойствами СПФ в основном заложены: они основаны на «линейной» последовательности *«термомеханическая обработка → исследование структуры → исследование мартенситных превращений → наведение ЭПФ → реализация функциональных свойств»*. Очевидно, такой подход имеет право на существование, при условии, что все возможные ресурсы управления функциональными свойствами систематически исследованы и задействованы. Однако, как позволяет заключить анализ имеющихся публикаций, в данной области знаний отсутствуют некоторые основополагающие звенья, что ограничивает возможности маневрирования при решении новых задач, направленных на прецизионное управление комплексом функциональных свойств, их повышения в соответствии с поставленной задачей и обеспечением запаса надежности функциональных конструкций. Именно в этом

заключается причина неоднозначности толкования и рассогласованность, а подчас и противоречивость данных, полученных при исследовании отдельных связей.

Перечень нерешенных задач, остававшихся ко времени начала настоящей работы за рамками интересов исследователей, позволяет оценить важность и глубину назревшей проблемы.

1. Систематически не исследованы закономерности влияния зеренной/субзеренной структуры (полученной в результате горячей и холодной деформации, включая интенсивную пластическую деформацию и последеформационного отжига), а также рекристаллизационного отжига с последующим старением на микроструктуру, формирующуюся в процессе старения¹.
2. Как следствие этого отсутствуют данные о совокупном влиянии исходной структуры и микроструктуры старения (сформировавшейся в условиях разной исходной структуры) на стадийность мартенситных превращений и функциональные свойства. Не исследовано, в частности, влияние продолжительной выдержки при старении (более 1 ч) на эффекты памяти формы.
3. Не учитывается важность исходного фазового состояния и возможность реализации разных механизмов (последовательностей) превращений при наведении ЭПФ и ОЭПФ. Традиционно наведение ЭПФ и ОЭПФ осуществляют при комнатной температуре [40, 50, 51, 54, 57, 59] либо в жидком азоте [46, 60, 78] без привязки к фазовому состоянию сплава, которое определяется его химическим составом и структурой (микроструктурой).

¹ В работах [74–77] было высказано предположение, что размер зерна, в частности, может влиять на микроструктуру, формирующуюся в процессе старения. Согласно предлагаемой авторами гипотезе влияние размера зерна на микроструктуру старения должно заключаться в изменении соотношения центральной зоны, содержащей более крупные частицы фазы Ti_3Ni_4 с низкой плотностью распределения и приграничной зоны с мелкодисперсными частицами и высокой плотностью распределения. Согласно той же гипотезе концентрация частиц в приграничной и центральной зонах от размера зерна зависеть не должна. Эти предположения, тем не менее, не подкреплены исследованиями микроструктуры старения. В обзорной статье [40], опубликованной в 2017 г., посвященной анализу взаимосвязи структуры и мартенситных превращений, авторы высказывают уверенность, что проведение исследований влияния размера зерна на характер распределения частиц фазы Ti_3Ni_4 и эволюцию мартенситных превращений актуально и необходимо. К этому времени настоящее исследование, посвященное в том числе, и этой проблеме, но в более широком масштабе, было завершено.

Весомый вклад в формирование комплекса функциональных свойств могут также вносить частицы избыточной фазы Ti_3Ni_4 , выделяющиеся, в результате длительного старения в сплавах с содержанием Ni выше эквивалентного. Увеличение времени старения сопровождается увеличением количества этих частиц и их размеров, созданием полей внутренних напряжений, отвечающих за реализацию ЭПФ и ОЭПФ, разрывом когерентной связи с матрицей, концентрационными изменениями в твердом растворе, что должно оказывать влияние на характеристики формовосстановления.

4. Не используются возможности многофакторного подхода, заключающегося в одновременном варьировании нескольких факторов: структурного состояния, исходного фазового состояния, параметров термомеханических воздействий при наведении ЭПФ (наведение эффектов памяти формы традиционно проводят в диапазоне относительно невысоких степеней наводимой деформации – не более 8 % [44–47]. При этом реализуемые предельные величины ЭПФ и ОЭПФ не превышают 7.5% и 4% соответственно.

5. Отсутствует информация о влиянии поверхностного оксидного слоя на функциональные свойства СПФ. Между тем его присутствие, особенно в тонких образцах, может влиять на характеристики формовосстановления.

Полученные разными авторами закономерности часто не согласуются между собой как по характеру изменения функциональных свойств в зависимости от величины полной наводимой деформации, так и по величине реализуемых параметров ЭПФ и ОЭПФ.

Отсутствие достаточного внимания к перечисленным аспектам обуславливает хаотичность полученных результатов, неоднозначность их толкования представителями разных научных школ и не способствуют возможности обобщения и систематизации имеющихся данных. Дополнительный негативный вклад вносят прочие факторы:

- использование разных температур в широком диапазоне старения (250–500°C) внутри которого интенсивность и глубина протекания процессов старения различается [37, 38, 75–77]) при варьировании времени выдержки от 0.5 до 100 ч;

- расхождение во мнениях о возможности выделения частиц фазы Ti_3Ni_4 в нанокристаллическом сплаве [79, 80];

- отсутствие достаточной информации об исходной (перед наведением ЭПФ) структуре исследуемого сплава [46, 52, 53, 60, 61, 71]; между тем, именно исходное структурное состояние сплава во многом определяет получаемый комплекс функциональных свойств СПФ;

- использование объектов исследований разной геометрии (проволока, прутки, трубка, лента, пружина), разных схем напряженно-деформированного состояния и диапазонов величины деформации при наведении ЭПФ;

- использование разных подходов, формул и методик при определении ЭПФ (расчет деформации по углу изгиба [43, 81], по стреле прогиба под нагрузкой массивных образцов при [82, 83], по дуге окружности [16, 43–45] (с учетом или неучетом при этом геометрического соотношения размеров образца и кривизны дуги при деформации), использование формул, характеризующих растяжение/сжатие массивных образцов применительно к пружине [60, 61]).

Для создания полноценных научных основ управления функциональными свойствами и выявления дополнительных ресурсов повышения функциональных свойств, неиспользованных до настоящего времени, назрела очевидная необходимость проведения систематических исследований, направленных на выявление отсутствующих перечисленных закономерностей. Для этого необходим принципиально новый подход к управлению функциональными свойствами СПФ и поиску новых решений, который заключается в переходе от традиционного линейного алгоритма (схемы) к объемному многокомпонентному, когда при поиске искомого решения одновременно задействованы все факторы, влияющие на формирование микроструктуры и стадийность мартенситных превращений, параметры температурно-деформационных условий наведения, в частности, все варианты исходного фазового состояния и их возможные комбинации, присущие выбранным сплавам, микроструктура, формирующаяся при старении, выход за пределы традиционных диапазонов режимов старения и наводимой деформации. Схема, учитывающая комбинацию варьируемых факторов при проведении настоящего исследования, приведена на рисунке 1.

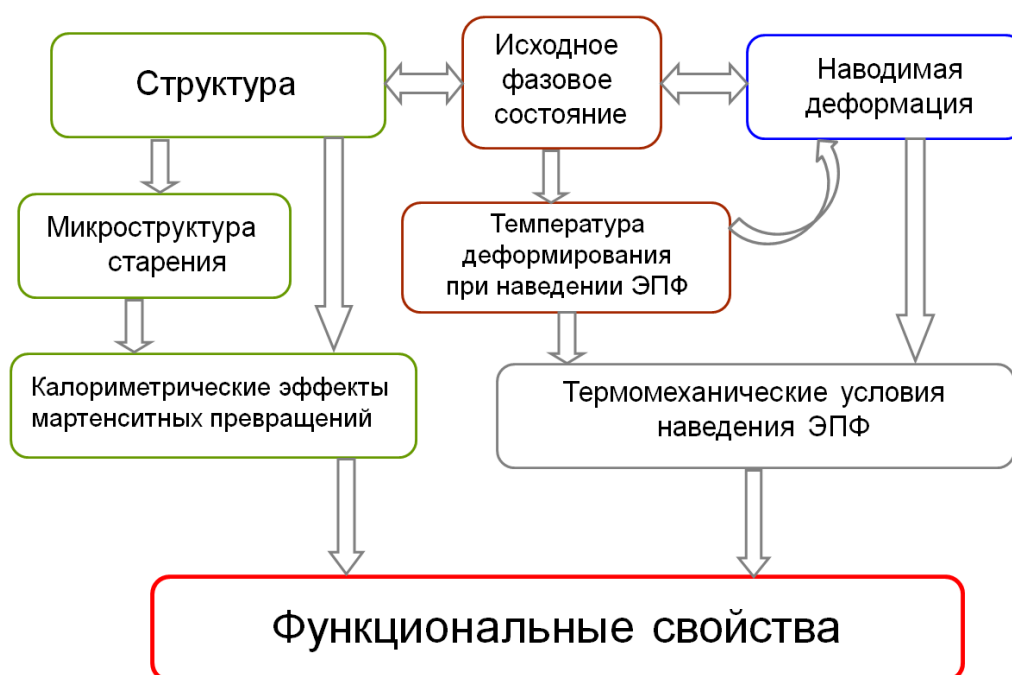


Рисунок 1 – Варьируемые факторы при исследовании характеристик формовосстановления

Логично ожидать, что использование новых возможностей повышения функциональных свойств позволит решить остающуюся актуальной проблему оптимизации технологии производства медицинских имплантатов и термочувствительных

элементов для обеспечения требуемого уровня характеристик, отвечающих за работоспособность готовых изделий и их воспроизводимости при серийном производстве.

В связи с этим своевременность и важность проведения исследований, позволяющих установить закономерности влияния исходных структурного и фазового состояний на микроструктуру фазы Ti_3Ni_4 , формирующейся при старении, калориметрические эффекты мартенситных превращений и функциональные свойства никелида титана становится очевидной.

Изложенные предпосылки позволяют сформулировать **цель настоящей работы: выявить новые возможности прецизионного управления функциональными свойствами никелида титана при учете закономерностей влияния структурно-фазового состояния и термомеханических условий наведения эффектов памяти формы.**

Для реализации поставленной цели необходимо было решить следующие основные задачи:

Исследовать закономерности влияния исходной зеренной/субзеренной структуры В2-аустенита в широком диапазоне, полученной в результате горячей и холодной деформации, (в том числе интенсивной пластической деформации) и последеформационного отжига, включая продолжительные выдержки (до 50 ч) и рекристаллизационный отжиг с последующим старением на микроструктуру, формирующуюся при изотермическом старении. Определить оптимальные режимы, обеспечивающие максимальную интенсивность и глубину старения.

Установить закономерности влияния особенностей зеренной/субзеренной структуры В2-аустенита и микроструктуры старения, сформировавшейся в условиях изотермического отжига в разной исходной структуре на стадийность мартенситных превращений.

Выявить закономерности влияния структурно-фазовых аспектов на функциональные свойства при варьировании различных факторов: структурного состояния (размера зерна/субзерна и особенностей микроструктуры старения), исходного фазового состояния и параметров температурно-деформационных воздействий при наведении ЭПФ.

Предложить схемы наведения ЭПФ, охватывающих все фазовые состояния и их комбинации, присущие выбранным сплавам, провести их опробование и выявить наилучшие из них для дальнейшего использования.

Изучить структуру оксидного слоя и его влияние на характеристические температуры мартенситных превращений и воспроизводимость функциональных свойств.

Использовать полученные результаты при разработке оригинальных конструкций медицинского и технического назначения.

Проанализировать влияние различных факторов на воспроизводимость функциональных свойств.

На основании полученных закономерностей сформулировать рекомендации по выбору структурного состояния никелида титана и условий его получения для достижения максимально возможного уровня функциональных свойств.

Для проведения исследований выбраны сплавы, наиболее востребованные для применения в разных практических областях:

1) заэквиатомный стареющий медицинский сплав Ti–50.7 ат. %Ni с температурным интервалом обратного мартенситного превращения в диапазоне минус 20...+60°C, широко используемый при разработке имплантатов и инструментов для хирургии

2) заэквиатомный слабостареющий сплав Ti–50.2 ат. %Ni общетехнического назначения (применяемого для актуаторов) с температурным интервалом обратного мартенситного превращения в диапазоне 20...50°C

3) эквиатомный нестареющий сплав Ti–50.0 ат. %Ni общетехнического назначения с температурным интервалом обратного мартенситного превращения в диапазоне 100...200°C, применяемый для термоактиваторов, термодатчиков, трансформирующихся антенн и т.п

Для реализации поставленных задач были проведены систематические структурные исследования стареющего сплава Ti–50.7 ат. %Ni, а также систематические исследования стадийности мартенситных превращений в сплавах Ti–50.7 ат. %Ni и Ti–50.2 ат. %Ni с разной структурой. Исследованы функциональные свойства сплавов с содержанием никеля 50.7 ат. %; 50.2 ат. %; 50.0 ат. % при варьировании разных факторов, определяющих эти свойства.

Новый подход позволяет выявить дополнительные резервы повышения функциональных свойств, в том числе определить термомеханические условия формирования микроструктуры и наведения ЭПФ, обеспечивающие реализацию аномально высоких эффектов памяти формы, превышающих ранее достигнутый уровень в 2–2.5 раза и в 1.3–1.6 раза кристаллографический ресурс обратимой деформации решетки при мартенситных превращениях.

Для наведения ЭПФ выбрана схема изгиба. Этот выбор обусловлен широкой распространенностью данной схемы в реальных условиях практического применения

элементов и конструкций из СПФ [1–9; 84–86]. Выбор продиктован также тем, что в соответствии с методами технологических испытаний проволоку подвергают испытаниям на перегиб [87], а также большей мягкостью схемы изгиба по сравнению с растяжением [88]. Вместе с тем следует отметить, что, несмотря на пристальный интерес к конструкторским разработкам применительно к СПФ, число работ, посвященных изучению функциональных свойств при изгибе, ограничено [16, 42–45].

Воспроизводимость функциональных свойств, в особенности в тонких образцах сплавов Ti–Ni, может зависеть от состояния поверхности, в частности, наличия или отсутствия оксидного слоя, образующегося в процессе последеформационного отжига. Проведено исследование толщины, структуры и элементного состава оксидного слоя, образующегося при различных режимах последеформационного отжига, в том числе изотермического, в сплавах Ti–50.0 ат. %Ni и Ti–50.7 ат. %Ni, и его влияние функциональные свойства. характеристических температур мартенситных превращений и функциональных свойств.

На основании результатов, полученных в работе, а также с использованием опубликованных данных проанализировано влияние различных факторов на воспроизводимость функциональных свойств.

Полученные экспериментальные результаты были практически реализованы при разработке оригинальных конструкций медицинского и технического назначения, действующих на основе ЭПФ и сверхупругости.

На основании анализ факторов, влияющих на характеристики формовосстановления разработаны рекомендации для обеспечения их воспроизводимости и прецизионного управления функциональными свойствами никелида титана.

Установлено, что в условиях проводимого эксперимента использование плавок от разных производителей с разной технологией их выплавки и дальнейшего передела дает сопоставимые и воспроизводимые результаты.

Обосновано, что для получения воспроизводимых функциональных характеристик обязательно следует учитывать структурное состояние сплава и температурно-деформационные условия наведения ЭПФ: исходное фазовое состояние при деформировании, величину полной наводимой деформации, температуру разгрузки и время выдержки под нагрузкой.

Диссертация содержит 370 страниц, 146 рисунков, 71 таблицу. Список литературы содержит 230 источников.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, шести приложений и списка использованных источников.

В первой главе **«Влияние зеренной структуры и субструктуры на микроструктуру частиц фазы Ti_3Ni_4 , формирующуюся в процессе старения, и калориметрические эффекты мартенситных превращений»** представлены результаты систематических экспериментальных исследований структуры сплава $Ti-50.7\text{ат.}\%Ni$, сформированной в результате горячей поперечно-винтовой прокатки, холодной прокатки (с накопленной степенью деформации $\epsilon=0.6$) и интенсивной пластической деформации ($\epsilon=1.55$) с последеформационным отжигом в условиях изотермического старения, а также рекристаллизационного отжига с последующим изотермическим старением. Представлены результаты систематического исследования стадийности мартенситных превращений сплавов с содержанием никеля $50.7\text{ат.}\%$ и $50.2\text{ат.}\%$ в широком диапазоне структурных состояний. Определена оптимальная температура старения, обеспечивающая наибольшую интенсивность и глубину старения. Установлено влияние исходной зеренной/субзеренной структуры и размера рекристаллизованного зерна $B2$ -аустенита на морфологию, размер и характер распределения частиц фазы Ti_3Ni_4 . Экспериментально обнаружено выделение фазы Ti_3Ni_4 в сплаве $Ti-Ni$ с нанокристаллической структурой аустенита. Определены структурные предпосылки (критические размеры рекристаллизованного зерна и параметры микроструктуры), вызывающие переход от одностадийного $B2 \rightarrow R$ -превращения к двухстадийному превращению $B2 \rightarrow R$ и $R \rightarrow B19'$. Определены условия дальнейшего поэтапного размножения мартенситных превращений, связанного с ростом зерна и продолжительностью старения. Предложена схема, поясняющая привязку разных типов мартенситных превращений к определенным зонам зерна.

Во второй главе **«Новые возможности управления функциональными свойствами сплавов $Ti-Ni$ для достижения предельно высокого уровня формовосстановления»** предложены оригинальные температурно-деформационные схемы наведения эффектов памяти формы, охватывающие весь спектр исходных фазовых состояний и последовательности их переходов, использование которых позволяет осуществлять прецизионное управление комплексом функциональных характеристик в широком диапазоне. Представлены результаты систематических исследований функциональных свойств сплавов с содержанием никеля $50.7\text{ ат.}\%$; $50.2\text{ ат.}\%$ и $50.0\text{ ат.}\%$ при варьировании структурного состояния в широком диапазоне с использованием разработанных схем наведения и температурно-деформационных параметров наведения эффектов памяти формы. Определена совокупность факторов, определяющих возможность более чем двукратного повышения характеристик формовосстановления по сравнению с ранее достигнутым уровнем и превышающих

кристаллографический ресурс деформации решетки при мартенситном превращении в заэквивалентных сплавах.

В третьей главе название заменить **«Влияние состояния поверхности сплавов Ti-Ni на эффекты памяти формы»** представлены результаты систематических исследований толщины, структуры и свойств оксидного слоя, формирующегося в процессе отжига (старения) при разных режимах термообработки на поверхности сплавов с содержанием никеля 50.7 и 50.0 ат. %.

Установлено влияние температуры и времени отжига, а также исходного структурного состояния сплавов на толщину и структуру оксидного слоя. Выявлены особенности распределения титана и никеля в оксидном слое. Установлено влияние оксидного слоя, образующегося при различных режимах отжига, на характеристические температуры мартенситных превращений и характеристики формовосстановления при варьировании величины полной наводимой деформации.

Определена толщина оксидного слоя и соответствующих режимов отжига, диктующих необходимость его удаления для получения воспроизводимых результатов. Обоснована необходимость удаления оксидного слоя после термообработки устройств медицинского назначения.

В четвертой главе **«Использование результатов исследований для разработки устройств медицинского и технического назначения нового поколения, действующих на основе эффекта памяти формы»** изложен опыт разработки конструкций медицинского и технического назначения и придания им требуемого комплекса функциональных свойств с использованием полученных результатов.

В пятой главе **«Анализ факторов, влияющих на воспроизводимость функциональных свойств и разработка рекомендаций для ее обеспечения»** по результатам проведенных исследований, а также с использованием опубликованных данных выявлены и проанализированы факторы, влияющие на воспроизводимость характеристик формовосстановления никелида титана.

На основании результатов фундаментальных исследований, полученных в рамках настоящей работы, а также с учетом опыта их применения при разработке устройств медицинского и технического назначения сформулированы рекомендации для использования их в качестве руководства по выбору режимов последеформационного отжига в условиях рекристаллизации и старения, обеспечивающих получение требуемого структурного состояния, температурно-деформационных схем наведения эффектов памяти формы для реализации заданного уровня функциональных характеристик в зависимости от поставленной цели для достижения требуемого комплекса свойств в

готовом изделии, а также по целесообразности (или ее отсутствию) удаления оксидного слоя.

По результатам работы сформулированы выводы.

Научная новизна:

1. Впервые установлено влияние исходной структуры и размера рекристаллизованного зерна B2–аустенита на морфологию, размер и характер распределения частиц фазы Ti_3Ni_4 , выделяющейся в стареющем сплаве Ti–Ni с памятью формы. Впервые рентгенографически обнаружено выделение фазы Ti_3Ni_4 в сплаве Ti–Ni с нанокристаллической структурой B2–аустенита.
2. Впервые определены структурные условия (критические размеры рекристаллизованного зерна и параметры микроструктуры, формирующейся при старении), обеспечивающие переход от одностадийного $B2 \rightarrow R$ –превращения к двухстадийному превращению $B2 \rightarrow R$ и $R \rightarrow B19'$. Выявлены структурные предпосылки поэтапного размножения мартенситных превращений. Предложена схема, поясняющая привязку разных типов мартенситных превращений к определенным зонам зерна аустенита.
3. Впервые установлено влияние изотермического отжига сплава Ti–50.7at.%Ni с рекристаллизованной структурой на калориметрические эффекты мартенситных превращений и функциональные свойства.
4. Впервые предложены и опробованы оригинальные схемы температурно-деформационного наведения эффектов памяти формы, охватывающие весь спектр исходных фазовых состояний и последовательности их переходов, использование которых позволяет осуществлять прецизионное управление комплексом функциональных свойств в широком диапазоне.
5. Впервые экспериментально выявлена совокупность факторов, определяющих реализацию аномально высоких характеристик формовосстановления, превышающих кристаллографический ресурс деформации решетки при мартенситном превращении в 1.3–1.6 раза и ранее достигнутый уровень в 2–2.5 раза в заэквипотенциальных по содержанию никеля сплавах. Показана ведущая роль мартенситного превращения через промежуточную R–фазу при наведении эффектов памяти формы.
6. Установлено, что аномально высокая обратимая деформация реализуется не только за счет эффекта памяти формы, но и в условиях эффекта сверхупругости.
7. Впервые систематически исследована структура оксидного слоя, образующегося в процессе отжига на поверхности сплавов Ti–Ni, в зависимости от режимов

термообработки. Установлено влияние оксидного слоя на характеристические температуры мартенситных превращений и функциональные свойства.

Теоретическая и практическая значимость:

1. Установленные закономерности влияния исходной структуры на микроструктуру, формирующуюся при старении, калориметрические эффекты мартенситных превращений и эффекты памяти формы положены в основу нового подхода к прецизионному управлению комплексом основных функциональных свойств никелида титана и открывают дополнительные возможности их более чем двукратного повышения по сравнению с ранее достигнутым уровнем.
2. Определены оптимальные режимы старения заэквиатомных по содержанию никеля сплавов с памятью формы, обеспечивающие его максимальную интенсивность и глубину.
3. Установлено, что в случае образования рекристаллизованной структуры с мелким зерном, обеспечивающей наилучший комплекс функциональных свойств, дополнительное старение приводит к их деградации вследствие мелкодисперсных выделений фазы Ti_3Ni_4 , подавляющих образование $B19'$ -мартенсита. В случае крупнозернистой структуры с наихудшим комплексом свойств дополнительное старение улучшает функциональные свойства.
4. Обоснована необходимость удаления оксидного слоя: толщиной более 10 мкм, формирующегося в диапазоне температур отжига 500–700°C, присутствие которого оказывает выраженное влияние на характеристики формовосстановления. При производстве устройств медицинского назначения оксидный слой необходимо удалять независимо от его толщины и режима отжига для предотвращения миграции никеля, а также предотвращения попадания отслоившихся фрагментов в ткани организма, с последующим покрытием или модифицированием поверхности.
5. Проанализированы и выявлены факторы, влияющие на воспроизводимость характеристик формовосстановления: использование разных плавок; структурное состояние сплава; температурно-деформационные условия наведения ЭПФ; схема напряженно-деформированного состояния при наведении эффектов памяти формы; геометрия образца; наличие оксидного слоя; используемые формулы при расчете характеристик формовосстановления. Перечисленные факторы должны быть учтены при проведении исследований и решении практических и прикладных задач.
6. Результаты исследований будут использованы в дальнейших исследованиях и разработках, проводимых в НИТУ «МИСиС»; разработке конструкций разного назначения и широкого спектра использования, при издании учебно-методических

пособий, при разработке и усовершенствовании учебных программ, научно-образовательных курсов на электронных носителях по новейшим направлениям науки и технологий, а также научно-популярных материалов для школьников и школьных учителей для размещения в свободном доступе в сети Интернет.

7. Конструкции медицинского назначения нового поколения для сердечно-сосудистой, эндоскопической и абдоминальной хирургии, разработанные с использованием результатов исследований, обладают уникальными характеристиками, позволяющими реализовать принципиально новые технологии хирургических вмешательств, обеспечивающих недостижимый ранее социальный эффект при лечении населения. Устройства не имеют аналогов и опережают мировой уровень. Внедрение новых разработок будет способствовать снижению смертности, процента инвалидизации населения и принесет весомый социальный эффект. Оригинальность и уровень разработок подтверждены авторскими свидетельствами и патентами РФ (34), из них 7 международных, а также дипломами международных выставок и салонов инноваций и инвестиций (18).

8. Разработанные по заданию Министерства обороны РФ датчики для аварийной защиты специального агрегата, «запрограммированные» на срабатывание в трех различных температурных интервалах. применяются в МОУ «Институт инженерной физики» (г. Серпухов).

9. Результаты работы использованы в Промышленном центре «МАТЭК-СПФ» при совершенствовании технологического процесса получения проволоки никелида титана с повышенными функциональными характеристиками.

10. Рекомендации, составленные по результатам экспериментальных исследований и опыта их применения при разработке устройств медицинского и технического назначения, могут быть использованы в качестве руководства при выборе совокупности факторов, обеспечивающих получение заданного уровня функциональных характеристик, включая аномально высокую обратимую деформацию, в зависимости от поставленной цели для реализации требуемого комплекса свойств в готовом изделии.

Методология и методы исследования

При проведении исследований применяли комплекс современных методов анализа структуры и фазовых превращений, включающих просвечивающую электронную микроскопию, растровую электронную микроскопию, энергодисперсионный анализ, рентгеноструктурный анализа, дифференциальную сканирующую калориметрию; метод измерения электросопротивления. Функциональные и механические свойства исследовали

с использованием схемы изгиба и растяжения. При обработке экспериментальных данных использовали статистические методы.

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности влияния исходного структурного состояния В2–аустенита сплава Ti–50.7 ат.%Ni, сформированной в результате варьирования температурно-деформационных режимов обработки давлением, а также последеформационного отжига, на микроструктуру, формирующуюся при выделении фазы Ti_3Ni_4 .
2. Особенности влияния исходной структуры и микроструктуры, формирующейся при изотермическом старении, на стадийность мартенситных превращений.
3. Результаты экспериментальных исследований функциональных свойств никелида титана с содержанием никеля 50.7 ат.%Ni; 50.2 ат.%Ni и 50.0 ат.%Ni при варьировании структурного и исходного фазового состояния.
4. Результаты исследования оксидного слоя, образующегося в процессе отжига на поверхности никелида титана, в зависимости от предыстории деформационно-термической обработки, и его влияния на характеристические температуры мартенситных превращений и функциональные свойства.
5. Опыт применения результатов работы при разработке и создании устройств медицинского назначения нового поколения для сердечно-сосудистой, эндоскопической и абдоминальной хирургии, а также устройств технического назначения.
6. Анализ факторов, влияющих на воспроизводимость функциональных свойств: использование разных плавок; структурное состояние сплава; температурно-деформационные условия наведения ЭПФ; схема напряженно-деформированного состояния при наведении эффектов памяти формы; масштабный фактор и геометрия образца; наличие оксидного слоя; используемые формулы при расчете характеристик формовосстановления.
7. Рекомендации, составленные на основании полученных данных, для использования в качестве руководства при выборе режимов термомеханической и термической обработок, обеспечивающих получение нужного структурного состояния для реализации функциональных свойств, превышающих ранее достигнутый уровень в 2–2.5 раза.
8. Рекомендации по выбору температурно-деформационных схем наведения эффектов памяти формы, для реализации требуемого комплекса функциональных характеристик в зависимости от поставленной цели для достижения требуемого сочетания свойств в готовом изделии.

Выполненное диссертационное исследование является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании исследований, выполненных автором, разработан новый подход и выявлены новые возможности управления структурно-фазовым состоянием и параметрами термомеханической тренировки сплавов Ti–Ni с памятью формы, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение.

Степень достоверности и апробация результатов обеспечена комплексным подходом к решению поставленных задач, основанным на применении современных взаимодополняющих методов исследований, использовании современного оборудования, воспроизводимостью результатов и статистической обработкой экспериментальных данных. По результатам исследований опубликовано 94 печатных работы, из них 34 статей в изданиях, рекомендованных ВАК и входящих в международные индексируемые базы данных “Web of Science” и “Scopus”; 7 глав в коллективных монографиях, из них 6 зарубежных; соавторство в 3 коллективных монографиях; 34 авторских свидетельства и патентов, включая 7 международных.

Результаты работы были доложены более чем на 50 международных научных конференциях.

ГЛАВА 1. ВЛИЯНИЕ ЗЕРЕННОЙ СТРУКТУРЫ (СУБСТРУКТУРЫ) НА МИКРОСТРУКТУРУ ЧАСТИЦ ФАЗЫ Ti_3Ni_4 , ФОРМИРУЮЩЕЙСЯ В ПРОЦЕССЕ СТАРЕНИЯ, И РАЗВИТИЕ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ ПРИ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

1.1. Эволюция структуры и мартенситных превращений в никелиде титана при изотермическом отжиге после горячей деформации

Горячая деформации сопровождается одновременным протеканием конкурирующих процессов упрочнения и разупрочнения: динамической полигонизации и/или динамической рекристаллизации [89]. Структурные изменения, происходящие в процессе горячей деформации, не всегда удается отличить от изменений при охлаждении образца после деформации. Если наличие анизотропии формы исходного зерна можно считать признаком отсутствия рекристаллизации и прохождения динамической полигонизации, то равноосное зерно могло образоваться как в ходе динамической, так и в ходе статической рекристаллизации при охлаждении. Подтверждением прошедшей динамической рекристаллизации в поликристаллических образцах может служить наличие внутри равноосных зерен деформационной субструктуры (субграницы, искаженные двойники отжига, повышенная и неоднородная плотность дислокаций) [89].

Таким образом, в результате горячей деформации и последеформационного отжига (ПДО) формируется сложная структура, сочетающая дефектную структуру В2-аустенита и дисперсные частицы выделений фазы Ti_3Ni_4 , комбинированное влияние которой трудно предусмотреть. В то же время известна всего одна публикация [42], в которой исследовали горячедеформированный сплав $Ti-50.5 \text{ ат\% Ni}$ после отжига при температурах 400 и 600°C. Этот диапазон температур однако, несколько шире оптимального с точки зрения интенсивности протекания процессов старения, что было показано в работах [29, 34, 37, 75]

В настоящем разделе исследованы особенности микроструктуры фазы Ti_3Ni_4 , формирующейся в сплаве $Ti-50.7 \text{ ат\% Ni}$ со смешанной структурой аустенита в процессе горячей поперечно-винтовой прокатки и последующего изотермического отжига, а также закономерности эволюции характеристических температур мартенситных превращений.

Исследования проводили на сплаве $Ti-50.7 \text{ ат\% Ni}$ полученном методом вакуумно-индукционной плавки в печи ОППФ-3М (ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ»). Обточенный и обрезанный слиток массой 22 кг и диаметром 90–100 мм подвергали

поперечно-винтовой прокатке при температуре 850–900°C до диаметра 20 мм с последующим охлаждением на воздухе; деформация за один проход не превышала 15 %.

Образцы для дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) размером 3×3×0.6 мм вырезали из полученного прутка на электроэрозионном станке, подвергали ПДО в муфельной печи при температурах 400–450°C в течение 1, 3, 5 и 10 ч. Для удаления окисной пленки образцы травили в растворе $\text{HF} + 3\text{HNO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}_2$. Массу образцов (25–35 мг) контролировали с помощью микроаналитических весов «Beuger».

Кинетику мартенситных превращений исследовали методом ДСК на калориметре марки «Perkin Elmer» при скоростях нагрева и охлаждения 10 °C/мин и режиме съемки, включающем нагрев до 100°C → охлаждение до температуры жидкого азота минус 150°C → нагрев до 100°C¹. В качестве характеристических температур мартенситных превращений определяли температуры эндотермических и экзотермических пиков на кривых нагрева и охлаждения, отвечающих максимальной скорости развития обратного и прямого мартенситных превращений соответственно (рис. 1.1); температуры начала и окончания превращений, которые определяли методом пересечения касательных по стандарту ASTM F2004-05(2010) [90].

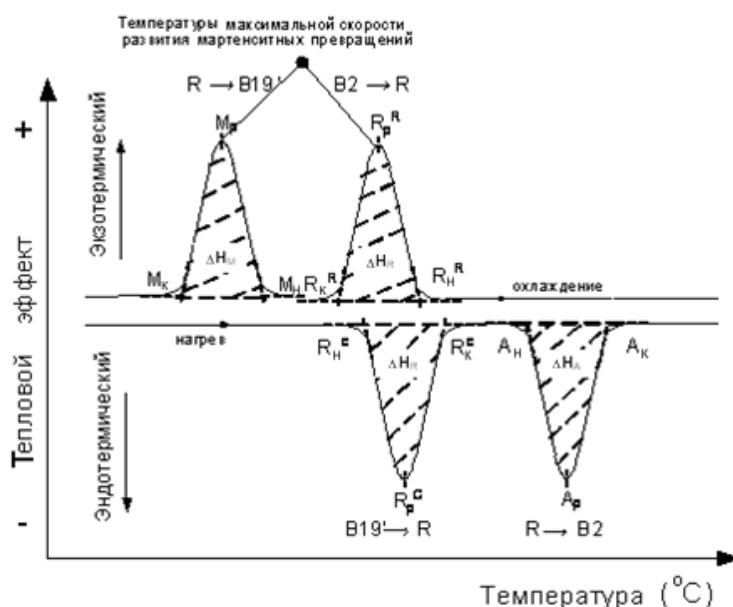


Рисунок 1.1 – Превращения при нагреве и при охлаждении; характеристические температуры превращений; температурный гистерезис ΔT ; энергии прямых и обратных превращений ΔH

¹ Автор выражает благодарность к.т.н. К.Э. Инакян (Ecole de technologie superieure, Montreal, Quebec, Canada) за помощь в проведении калориметрических исследований

Заготовки для тонких фольг толщиной 0.3 мм также вырезали на электроэрозионном станке и утоняли шлифовкой до толщины 0.1 мм, а затем на специальной установке для электролитического травления/полировки Struers TenuPol-5 при температуре 0°C в смеси хлорной кислоты (60 мл), метилового спирта (600 мл) и бутанола (360 мл), либо методом ионной бомбардировки на установке PIPS II Gatan.

Электронномикроскопическое исследование проводили Центре коллективного пользования (ЦКП) НИТУ «МИСиС» «Металловедение и металлургия» на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ и в Центре «Наноструктурные материалы и нанотехнологии» Белгородского государственного университета, на микроскопе Tescnai G2 F20 S –TWIN.

Средний размер структурных элементов (зерен рекристаллизованной структуры и субзерен полигонизованной субструктуры) определяли методом случайных секущих. Для количественной оценки структурных параметров фазы Ti_3Ni_4 определяли продольный и поперечный размеры частиц, расположенных по границам зерен, субграницам и в теле зерна (субзерна), линейную частоту распределения и объемную долю с использованием метода случайных секущих.

Линейную частоту N определяли по формуле:

$$N = \frac{\sum n}{\sum L} \quad , \quad (1.1)$$

где n – количество частиц на секущей, шт;

L – длина секущей, мкм.

Случайную погрешность определяли по формуле:

$$\Delta N = t_{\alpha,n} \cdot S_N \quad (1.2)$$

Объемную долю частиц фазы Ti_3Ni_4 определяли по методике, описанной в работе [91] с учетом толщины фольги (рис. 1.2).

Эффективную толщину фольги рассчитывали с использованием формулы [91]:

$$t_{eff} = t_f + \overline{D} \cdot \sin \psi \quad , \quad (1.3)$$

где t_f – толщина фольги, нм; D – средняя длина (диаметр) частицы, нм;

$\sin \psi$ – постоянная величина равная 0.79.

Далее рассчитывали средний объем всех частиц \bar{V} по среднему диаметру \bar{D} и толщине \bar{h} .

$$\bar{V} = \frac{4\pi}{3} \cdot \left(\frac{\bar{D}}{2}\right)^2 \cdot \left(\frac{\bar{h}}{2}\right) \quad (1.4)$$

Объемную долю вычисляли путем подсчета всех частиц N , которые видны на снимке:

$$V_f = \frac{N}{A \cdot t_{eff}} \cdot \bar{V} \quad (1.5)$$

где A – площадь снимка, мм.

Образцы для рентгеноструктурных исследований готовили по следующей схеме: исходный пруток разрезали с помощью отрезного станка АТМ Brilliant 250 на диски толщиной 2–3 мм и подвергали их термообработке образцов по режимам, приведенным в таблице 1.1. Затем полученные образцы подвергали шлифовке, механической полировке и травлению в том же растворе, что и образцы для ДСК, для удаления наклепанного слоя.

Таблица 1.1 – Режимы термообработки и рентгеновской съемки образцов

Режимы термообработки образцов	Температура съемки, °С
Исходный	$T_{\text{комн}}$
400°С, 3 ч	$T_{\text{комн}}$
400°С, 5 ч	$T_{\text{комн}} ; 40$
430°С, 3 ч	19; 40
450°С, 3 ч	19; 30; 40
430°С, 5 ч	19; 30; 40
430°С, 10 ч	30; 40; 60
450°С, 10 ч	19; 30; 40

Для реализации прямого мартенситного превращения образцы охлаждали в жидком азоте (–196°С), переносили в морозильную камеру, где хранили до начала исследований. Перед проведением съемки образцы помещали в камеру, предварительно охлажденную до температуры 12°С, а затем плавно нагревали до необходимой температуры. Изотермическую съемку проводили на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием температурной приставки R300 в CuK_α излучении.

Угловые интервалы съемки составляли (2 θ) от 32° до 47° и от 71° до 80°, шаг сканирования – 0.02°.

Результаты исследования мартенситных превращений методом ДСК после горячей поперечно-винтовой прокатки и последеформационного отжига, приведенных на рисунке 1.2 и в таблице 1.2, позволяют выявить следующие закономерности. В исходном состоянии после прокатки на калориметрических кривых при охлаждении определяются два отдельных экзотермических пика, температуры которых равны минус 9°С и минус 20°С. Эти пики могут быть обусловлены последовательными прямыми B2→R и R→B19'–превращениями. При нагреве регистрируется один эндотермический пик, соответствующий B19'→R→B2–превращению при температуре 6°С. Такая последовательность превращений при охлаждении и нагреве характерна для любых СПФ Ti–Ni с развитой дефектной структурой аустенита, а для стареющих – в состаренном состоянии [92, 93].

После старения при 400°С, 1 ч экзотермические пики при охлаждении сближаются в основном за счет смещения пика R→B19'–превращения в сторону более высоких температур (до минус 13°С) (рис. 1.2, табл. 1.2). Основания пиков сливаются, что не позволяет определить температуры окончания B2→R и начала R→B19'–превращений с достаточной точностью. Температура обратного мартенситного превращения несколько растет (до 11°С).

Повышение температуры ПДО до 430°С и 450°С при неизменной выдержке 1 ч не вносит значимых изменений в положение и конфигурацию пиков прямых и обратных мартенситных превращений по сравнению с ПДО при 400°С, 1 ч (рис. 1.2 б,в).

С увеличением времени выдержки при температуре 400°С до 3 ч экзотермические пики на кривой охлаждения разделяются за счет смещения пика R→B19' в сторону низких температур и заметно уширяются (рис. 1.3).

Дальнейшее увеличение времени выдержки при температуре 400°С до 5 ч и далее до 10 ч ведет к полному разделению и сильному размытию двух экзотермических пиков при охлаждении (рис. 1.2 а). Разделение пиков обусловлено не только большим смещением второго пика в сторону низких температур, но и небольшим смещением первого пика B2→R в сторону более высоких температур. При последующем нагреве регистрируется один широко размытый эндотермический пик, однозначное интерпретирование которого затруднено. Размытие пика может быть обусловлено протеканием обратного превращения по разным механизмам: непрерывные B19'→R→B2; отдельные B19'→B2 и R→B2, либо одно B19'→B2 превращение, растянутое по температуре. Все эти последовательности могут быть обусловлены гетерогенным

характером распределения частиц выделяющейся фазы Ti_3Ni_4 и наличием в зерне зон с разным размером и характером распределения частиц [39]. Согласно данным [94] для деформированных стареющих сплавов характерно протекание мартенситного превращения через R-превращение, т.е. непрерывно по механизму $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$ либо раздельно: $B19' \rightarrow R$ и затем $R \rightarrow B2$. Тем не менее, однозначно определить механизм превращения в этом случае можно только с помощью рентгеновского фазового анализа, результаты которого будут приведены далее.

Старение при $430^\circ C$, 3 ч (рис. 1.2 б), приводит к большему разделению и уширению двух пиков при охлаждении по сравнению с ПДО при $400^\circ C$, 3 ч (рис. 1.2 а). При нагреве на кривой регистрируется один широкий эндотермический пик при температуре $14^\circ C$ (рис. 1.2 б). Относительно механизмов, обуславливающих его появление, можно высказать те же соображения, что и по поводу широкого эндотермического пика в случае ПДО при $400^\circ C$, 5 ч.

При повышении времени выдержки при $430^\circ C$ до 5 ч пики прямых мартенситных превращений еще больше раздвигаются, причем в основном за счет резкого смещения пика $B2 \rightarrow R$ в сторону высоких температур – к $35^\circ C$. При последующем нагреве наблюдаются два сильно размытых эндотермических пика, которые можно отнести к $B19' \rightarrow R$ и $R \rightarrow B2$ соответственно. Следует подчеркнуть, что в рассматриваемом случае гистерезис первого прямого и второго обратного превращений не превышает 2° (рис. 1.2 б), что характерно для $B2 \leftrightarrow R$ превращения, в отличие от гистерезиса $B2 \rightarrow R$ и обратного превращений после ПДО при $400^\circ C$, 5 ч (рис. 1.2 а) и $430^\circ C$, 3 ч (рис. 1.2 б).

Еще более продолжительная выдержка (10 ч) при $430^\circ C$ сопровождается локализацией и заострением пиков, соответствующих превращениям $B2 \rightarrow R$ ($37^\circ C$) и $R \rightarrow B19'$ (минус $16^\circ C$) и смещением пика $R \rightarrow B19'$ в сторону более высоких температур. При нагреве регистрируются два сливающихся, но достаточно узких и потому хорошо идентифицируемых пика при температурах $35^\circ C$ и $40^\circ C$, соответствующих последовательным превращениям $B19' \rightarrow R$ и $R \rightarrow B2$ (рис. 1.2 б).

Увеличение температуры отжига до $450^\circ C$ (рис. 1.2 в) приводит к ускорению описанных изменений калориметрических кривых, по сравнению с отжигами при 400 и $430^\circ C$, заметному после выдержки в течение 3 ч и более (рис. 1.2 а,б). При этом стадия сближения эндотермических пиков начинается гораздо раньше, а стадия значительного уширения и затем разделения эндотермических пиков при нагреве не выражена (см. кривые после 3 ч отжига, рис. 1.2 в). При увеличении времени выдержки с 5 до 10 ч пики прямых и обратных мартенситных превращений практически не смещаются.

Полученные результаты калориметрического исследования позволяют выявить следующие общие закономерности.

Влияние температуры ПДО в диапазоне 400–450°C при выдержке 1 ч на кинетику и последовательность мартенситных превращений выражено слабо; оно становится явным только при выдержке 3 ч и более. Эту закономерность можно объяснить, принимая во внимание ожидаемое развитие выделения фазы Ti_3Ni_4 в ходе замедленного (на воздухе) охлаждения после горячей прокатки. В этом случае произошедшее частичное развитие процесса выделения естественно стабилизирует B2-матрицу на начальной стадии последующего изотермического старения.

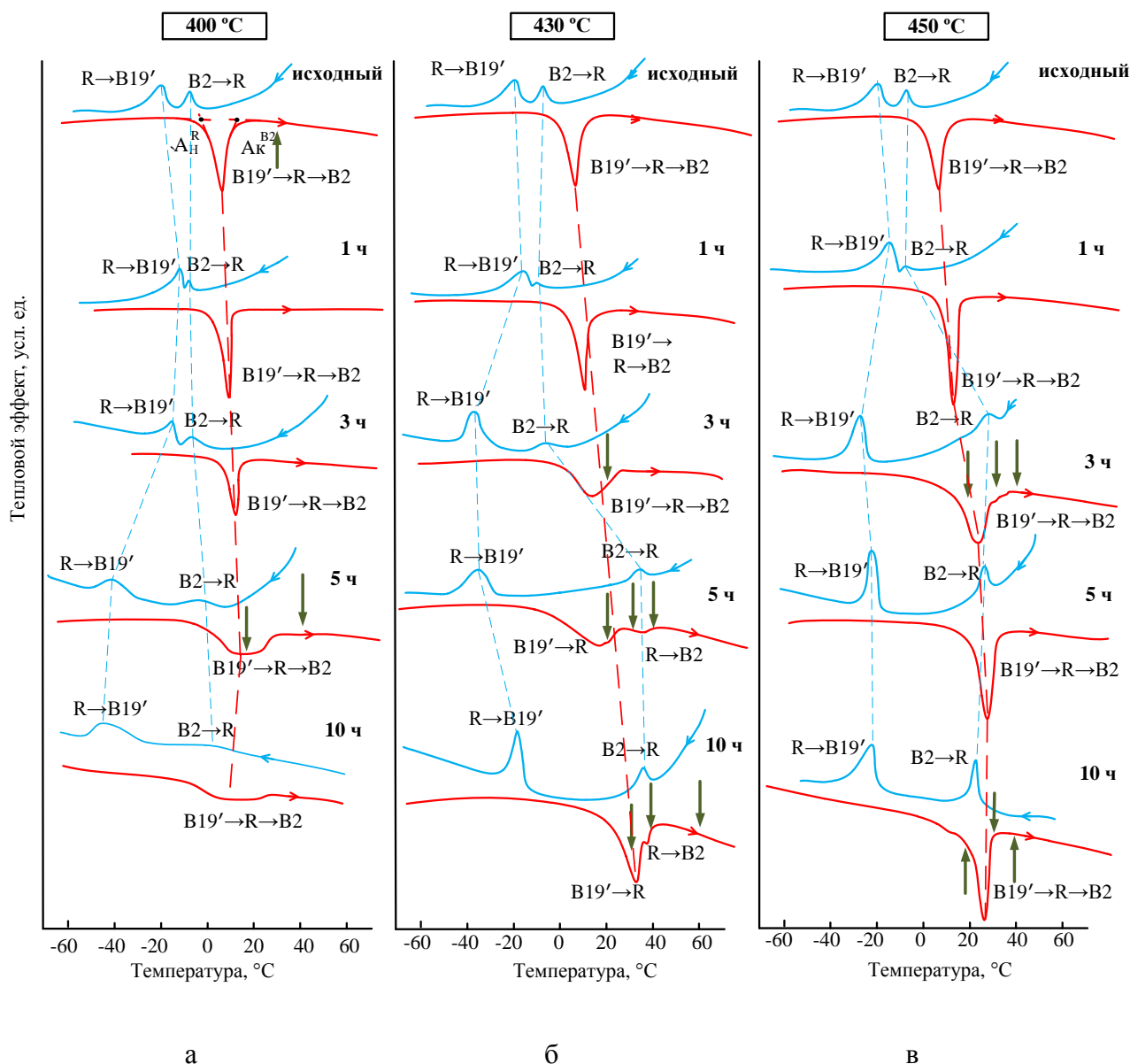


Рисунок 1.2 – Калориметрические кривые охлаждения (верхние) и нагрева (нижние) сплава Ti–50.7%Ni в исходном состоянии и после изотермического отжига при 400°C (а), 430°C (б), 450°C (в) в течение 1, 3, 5 и 10 ч. Стрелками помечены температуры рентгеновской съемки

Увеличение времени выдержки при последеформационном отжиге сопровождается расхождением пиков прямых превращений $B2 \rightarrow R$ и $R \rightarrow B19'$ сначала за счет понижения температуры второго пика, а затем – повышения температуры первого пика; расхождение максимально после выдержки 3 ч и 5 ч при 450°C . При увеличении времени выдержки до 10 ч соответственно эти пики несколько сближаются.

При нагреве общий пик обратного мартенситного превращения при увеличении времени отжига сначала уширяется, а затем визуально разделяется на два пика, отвечающих мартенситным превращениям $B19' \rightarrow R$ и $R \rightarrow B2$, эту последнюю стадию удается зарегистрировать только в случае ПДО при 430°C , 5 и 10 ч. Индивидуальные экзо- и эндотермические пики при выдержке сначала уширяются, а затем сужаются. С увеличением температуры ПДО от 400 до 450°C скорость описанных процессов возрастает.

Проведенные эксперименты позволяют определить температуру старения 430°C как обеспечивающую наиболее эффективное регулирование температурных интервалов мартенситных превращений, и, как следствие, формоизменения, обусловленного этими превращениями. На рисунке 1.3 представлена зависимость температур окончания обратного мартенситного превращения A_k от времени отжига при разных температурах. Результаты более подробного исследования характеристических температур мартенситных превращений приведены в Приложении 1А. Следует заметить, что на основании только калориметрического исследования в большинстве случаев однозначно определить, по какой схеме протекает обратное мартенситное превращение – непрерывной $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$, двухстадийной $B19' \rightarrow R$, $R \rightarrow B2$ или одностадийной $B19' \rightarrow B2$, затруднительно. Исключение составляют два режима отжига: 430°C в течение 5 и 10 ч, когда происходит обособление мартенситного превращения $B19' \rightarrow R$ и $R \rightarrow B2$ и температура обратного мартенситного превращения определяется при реализации $R \rightarrow B2$ –превращения (см. рис. 1.2). Зависимость A_k от времени старения при температурах 430 и 450°C имеет слабо выраженный экстремальный характер: ее максимум достигает 47°C в результате отжига при 430°C , 5 ч, при этом наблюдается наибольшее разделение $B2 \rightarrow R$ и $R \rightarrow B19'$ –превращений ($\sim 70^\circ\text{C}$). После старения при температуре 450°C , 3 ч достигаемое максимальное значение A_k составляет всего 37°C . Самые низкие значения A_k $15\text{--}29^\circ\text{C}$ реализуются при отжиге 400°C ; что позволяет считать эту температуру старения неэффективной. Таким образом, максимальное значение A_k 47°C реализуется после отжига при 430°C , 5 – 10 ч.

Таблица 1.2 – Характеристические температуры мартенситных превращений сплава Ti–50.7 ат. %Ni после отжига 400°C, 430°C, 450°C при различном времени выдержки

ПДО 400°C

Время ПДО, ч	Охлаждение, °C											
	B2→R→B19'				B2→R				R→B19'			
	$T_{B2 \rightarrow R \rightarrow B19'}$	M_H	M_K	$\Delta T_{B2 \rightarrow R \rightarrow B19'}$	$T_{B2 \rightarrow R}$	R_H^A	R_K^A	$\Delta T_{B2 \rightarrow R}$	$T_{R \rightarrow B19'}$	M_H^R	M_K^R	$\Delta T_{R \rightarrow B19'}$
0	–	–	–	–	–9	–7	–12	5	–20	–17	–27	10
1	–	–	–	–	–9	–9	–11*	2	–13	–10*	–22	12
3	–	–	–	–	–8	–1	–11*	10	–15	–10*	–23	13
5	–	–	–	–	–3	8	–18*	26	–41	–30*	–51	21
10	–	–	–	–	0	*	*	*	–45	–27	–52	23

Время ПДО, ч	Нагрев, °C											
	B19'→R→B2				B19'→R				R→B2			
	$T_{B19' \rightarrow R \rightarrow B2}$	A_H	A_K	$\Delta T_{B19' \rightarrow R \rightarrow B2}$	$T_{B19' \rightarrow R}$	R_H^M	R_K^M	$\Delta T_{B19' \rightarrow R}$	$T_{R \rightarrow B2}$	A_H	A_K	$\Delta T_{R \rightarrow B2}$
0	6	–2	8	10	–	–	–	–	–	–	–	–
1	11	5	13	8	–	–	–	–	–	–	–	–
3	12	8	15	7	–	–	–	–	–	–	–	–
5	17	–2	29	27	–	–	–	–	–	–	–	–
10	15	–7	30	–	–	–	–	–	–	–	–	–

ПДО 430°C (продолжение таблицы 1.2)

Время ПДО, ч	Охлаждение, °C											
	B2→R→B19'				B2→R				R→B19'			
	$T_{B2 \rightarrow R \rightarrow B19'}$	M_H	M_K	$\Delta T_{B2 \rightarrow R \rightarrow B19'}$	$T_{B2 \rightarrow R}$	R_H^A	R_K^A	$\Delta T_{B2 \rightarrow R}$	$T_{R \rightarrow B19'}$	M_H^R	M_K^R	$\Delta T_{R \rightarrow B19'}$
0	—	—	—	—	−9	−7	−12	5	−20	−17	−27	10
1	—	—	—	—	−10	−5	−15*	10	−16	−10*	−30	20
3	—	—	—	—	−7*	—	—	—	−36	−30	−43	13
5	—	—	—	—	35*	—	—	—	−34	−22	−42	20
10	—	—	—	—	37	40	33	7	−16	−13	−21	8

Время ПДО, ч	Нагрев, °C											
	B19'→R→B2				B19'→R				R→B2			
	$T_{B19' \rightarrow R \rightarrow B2'}$	A_H	A_K	$\Delta T_{B19' \rightarrow R \rightarrow B2'}$	$T_{B19' \rightarrow R}$	R_H^M	R_K^M	$\Delta T_{B19' \rightarrow R}$	$T_{R \rightarrow B2}$	A_H	A_K	$\Delta T_{R \rightarrow B2}$
0	6	−2	8	10	—	—	—	—	—	—	—	—
1	10	4	13	9	—	—	—	—	—	—	—	—
3	14	1	28	27	—	—	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	—	19	−1	47	48	38	33	42	20
10	—	—	—	—	35	27	40*	13*	40	38*	44	6

ПДО 450°C (продолжение таблицы 1.2)

Время ПДО, ч	Охлаждение, °C											
	B2→R→B19'				B2→R				R→B19'			
	$T_{B2 \rightarrow R \rightarrow B19'}$	M_H	M_K	$\Delta T_{B2 \rightarrow R \rightarrow B19'}$	$T_{B2 \rightarrow R}$	R_H^A	R_K^A	$\Delta T_{B2 \rightarrow R}$	$T_{R \rightarrow B19'}$	M_H^R	M_K^R	$\Delta T_{R \rightarrow B19'}$
0	–	–	–	–	–9	–7	–12	5	–20	–17	–27	10
1	–	–	–	–	–8	–5	–11*	6	–15	–12	–25	13
3	–	–	–	–	28	32	21	11	–28	–24	–34	10
5	–	–	–	–	29	32	26	6	–20	–16	–25	9
10	–	–	–	–	25	27	23	4	–20	–17	–25	8

Время ПДО, ч	Нагрев, °C											
	B19'→R→ B2				B19'→R				R→B2			
	$T_{B19' \rightarrow R \rightarrow B2'}$	A_H	A_K	$\Delta T_{B19' \rightarrow R \rightarrow B2'}$	$T_{B19' \rightarrow R}$	R_H^M	R_K^M	$\Delta T_{B19' \rightarrow R}$	$T_{R \rightarrow B2}$	A_H	A_K	$\Delta T_{R \rightarrow B2}$
0	6	–2	8	10	–	–	–	–	–	–	–	–
1	12	7	14	7	–	–	–	–	–	–	–	–
3	23	12	37	25	–	–	–	–	–	–	–	–
5	30	24	34	10	–	–	–	–	–	–	–	–
10	28	15	30	15	–	–	–	–	–	–	–	–

Комментарии к таблице 1.2:

* Пик сильно размыт и надежно не определяется

$T_{\text{пик}}$ – пиковая температура превращения;

ΔT – ширина пика на середине высоты;

M_n ; M_k – температуры начала и окончания прямого превращения $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$;

R_n^A ; R_k^A – температуры начала и окончания прямого превращения $B2 \rightarrow R$;

A_n ; A_k – температуры начала и окончания обратного превращения $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$ и $R \rightarrow B2$;

M_n^R ; M_k^R – температуры начала и окончания мартенситного превращения $R \rightarrow B19'$;

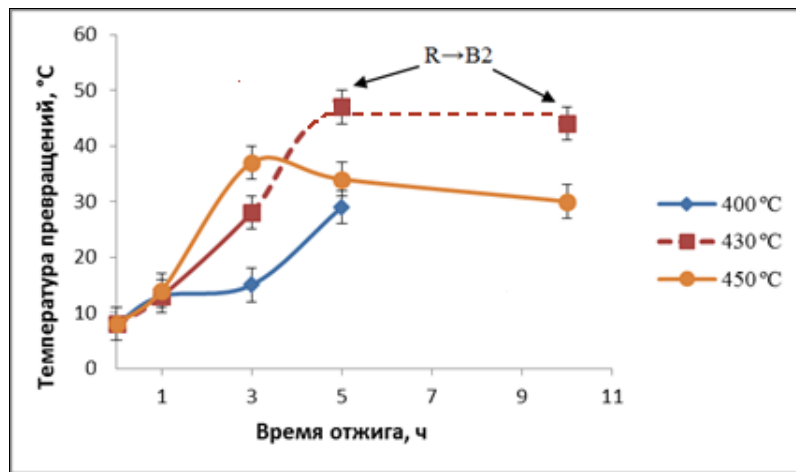


Рисунок 1.3 – Зависимость температур окончания обратного мартенситного превращения от времени отжига при различных температурах старения; сплошные линии относятся к $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$ -превращению, пунктирные – к $R \rightarrow B2$ -превращению

Наблюдаемые изменения характеристических температур мартенситных превращений могут быть объяснены исходя из следующих соображений.

В исходном образце температурный интервал между пиковыми температурами прямых превращений $B2 \rightarrow R$ и $R \rightarrow B19'$ составляет $\sim 10^\circ\text{C}$. Этот интервал немного сужается после отжига в течение 1 часа при всех температурах (см. рис. 1.2, табл. 1.2), видимо, вследствие некоторого уменьшения дефектности структуры по механизмам возврата в B2-матрице. При дальнейшем увеличении времени отжига интенсифицируется процесс старения, когерентные выделения фазы Ti_3Ni_4 создают ориентированные напряжения, способствующие протеканию $B2 \rightarrow R$ -превращения [12]. Поэтому превращение $B2 \rightarrow R$ смещается в сторону высоких температур, а R-фаза стабилизируется, затрудняя $R \rightarrow B19'$ -превращение и смещая его в сторону низких температур. Максимальный температурный интервал ($\sim 70^\circ\text{C}$) между превращениями $B2 \rightarrow R$ и $R \rightarrow B19'$ определяется после отжига при 430°C , 5 ч, показывая, что этот режим обеспечивает наибольшую интенсивность процессов старения. Последующее сужение этого интервала может быть объяснено частичной и/или полной потерей когерентности решеток частиц и B2-матрицы, что согласуется с данными работы [15], в которой установлено, что в

деформированной В2-матрице полная потеря когерентности наступает при достижении частицами размера ~ 300 нм. Следствием выделения обогащенных никелем частиц фазы Ti_3Ni_4 является обеднение В2-матрицы никелем и смещением $R \rightarrow B19'$ -превращения в область более высоких температур. Вклад в это смещение может вносить также общее уменьшение дефектности структуры.

В условиях горячей поперечно-винтовой прокатки при $850-900^\circ C$ формируется микроскопически неоднородное структурное состояние. Как следует из рисунка 4 а, в поперечном сечении элементы структуры матрицы В2-аустенита приблизительно равноосные, их размер которых варьируется от 0.15 мкм до 4.5 мкм. Внутри более крупных структурных элементов (очевидно, рекристаллизованных зерен) В2-аустенита размером 4–5 мкм хорошо различимы субграницы, разделяющие зерно на субзерна размером не более 1 мкм, декорированные наноразмерными выделениями фазы Ti_3Ni_4 , успевшими образоваться в ходе охлаждения на воздухе после деформации. На микроэлектронограмме, приведенной во вставке на рис. 1.4 а, рефлексы дисперсной фазы уверенно не определяются из-за их небольшого количества и нанометрического размера.

В структуре присутствуют также глобулярные частицы микронного размера (0.5–2 мкм), которые по данным энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа, приведенным а рисунке 1.5 и в таблице 1.3, являются выделениями фазы Ti_2Ni (или ее разновидности $Ti_4Ni_2O_x$), образующейся из-за неравновесных условий выплавки. На рис. 3 а, в присутствуют пластинчатые кристаллы, в том числе с внутренней двойникованной субструктурой, которые представляют собой пластины R- и/или B19'-мартенсита, образовавшегося в результате охлаждения в электролите в процессе подготовки образцов для ПЭМ.

В продольном сечении, микроструктура В2-фазы выглядит так же, как и в поперечном (рис. 1.4 б), что свидетельствует о равноосности зерен/субзерен в объеме. Отнести каждый из видимых элементов структуры к рекристаллизованным зернам или субзернам полигонизованной субструктуры с достаточной степенью достоверности без специального исследования не всегда件возможно. Поэтому определяли средний размер элементов структуры, учитывая любые границы – и зерен, и субзерен. По светлопольным изображениям, полученным в поперечном и продольном сечениях, с использованием метода случайных секущих была построена гистограмма распределения структурных элементов по размерам (рис. 1.4 г) и рассчитан их средний размер, который составил $d = (1.25 \pm 0.09)$ мкм. Полученная гистограмма свидетельствует о неоднородном распределении зерен и субзерен по размерам: их размер колеблется в диапазоне от 0.15 до 4.5 мкм.

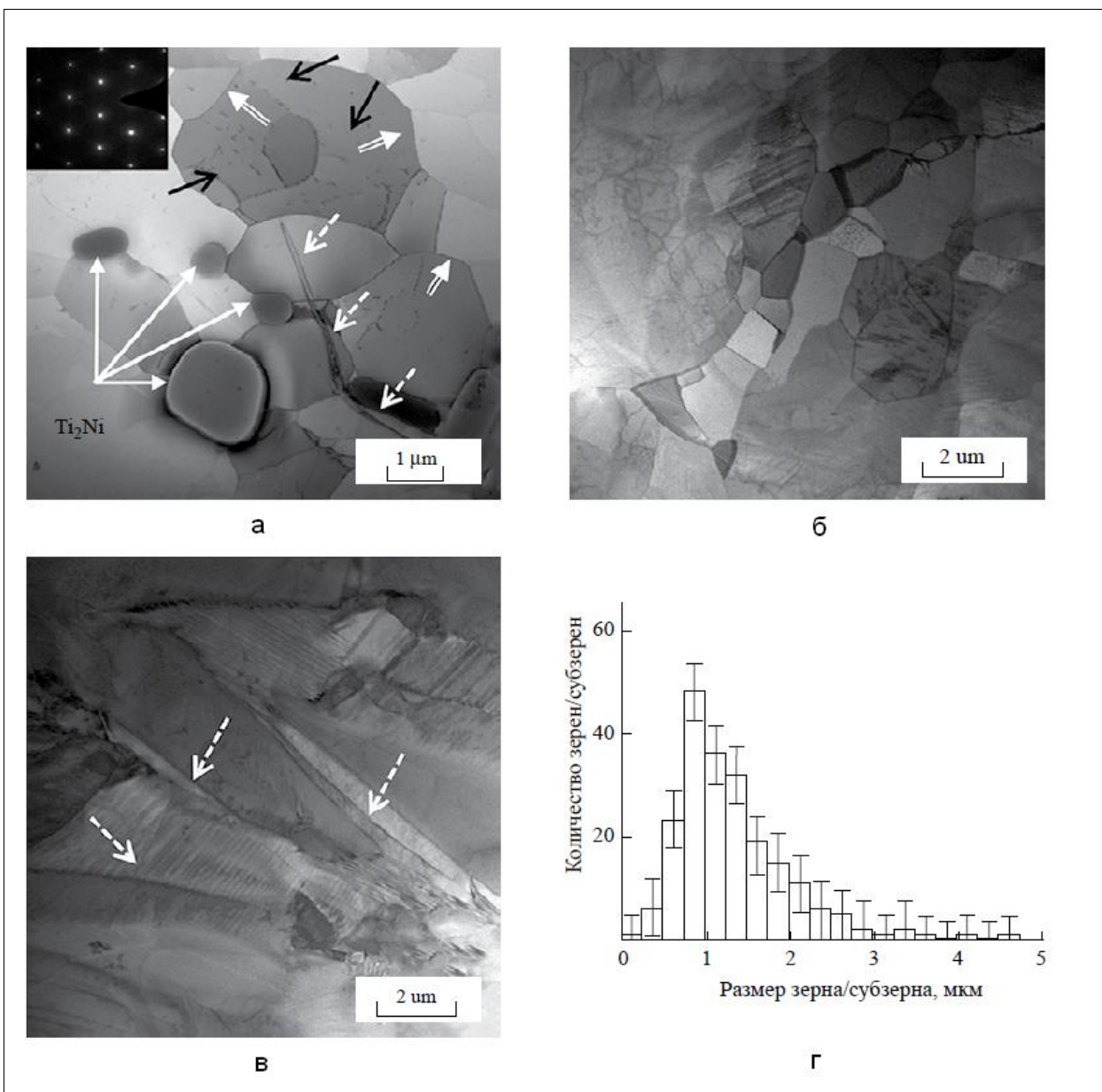


Рисунок 1.4 – Микроструктура сплава Ti-50.7 % Ni, наблюдаемая в поперечном (а) и продольном сечении прутка (б, в). Просвечивающая электронная микроскопия. Белые стрелки указывают на частицы Ti_2Ni , черные – на частицы фазы Ti_3Ni_4 , прерывистые – на кристалл R- или B19'-мартенсита, двойные – на границы зерен: а – светлопольное изображение с электронограммой от крупного зерна в верхней части снимка, ось зоны $\langle 111 \rangle B2$; б – область, с преимущественной структурой B2-аустенита; в – область содержащая мартенсит; г – гистограмма распределения зерен/субзерен по размерам

Исследование структуры и субструктуры после ПДО сплава Ti-50.7 ат.% Ni, при температурах 430°C и 450°C в течение 10 часов выявило следующие ее особенности. Как и в исходном состоянии, она состоит из смеси рекристаллизованных зерен и субзерен полигонизованной субструктуры, сформировавшейся в условиях горячей деформации и сохранившейся при ПДО. Средний размер структурных элементов увеличивается до 2.0–2.5 мкм. На границах рекристаллизованных зерен, субграницах, дислокационных

линиях, а также в теле зерна присутствует большое количество частиц фазы Ti_3Ni_4 . Их размер и количество значительно больше по сравнению с исходным состоянием материала после горячей прокатки. Частицы фазы Ti_3Ni_4 , декорируя субграницы и отдельные дислокации, лишают их подвижности и способствуют сохранению высокой дефектности структуры в целом.

На приведенных снимках видимые в теле зерна частицы фазы Ti_3Ni_4 ориентированы преимущественно вдоль двух основных направлений $\langle 111 \rangle B2$ (рис. 1.4 е). Частицы окружены кристаллами R-мартенсита, (рис 6 д) что соответствует известным данным [12, 95] о стимулирующем влиянии этих частиц на образование R-фазы. На дифракционных картинах определяются рефлексы B2-аустенита, R-мартенсита и фазы Ti_3Ni_4 .

На электронномикроскопических изображениях видно, что распределение частиц неоднородно, размер частиц, расположенных в теле зерна, по границам и субграницам неодинаков: в центре зерна их размер максимален, он уменьшается в области субграниц и еще в большей степени в области границ зерен. Визуальное впечатление подтверждается статистическими расчетами, результаты которых приведены в таблице 1.3. Из них следует также, что изменение температуры старения практически не влияет на толщину частиц, но влияет на их длину (диаметр), которая достигает больших значений при $450^\circ C$.

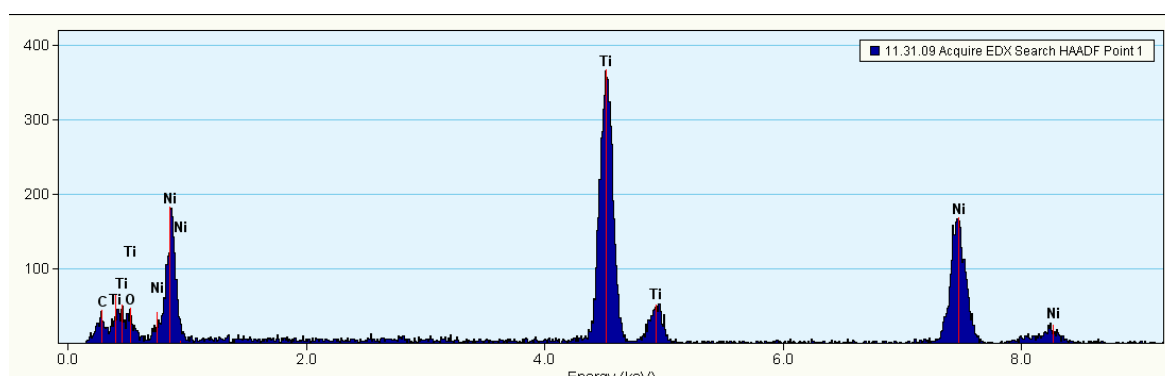


Рисунок 1.5 – Спектр, полученный от глобулярных выделений (энергодисперсионный рентгеноспектральный анализ)

Таблица 1.3 – Концентрация элементов в глобулярной частице

Элемент	Содержание, масс. %	Содержание, %
Ti(K)	58.83	63.65
Ni(K)	41.16	36.34

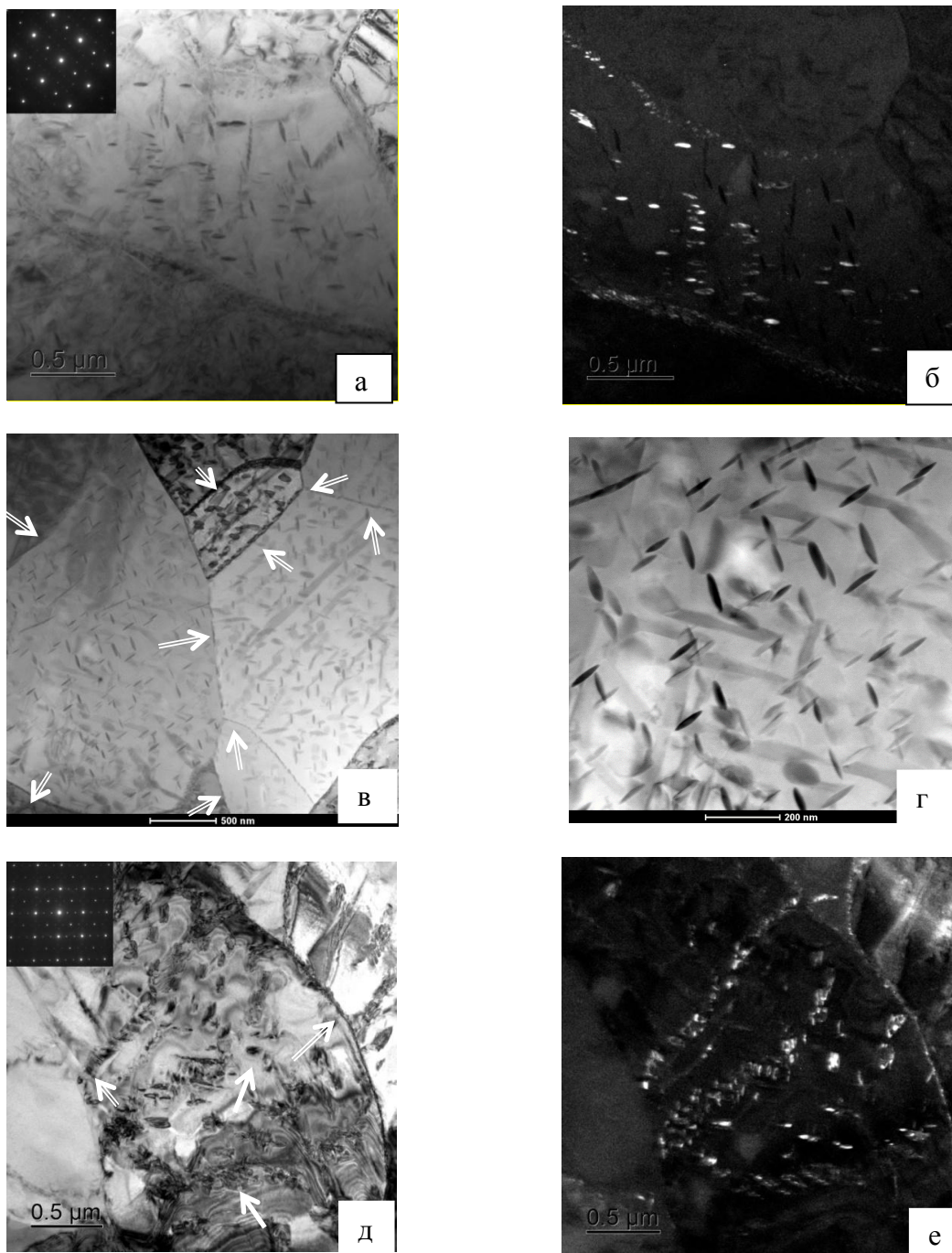
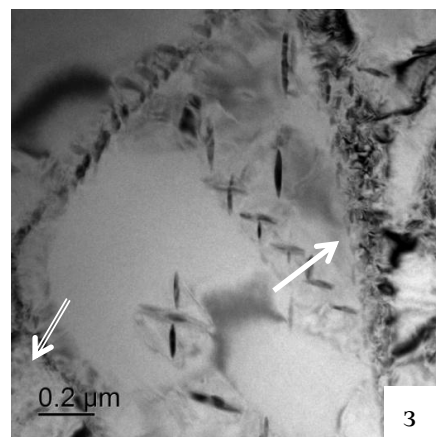
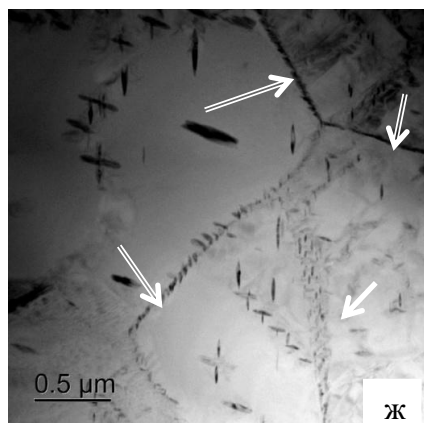


Рисунок 1.6 – Микроструктура сплава Ti-50.7 % Ni после горячей поперечно-винтовой прокатки и отжига при 430 °С, 10 ч (а-г) и 450°С, 10 ч (д-з) в поперечном сечении прутка.

Двойные стрелки указывают на границы зерен, одинарные – на субграницы, декорированные частицами фазы Ti_3Ni_4 : а – светлопольное изображение и дифракционная картина, ось зоны $\langle 110 \rangle_{B2}$; б – темнопольное изображение области (а); в – светлопольные изображения, стрелки указывают на границы зерен, где наблюдаются частицы Ti_3Ni_4 ; г – светлопольное изображение частиц Ti_3Ni_4 в теле зерна; д – светлопольное изображение и дифракционная картина, ось зоны $\langle 100 \rangle_{B2}$; е – темнопольное изображение области (д); ж – светлопольное изображение тройного стыка границ зерен; з – светлопольное изображение, субграница посередине зерна имеет относительно большой угол разориентировки, что дает разницу в контрасте между двумя соседними субзернами



Продолжение рисунка 1.6

Эти результаты коррелируют с линейной частотой распределения частиц: среднее расстояние между частицами минимально на границах зерен и возрастает на субграницах и в еще большей мере – на границах зерен, а объемная доля частиц уменьшается в этой же последовательности. Во всех случаях после отжига при 450°C расстояние между частицами больше, а их объемная доля меньше, чем после отжига при 430°C. Гистограммы распределения частиц по размерам в их продольном и поперечном направлениях, показанные на рисунке 1.7, иллюстрируют описанную закономерность.

Таблица 1.4 – Размер частиц фазы Ti_3Ni_4 , расстояние между частицами, линейная частота распределения на границах, субграницах и в теле зерна после отжига в течение 10 ч при температуре 430°C и 450°C

Параметры, нм	Размер частиц, нм			Линейная частота, шт/100 нм		
	Тело	Граница	Субграница	Тело	Граница	Субграница
430°C, 10 часов						
толщина	25 ± 3	15 ± 3	21 ± 4	1.02 ± 0.20	2.72 ± 0.15	2.23 ± 0.08
диаметр	85 ± 2	27 ± 2	50 ± 2			
450°C, 10 часов						
толщина	22 ± 3	20 ± 2	25 ± 2	0.51 ± 0.19	2.19 ± 0.17	1.18 ± 0.10
диаметр	99 ± 3	43 ± 4	48 ± 4			
Расстояние между частицами, нм				Объемная доля частиц, %		
Тело	Граница	Субграница	Тело	Граница	Субграница	
430°C, 10 часов						
132 ± 7	22 ± 3	35 ± 5	24 ± 7	52 ± 11	42 ± 9	
450°C, 10 часов						
204 ± 12	32 ± 4	93 ± 5	19 ± 6	37 ± 9	33 ± 6	

Наблюдаемые в настоящем исследовании закономерности распределения частиц фазы Ti_3Ni_4 не согласуются с результатами работы [42], полученные при отжиге 400°C и 600°C горячедеформированного сплава $\text{Ti}-50.5 \text{ ат.}\%\text{Ni}$. Авторы сообщают, что в отожженном и состаренном материале частицы фазы Ti_3Ni_4 выделяются преимущественно у границ зерен, и вокруг частиц Ti_2Ni , когда пересыщенная никелем матрица свободна от дефектов. Установленные различия обусловлены, по-видимому, разницей в составе сплавов и выбором температур старения. Подтверждением этому являются результаты работы [96], в которой при исследовании микроструктуры старения в сплавах с разным содержанием никеля от 50.6 до 51.4% было показано, что в рекристаллизованной структуре сплава $\text{Ti}-50.6 \text{ ат.}\% \text{Ni}$ в результате старения при 500°C , 1 ч частицы фазы Ti_3Ni_4 выделяются по границам и приграничным зонам, а в центре зерна они не обнаружены. В то же время в сплавах с большим содержанием никеля 50.8 ат. %Ni и 51.0 ат. %Ni выделения фазы Ti_3Ni_4 наблюдаются во всем объеме зерна. Кроме того, температуры старения 400°C и 600°C , используемые авторами [42], не являются оптимальными с точки зрения интенсивности и глубины старения. При этом авторы [42] справедливо полагают, что характер распределения частиц определяется плотностью распределения дефектов.

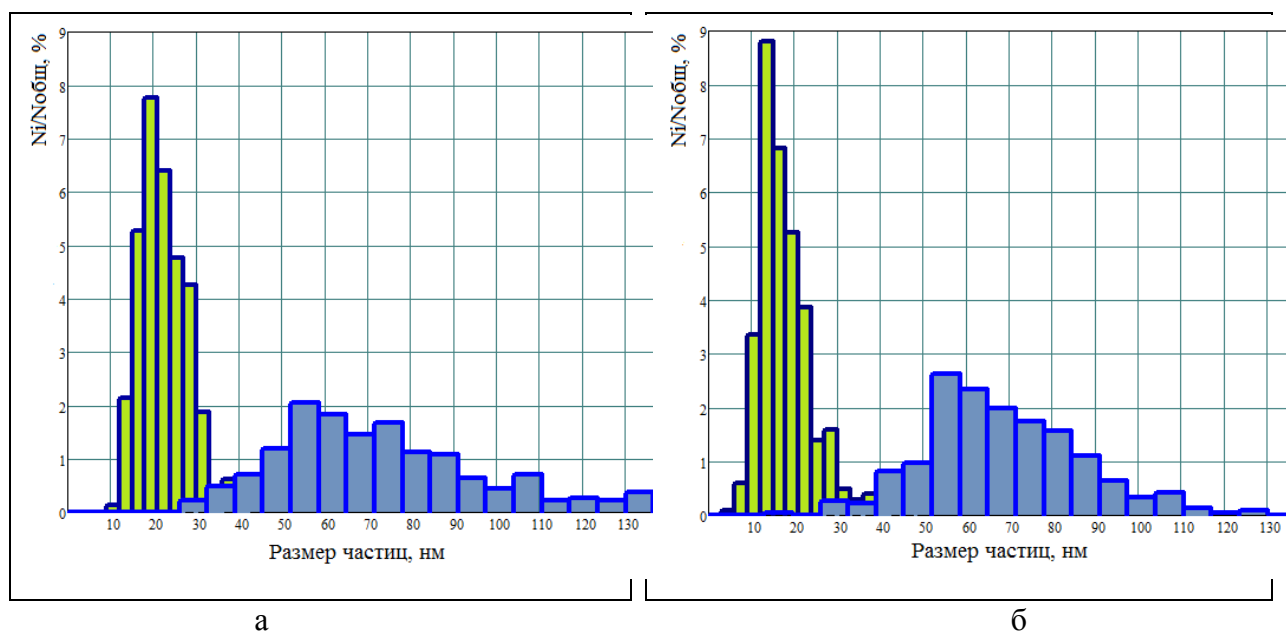


Рисунок 1.7 – Гистограммы распределения размеров частиц Ti_3Ni_4 после отжига в течение 10 ч: а) при 430°C ; б) при 450°C ; светлый – поперечное направление, темный – продольное

Как было сказано выше, трактовка пиков обратных мартенситных превращений не может быть достаточно уверенной без проведения рентгенографического исследования *in situ* фазового состава, причем в условиях нагрева после глубокого охлаждения.

Таблица 1.5 – Условная ширина линий и период решетки при различных режимах термообработки сплава Ti–50.7 ат.% Ni

ПДО	Температура съемки, °C	Условная ширина линии, ° (2 θ)		Период решетки, Å
		110 _{B2}	211 _{B2}	
Исходный	26	0,27	0,43	3,0151
400 °C, 3 ч	26	0,26	0,40	3,0127
400 °C, 5 ч	26	0,26	0,40	3,0141
	40	0,28	0,40	3,0143
430 °C, 3 ч	19	0,37	0,52	3,0155
	40	0,27	0,41	3,0114
430 °C, 5 ч	19	0,29	0,44	3,0136
	30	0,26	0,39	3,0144
	40	0,27	0,38	3,0117
430 °C, 10 ч	30	0,37	0,46	3,0124
	40	0,27	0,40	3,0170
	60	0,27	0,40	3,0162
450 °C, 3 ч	19	0,31	0,42	3,0125
	30	0,28	0,39	3,0142
	40	0,27	0,37	3,0158
450 °C, 10 ч	19	(B19'-мартенсит + (B2/R)ост)		
	30	0,53	0,66	–
	40	0,29	0,43	–

По данным рентгеновской дифрактометрии стареющий сплав Ti–50.7 ат.%Ni как в исходном горячедеформированном состоянии, так и после старения, состоит преимущественно из B2–аустенита и R–мартенсита. Определяется присутствие вторичных фаз TiC, Ti₂Ni, Ti₃Ni₄ общим количеством не более 5%. После некоторых режимов регистрируются линии B19'–мартенсита. Такая «многофазность» накладывает существенные ограничения на возможности интерпретации изменений рентгенограмм. Тем не менее, некоторые закономерности можно трактовать вполне определенно или в виде тенденции. В таблице 1.5 приведены значения условной ширины линий {110} и

{211} и экстраполированного периода решетки В2-аустенита после термообработки по различным режимам.

При комнатной температуре (26°C) в исходном состоянии основной составляющей является В2-аустенит, при этом присутствует небольшое количество R-мартенсита. На рентгенограмме, приведенной на рисунке 1.8, наблюдаются очень сильная линия {110} В2-фазы, ширина которой составляет 0.27°, и сильная линия {211} В2-фазы шириной 0.43°. Эти величины более чем в полтора раза превышают соответствующие значения для рекристаллизованного состояния [97, 98], что может быть связано с наложением линий {330}, {330} и {633}, {633} R-фазы соответственно, а также с повышенной плотностью дислокаций в аустените. Согласно данным электронномикроскопического исследования свой вклад в ширину линии вносят оба фактора.

На рисунке 1.9 представлены дифрактограммы в угловом интервале, включающем сильную линию {110} В2-аустенита, полученные при отогреве от -196°C образцов, подвергнутых предварительному охлаждению для полной реализации мартенситных превращений после отжига при 400°C и 430°C, 5 ч. Выбранные режимы обработки отвечают завершающему этапу образования В2-аустенита при нагреве для двух характерных видов калориметрических пиков: (1) один широкий равномерный эндотермический пик; (2) два разделенных эндотермических пика. Из дифрактограмм видно, что из участвующих в мартенситном превращении фаз в обоих случаях явно присутствуют В2-аустенит и промежуточная R-фаза. Сильный пик на дифрактограмме при ~ 42.5° представляет собой наложение синглета {110} В2-аустенита и дублета (330) – (330) R-фазы (проиндицированные в соответствии с данными [99]). По обе стороны от сильного пика визуализируются слабые линии R-фазы, а также вторичных фаз: Ti_3Ni_4 , Ti_2Ni и TiC (рис. 1.9 а, б). Линии исходного В19'-мартенсита в явном виде не просматриваются, поскольку они перекрываются линиями других фаз, однако в первом случае их присутствие вполне вероятно (см. стрелки, направленные вверх на рис. 1.9 а, б).

Из сравнения дифрактограмм, полученных после отжигов при 400°C, 5 ч (рис. 1.9 а) и 430°C, 3 ч (рис. 1.10 а) с соответствующими позициями по температуре на калориметрических кривых нагрева (стрелки на рис. 1.2) следует, что широкий неразделенный эндотермический пик обусловлен протеканием непрерывного В19'→R→В2 превращения. Такой механизм мартенситного превращения объясняет и аномально большой гистерезис В2→R и R→В2 превращений: очередная порция В2-фазы может образоваться только после того, как в соответствующем объеме образуется R-фаза в результате В19'→R превращения.

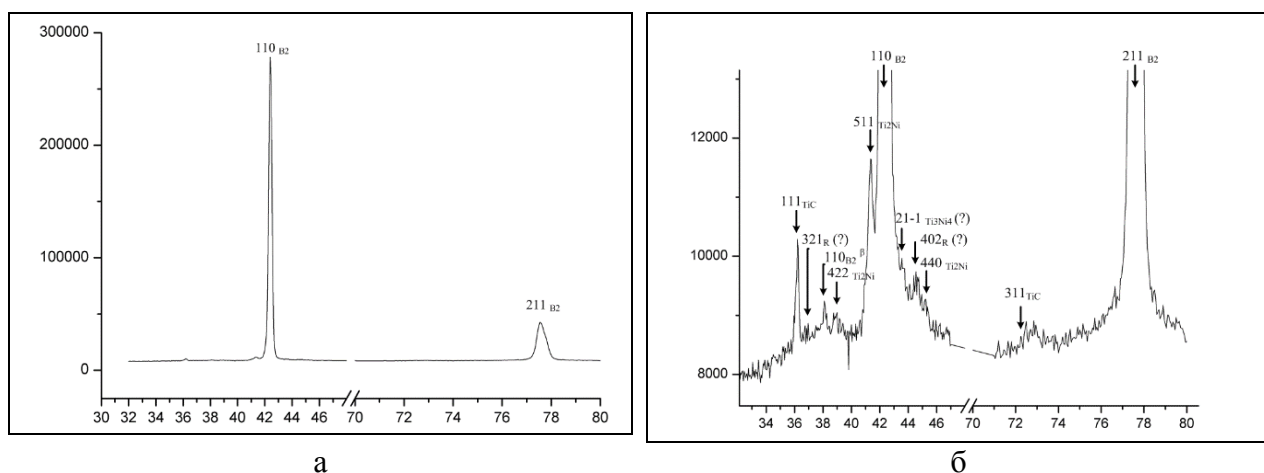


Рисунок 1.8 – Рентгенограмма (в разных масштабах по интенсивности) сплава Ti–50.7 % Ni в исходном состоянии после горячей поперечно-винтовой прокатки при температуре 850–900 °С с последующим охлаждением на воздухе

Анализ изменений дифрактограмм при нагреве в интервале 19–60°C после разных обработок выявляет развитие обратного превращения через R–фазу, в том числе в исходном состоянии и при недлительных последеформационных отжигах, когда единственный эндотермический пик еще не уширен и слегка асимметричен. Это обстоятельство объясняет, как и в случае с уширенным эндотермическим пиком, кажущийся большой гистерезис первого превращения протеканием непрерывного $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$ превращения. В случае же длительных выдержек при отжиге превращения $B19' \rightarrow R$ и $R \rightarrow B2$ обособлены (рис. 1.1) и гистерезис превращений $B2 \rightarrow R$ и $R \rightarrow B2$ минимален.

Анализ дифрактограмм, приведенных на рисунках 1.9–1.11, в Приложении 1Б, и рассчитанных по ним данным, приведенных в таблице 1.5, позволяет выявить следующие закономерности:

1. С повышением температуры съемки в интервале обратного превращения ширина рентгеновских линий, обозначенных в таблице 5 как 110_{B2} и 211_{B2} , уменьшается. Эта закономерность объясняется уменьшением количества R-мартенсита в ходе $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$ превращения, так как линии $\{111\}B19'$ и $\{020\}B19'$, $\{330\}R$ и $\{330\}R$, накладывающиеся на линию $\{110\} B2$ -фазы, линии $\{633\}R$ и $\{633\}R$ и линии $\{130\} B19'$ и $\{131\} B19'$, накладывающиеся на линию $\{211\} B2$ -фазы, ослабевают по мере развития обратного превращения.

2. Ширина рентгеновских линий B2-аустенита, измеренная по завершению обратного превращения (при 40 – 60°C), в пределах погрешности ее измерения после всех обработок одинакова и составляет: $B_{B2}^{110} = 0.28 \pm 0.02$, $B_{B2}^{211} = 40 \pm 0.03$. Это

свидетельствует об устойчивости дислокационной субструктуры аустенита в интервале режимов старения 400–450°C, 3–10 ч.

3. Период решетки В2-аустенита, измеренный по завершению обратного превращения, в результате увеличения времени изотермической выдержки от 3 до 5–10 часов при температурах 400–430°C увеличивается, а при 450°C это происходит уже при трехчасовой выдержке. Увеличение периода решетки при выдержке свидетельствует об обеднении твердого раствора никелем, имеющим меньший атомный радиус (0.126 нм), чем титан (0.147 нм).

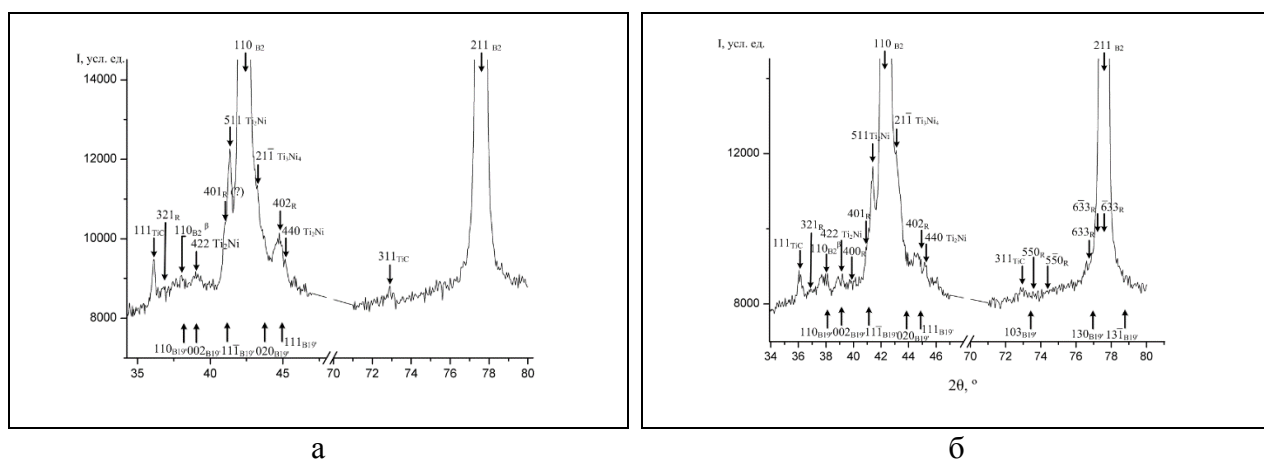


Рисунок 1.9 – Рентгенограммы, снятые при 26°C (а) и 30 (б) после старения 5 ч при 400°C (а) и 430°C (б)

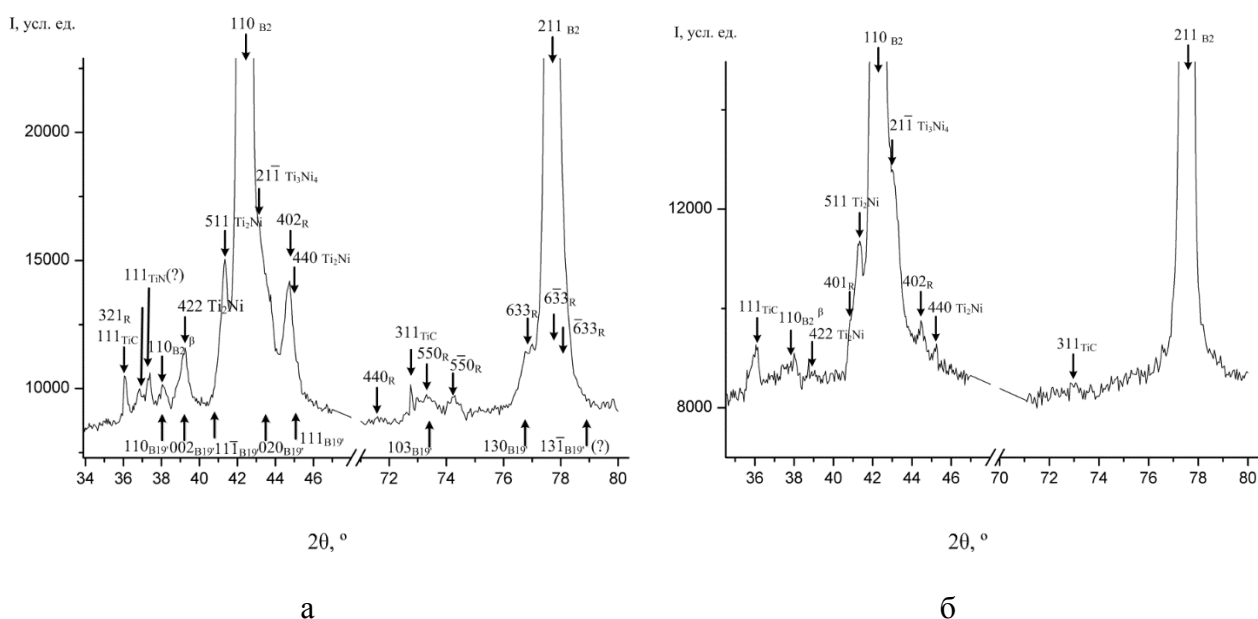


Рисунок 1.10 – Рентгенограммы, снятые при 19°C (а) и 40 °C (б) после старения в течение 3 ч при 430°C (а) и при 450 °C (б)

4. Интенсивность рентгеновской линии $\{211\}$ фазы Ti_3Ni_4 при повышении температуры с 400 до 450°C (см. рис. 1.9 а и 1.10 а) и в ходе изотермической выдержки увеличивается в результате увеличения количества этой фазы, коррелирующего с обеднением твердого раствора никелем.

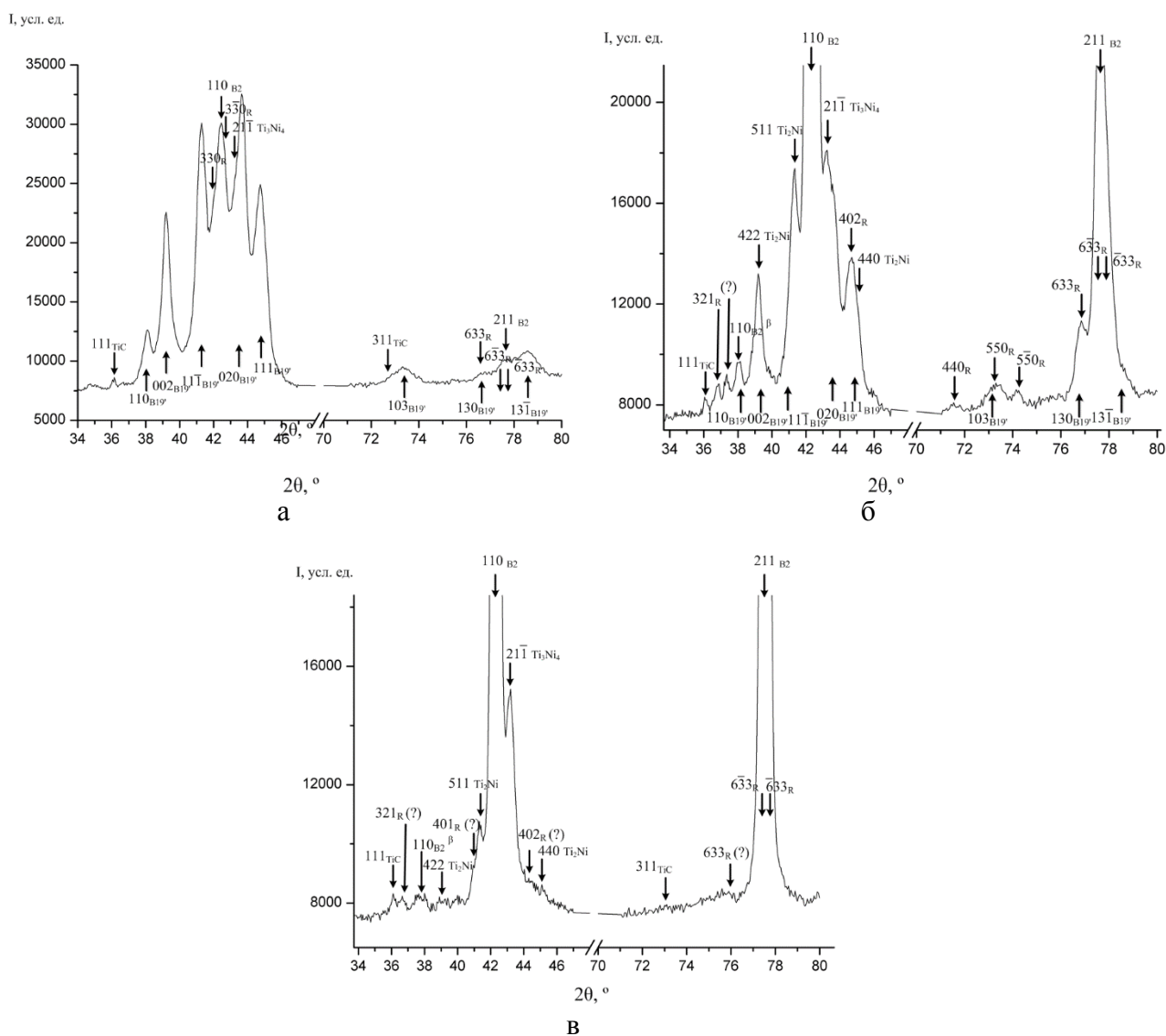


Рисунок 1.11 – Рентгенограммы, снятые при 19 °С (а), 30 °С (б) и 40 °С (в) после старения при температуре 450 °С в течение 10 ч

5. В случае старения при температуре 450°C в течение 5 ч (см. рис. 1.10 б) и 10 часов (см. рис. 1.11) при съемке при температуре 19°C наблюдаются четкие сильные линии $\{110\}$, $\{002\}$, $\{111\}$, $\{020\}$, $\{111\}$ B19'–мартенсита, а также линия $\{110\}$ и менее выраженная линия $\{211\}$ B2–фазы. Присутствуют линии R–мартенсита. Таким образом, можно заключить, что при данном режиме съемки фазовый состав соответствует началу обратного мартенситного превращения. Увеличение температуры съемки до 30°C приводит к уменьшению интенсивности линий B19'–мартенсита и усилению линий

B2-фазы. При температуре 40°C не наблюдается линий B19'-мартенсита, регистрируются слабые линии R-фазы, что свидетельствует об окончании обратного мартенситного превращения.

Результаты рентгенографического анализа позволяют заключить, что обратное мартенситное превращение в исследуемом сплаве после всех обработок протекает непрерывно по схеме $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$. В отличие от прямого превращения, четко разделенного на две стадии: $B2 \rightarrow R$ и $R \rightarrow B19'$, обратные превращения при нагреве развиваются непрерывно.

Результаты, полученные в настоящем разделе, позволяют заключить, что электронномикроскопическое исследование структуры сплава Ti-50.7 ат%Ni, образовавшейся при охлаждении после горячей поперечно-винтовой прокатки и отжига при 430°C, 10 ч и 450°C, 10 ч подтверждает выводы о формировании при старении фазы Ti_3Ni_4 и ее стимулирующем влиянии на образование R-фазы при охлаждении, а также выявляет следующие закономерности:

1. Сформированная в результате горячей поперечно-винтовой прокатки структура в целом микроскопически неоднородна: она состоит из рекристаллизованных зерен и субзерен полигонизованной субструктуры средний размер которых составляет 1.3 мкм; их границы декорированы наноразмерными выделениями фазы Ti_3Ni_4 , образовавшимися в процессе охлаждения на воздухе после деформации.

2. После отжига при температурах 430–450°C, 10 ч средний размер структурных элементов увеличивается до 2.5–3.5 мкм за счет роста субзерен; распределение частиц фазы Ti_3Ni_4 по субграницам субзерен, границам зерен и телу зерна неоднородно. Размеры частиц и расстояние между ними увеличивается, а линейная частота уменьшается при переходе от границ зерен к субграницам и затем к телу зерна.

3. Исходная гетерогенность микроструктуры, сформированной в процессе горячей деформации, усиливается в результате старения; распределение и размер частиц фазы Ti_3Ni_4 различаются по границам зерен, в приграничных зонах, по субграницам субзерен и в теле зерна. Размеры частиц и расстояние между ними увеличивается, а линейная частота уменьшается при переходе от границ зерен к субграницам и затем к телу зерна. Отжиг при 430°C обеспечивает более интенсивное старение и выделение более мелких частиц фазы Ti_3Ni_4 , чем отжиг при 450°C.

3. Отжиг при 430°C обеспечивает более выраженное повышение температуры A_k и снижение температуры M_n , чем отжиг при 400°C и 450°C.

4. Рентгенографический анализ однозначно показывает, что и обратное мартенситное превращение в исследуемом сплаве Ti-50.7 ат.%Ni после всех

использованных обработок протекает через промежуточную R-фазу: либо по непрерывной схеме $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$, либо в два этапа, отдельно $B19' \rightarrow R$ и $R \rightarrow B2$.

Результаты исследований, приведенных в настоящем разделе, получены в рамках совместной работы [100].

1.2. Структурообразование и эволюция мартенситных превращений в процессе отжига после холодной деформации

Влияние изотермического отжига на структуру и калориметрические эффекты изучали на сплавах Ti–50.7 ат.% Ni, и Ti–50.2 ат.% Ni, выплавленных в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ. Сплавы выплавляли в вакуумно-индукционной печи УППФ-3М; в качестве шихтовых материалов использовали титановую губку марки ТГ90 и никель марки Н-1у и Н0» Химический состав сплава приведен в таблице 1.6.

Критические температуры превращений, материала в состоянии поставки и в соответствии с сертификатом определённые методом дифференциальной сканирующей калориметрией после контрольной обработки 700°C, 20 мин приведены в таблице 1.7.

Таблица 1.6 – Химический состав сплава Ti–50.7 ат. % Ni

Сплав	Элементы, массовая доля, %					
	Ni	Ti	O	C	H	N
Ti–50.7ат.%Ni	55.60	остальное	0.043	0.041	0.001	0.003
Ti–50.2 ат.%Ni	55.2	остальное	0.10	0.037	0.0072	0.009

Таблица 1.7 – Критические температуры мартенситных превращений сплава Ti – 50.7 ат. % Ni после контрольной обработки 700°C, 20 мин в состоянии поставки

Критические температуры МП	M_n , °C	M_k , °C	A_n , °C	A_k , °C
Ti–50.7ат.%Ni	–26	–34	–11	–1
Ti–50.2 ат.%Ni	3	–6	26	38

Примечание к таблице 1.7:

M_n , M_k – температуры начала и окончания мартенситного превращения при охлаждении; A_n , A_k – начала и окончания обратного мартенситного превращения при нагреве.

Обточенный и обрезанный слиток массой 22 кг диаметром 90 мм –100 мм подвергали поперечно-винтовой прокатке до диаметра 20 мм (температура прокатки 700–900°C, деформация за проход не более 8–15%). Полученный пруток подвергали обточке и

ротационной ковке до 2.7 мм при температуре 700°C. Дальнейший передел включал следующие операции в соответствии со схемой, приведенной на рисунке 1.8:

- 1) Для получения ленты с накопленной деформацией $\epsilon = 0.6$ полученный пруток подвергали тепловому волочению при температуре 450–500 °С до диаметра 0.9 мм. Полученную проволоку диаметром 0.9 мм деформировали холодной прокаткой на лабораторном стане ДУО–100 в несколько проходов до толщины 0.3 мм затем подвергали рекристаллизационному отжигу при 700 °С, 20 мин и подвергали холодной деформации прокаткой до получения ленты толщиной 0.17 мм.
- 2) Интенсивную пластическую деформацию для получения ленты с накопленной деформацией $\epsilon = 1.55$ осуществляли многопроходной прокаткой из проволоки диаметром 0.9 мм (предварительно подвергнутой отжигу при 700°C, 20 мин) на лабораторном стане ДУО–100 до толщины 0.17 мм.
- 3) Для получения проволоки с накопленной деформацией $\epsilon = 0.6$ заготовку диаметром 0.9 мм подвергали тепловому волочению при температуре 450 – 500°C до диаметра 0.4 мм, подвергали рекристаллизационному отжигу при 700°C, 20 мин и холодному волочению до диаметра 0.3 мм для получения истинной накопленной деформации.

Из полученной ленты готовили фольги для просвечивающей электронной микроскопии. Ленту разрезали на заготовки длиной 3 мм и проводили термообработку в диапазоне температур 375–800°C в течение 0.5–10 ч в соответствии с поставленной задачей исследования. Полученные образцы утоняли механической шлифовкой до толщины 0.1 мм, а затем на приборе ионного утонения PIPS II Gatan в ЦКП НИТУ «МИСиС». Там же проводили структурные исследования с использованием просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Образцы для растровой электронной микроскопии готовили с использованием оборудования металлографического центра фирмы «Струерс». Образцы запрессовывали в токопроводящую обойму на установке «Labopress-3». Для приготовления микрошлифов использовали шлифовально-полировальный станок «RotoPol-21». Исследования проводили на сканирующем (растровом) электронном микроскопе JSM-6460LV (JEOL, Япония) в ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ. Средний размер структурных элементов (зерен/субзерен) В2–аустенита определяли методом случайных секущих.

Образцы для дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) вырезали из полученной проволоки, подвергали последеформационному отжигу по заданным режимам. Для удаления оксидного слоя образцы подвергали химическому травлению в растворе

$\text{HF} + 3\text{HNO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}_2$. Массу образцов (7–10 мг) контролировали с помощью микроаналитических весов «Beurer».



Рисунок 1.12 – Схема технологической цепочки получения заготовок для исследований: прокатка ленты с умеренной деформацией $e = 0.6$ (1); интенсивная пластическая деформация ленты $e = 1.55$ (2); волочение проволоки с деформацией $e = 0.6$ (3)

Кинетику мартенситных превращений исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре марки «Perkin Elmer» и «Mettler Toledo 822^е»² при скоростях нагрева и охлаждения $10^0\text{C}/\text{мин}$ и режиме съемки, включающем нагрев до 100°C → охлаждение до минус 100°C → нагрев до 100°C . По калориметрическим кривым определяли температуры эндотермических и экзотермических пиков по стандарту ASTM F2004–05(2010) (см. рисунок 1.1, раздел 1.1).

Рентгеноструктурное исследование сплава проводили на дифрактометре ДРОН–3. Съемку рентгеновских линий проводили в CuK_α и CoK_α – излучениях при комнатной температуре (20°C), 60°C и 100°C .

Регистрировали линии $\{110\}$ В2–аустенита, $(21\bar{1})$ фазы Ti_3Ni_4 , $\{511\}$ фазы Ti_2Ni , (330) и $(3\bar{3}0)$ R–фазы (дублет).

² Автор выражает благодарность проф., д.ф.-м.н. Н.Н. Ресниной (СПбГУ, Санкт-Петербург за помощь в проведении калориметрических исследований

Регистрировали линии $\{110\}$ В2–аустенита, $(21\bar{1})$ фазы Ti_3Ni_4 , $\{511\}$ фазы Ti_2Ni , (330) и $(3\bar{3}0)$ R–фазы (дублет).

Условную ширину рентгеновской линии аустенита V_{110} определяли на половине высоты пика. Межплоскостное расстояние $d_{21\bar{1}}$ ромбоэдрической решётки определяли по формуле [101]:

$$\frac{1}{d_{\text{HKL}}^2} = \frac{(H^2 + K^2 + L^2) \sin^2 \alpha + 2 \cdot (HK + KL + HL) \cos^2 \alpha - \cos^4 \alpha}{a^2 \cdot (-3 \cos^2 \alpha + \cos^4 \alpha)} \quad (1.6)$$

Образцы для исследований зависимости температуры формовосстановления готовили из проволоки, которую разрезали на заготовки длиной 30 мм и подвергали термообработке по заданным режимам.

1.2.1. Закономерности структурообразования сплава Ti–50.7 ат.% Ni после умеренной холодной деформации и изотермического старения

В предыдущем разделе 1.1 на основании результатов структурных и калориметрических исследований, проведенных на сплаве Ti–50.7 ат.%Ni, подвергнутого горячей деформации и последеформационному отжигу, была определена оптимальная температура (430°C), обеспечивающая наибольшую интенсивность и глубину процессов старения.

Характеристические температуры начала и окончания обратного мартенситного превращения (A_n и A_k соответственно) определяют температуры формовосстановления. Эти характеристики также являются структурно-чувствительными и позволяют судить об интенсивности и глубине процессов старения [102–104]. Поскольку метод ДСК достаточно трудоемкий и требует наличие специального дорогостоящего оборудования, термомеханический метод определения температур формовосстановления (при небольших 0.5–1.5%) степенях деформации, наводящей ЭПФ), используют как альтернативный в качестве экспресс-критерия при проведении старения. В этой связи, прежде чем приступить к проведению основных структурных исследований, направленных на установление закономерностей влияния исходной зеренной/субзеренной структуры на микроструктуру, формирующуюся при старении, представляется целесообразным проследить влияние температуры старения в диапазоне 375–500°C (0.5–10 ч) на температуры формовосстановления.

Как было отмечено во Введении, в процессе последеформационного отжига в данном температурном интервале протекают одновременно процессы старения и разупрочнения; в результате которых в исследуемом сплаве (по данным [17, 18, 105]) формируется спектр структурных состояний от структуры возврата с начальной стадией полигонизации (при 375°C, 0.5 ч) до развитой полигонизованной структуры В2-аустенита (при 500°C, 3 ч).

В настоящем эксперименте наведение ЭПФ осуществляли на проволочных образцах диаметром 0.3 мм с наводимой деформацией $\varepsilon_t = 0.7 \%$ при температуре -10°C . Результаты эксперимента приведены в таблице 1.8.

Изменение температур начала и окончания формовосстановления A_n и A_k в зависимости от температуры и времени старения позволяет проследить диаграмма, приведенная на рисунке 1.13. При температуре отжига 375°C значения A_n и A_k находятся области отрицательных значений во всем диапазоне времени выдержки и сохраняют низкие значения при повышении температуры отжига до 400°C (0.5 ч). При этой температуре, однако, интенсивность протекания процессов старения становится выраженной: при увеличении времени выдержки A_k возрастает до 24°C.

При температуре 430°C отмечается наиболее интенсивный рост температур A_n и A_k с увеличением времени выдержки отмечается, причем в меньшей степени для A_n (что обусловлено упругой отдачей при разгрузке) и в большей степени для A_k , изменяется от -4°C при выдержке 0.5 ч до 35°C при выдержке 10 ч. При температуре старения 450°C влияние времени выдержки на изменение температур формовосстановления выражено в значительно меньшей степени: значение A_k повышается с 11 до 25°C при увеличении времени выдержки с 0.5 ч до 3 ч. Для температуры старения 475°C характерны относительно высокие значения A_k на начальных этапах старения, однако (выдержки 0.5 и 1 ч), однако при увеличении времени выдержки до 3 ч дальнейшего роста A_k не происходит.

При 500°C понижение уровня значений A_k и практически невыраженный рост значений с увеличением времени выдержки свидетельствует о затухании процессов старения.

Анализ полученных результатов позволяет подтвердить обоснованность выбора температуры 430°C как оптимальной с точки зрения наибольшей интенсивности развития процессов старения на основании результатов структурных исследований и ДСК: при температуре старения 430°C происходит наиболее интенсивный рост температур формовосстановления с увеличением времени выдержки. Максимальная температура окончания формовосстановления 37°C достигается при температуре 430°C, 10 ч. Эта

температура обеспечивает наиболее широкий интервал формовосстановления 25°C, что служит подтверждением максимальной (в условиях данного эксперимента) интенсивности развития процессов старения.

Таблица 1.8 – Температуры начала и окончания формовосстановления после холодной деформации ($\epsilon=0.6$) и старения (наводимая деформация $\epsilon_t = 0.7\%$)

Режим старения		$A_n, ^\circ\text{C}$	$A_k, ^\circ\text{C}$
$T, ^\circ\text{C}$	Время		
375 °C	0.5	–	–
	1	–	–
	3	–	–
400 °C	0.5	–	–
	1	–	–4
	3	2	24
430 °C	0.5	–6	– 4
	1	5	15
	3	8	33
	10	10	35
450 °C	0.5	7	11
	1	10	22
	3	13	25
475 °C	0.5	–2	16
	1	11	23
	3	–2	23
500 °C	0.5	–1	11
	1	–5	13
	3	–5	15

* Значения A_k уверенно не определяются вследствие реализации частичной упругой отдачи при разгрузке

Полученные результаты позволяют выбрать температуру 430°C для проведения изотермического отжига сплава Ti–50.7 ат.%Ni с целью исследования влияния изотермического старения на формирующуюся микроструктуру.

В результате холодной прокатки с накопленной деформацией $\epsilon=0.6$ формируется развитая дислокационная субструктура B2–аустенита, представленная на рисунке 1.14.

Характерное гало на дифракционной картине свидетельствует о частичной аморфизации структуры. Дифракционные дуги принадлежат В2–аустениту; при большом увеличении определяются слабые рефлексы В19'–мартенсита.

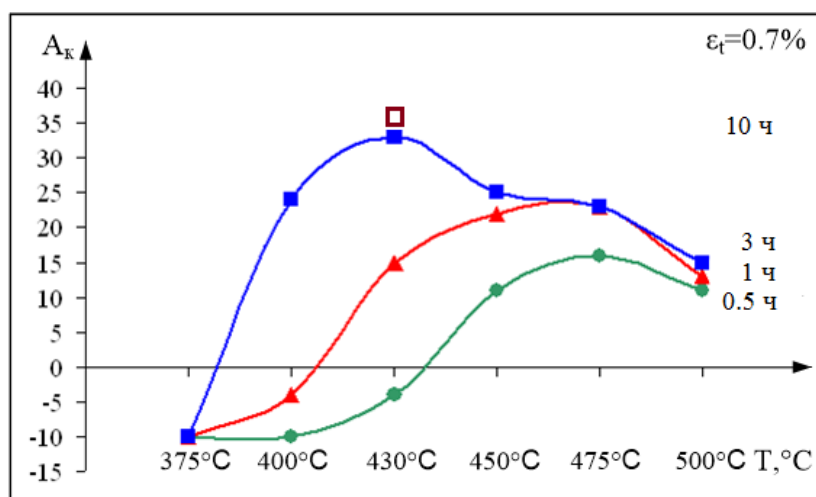


Рисунок 1.13 – Температура окончания формовосстановления после холодной деформации ($\epsilon=0.6$) в зависимости от режимов старения

В условиях последеформационного отжига при температуре 430°C в течение 1, 3 и 10 ч процессы старения и разупрочнения, а также нанокристаллизации аморфной составляющей структуры аустенита протекают одновременно. Особенности эволюции структуры при увеличении времени выдержки позволяют проследить снимки, приведенные на рисунке 1.15.

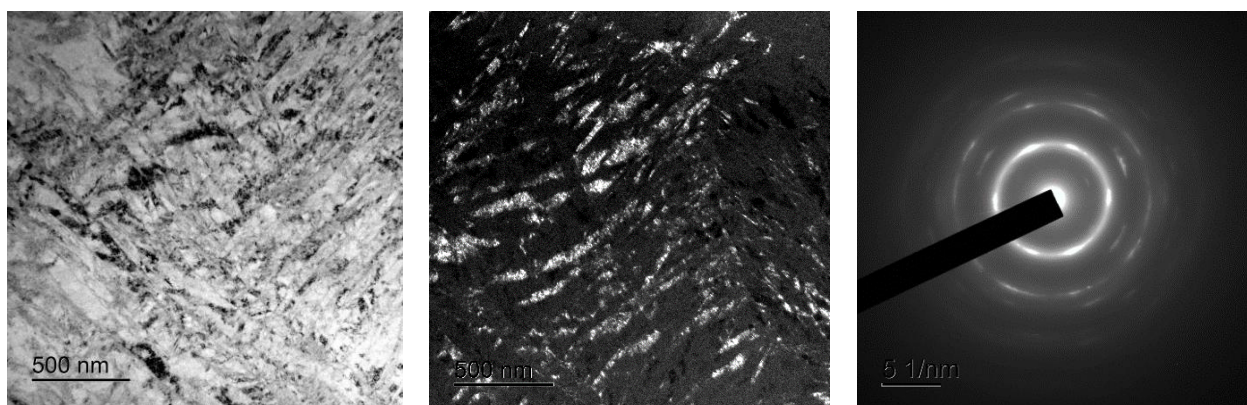


Рисунок 1.14 – Микроструктура сплава Ti–50.7 ат.%Ni после холодной прокатки с накопленной деформацией $\epsilon = 0.6$; ось зоны $\langle 111 \rangle_{B2}$

При анализе результатов электронномикроскопического исследования необходимо иметь в виду следующее [106,107]:

1. По светлопольным изображениям различить рекристаллизованные зерна и субзерна полигонизованной субструктуры, тем более наноразмерные, не всегда возможно

– для этого следует дополнительно использовать темнопольные изображения и микродифракцию. Если на темнопольном изображении, полученном от фрагментированного рефлекса, высвечиваются граничащие друг с другом области с близкой ориентировкой; то можно с уверенностью утверждать, что это субзерна.

2. Для нанозеренной структуры характерна кольцевая точечная микродифракция. В темном поле от небольшого участка интенсивность рефлексов микродифракционного кольца приблизительно одинакова: это рефлексы от нанокристаллических зерен, окруженных высокоугловыми границами.

3. В случае смешанной структуры, состоящей из нанокристаллических зерен и субзерен наносубзеренной структуры на выбранной площадке соответствующие им микродифракции накладываются, и общая картина представляет собой наложение дуговых рефлексов от наносубзеренной структуры и точечных рефлексов от наноразмерных зерен, распределенных по кольцу.

Учитывая изложенное, можно достаточно уверенно проследить закономерности эволюции структуры в процессе изотермического отжига.

Холодная прокатка, $\epsilon = 0.6$ + ПДО 430°C, 1 ч. После этой обработки наблюдается смесь наноразмерных субзерен полигонизованной (“наносубзеренной”) субструктуры и зерен нанозеренной структуры В2–аустенита, причем их доли сравнимы (рис. 1.15 а). Такая смешанная структура характерна для ПДО сплавов Ti–Ni после холодной деформации в интервале $\epsilon=0.5–1.0$ [106, 108–109].

В темнопольном изображении можно уверенно различить наноразмерные обособленные нанокристаллические зерна и протяженные вытянутые области полигонизованной субструктуры, подавляющее большинство которых не граничит друг с другом. Т.е. микроструктура представляет собой смесь наноразмерных зерен и субзерен полигонизованной субструктуры. На картине микродифракции определяется наложение дуговых рефлексов от наносубзеренной структуры и распределенных по кольцу точечных рефлексов от наноразмерных зерен. Поскольку видимые на светлопольных изображениях элементы структуры не могут быть достоверно отнесены к зернам или субзернам, определяли средний размер элементов структуры d . Гистограмма распределения структурных элементов представлена на рисунке 16 а, их средний размер составляет $d = 30 \pm 2$ нм, а максимальный не превышает 70 нм (рис. 1.16 а).

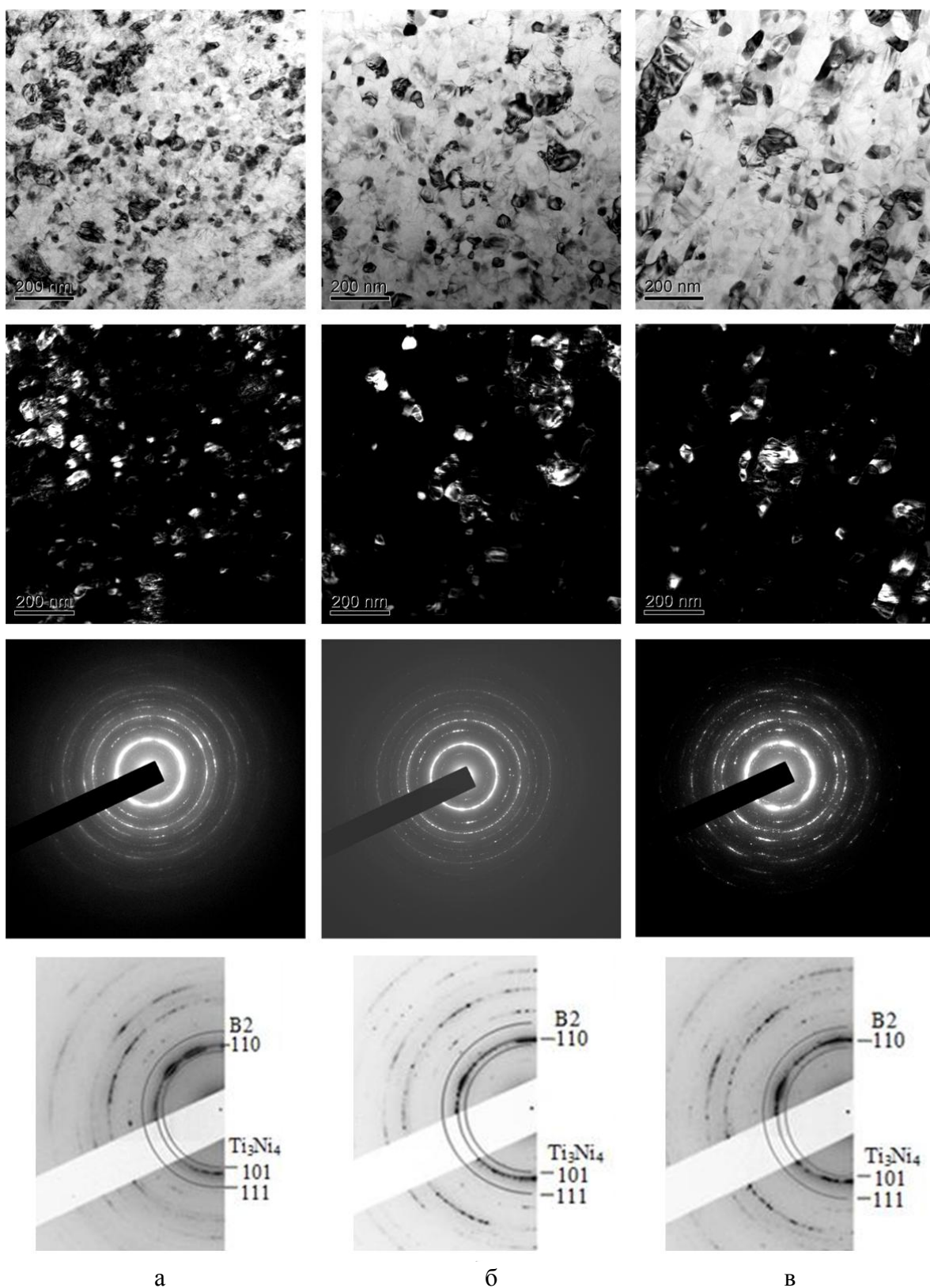


Рисунок 1.15 – Микроструктура сплава Ti–50.7 ат.% Ni (ПЭМ) после холодной деформации и отжига при 430°C в течение 1 ч (а); 3 ч (б) и 10 ч (в); НЗС – элементы нанозеренной структуры; НСС – элементы наносубзеренной субструктуры.
Идентифицирование фазы Ti_3Ni_4 по негативам дифрактограмм

Холодная прокатка, $\epsilon = 0.6$ + ПДО 430°C, 3 ч. Увеличение времени выдержки до 3 ч сопровождается укрупнением элементов структуры и уменьшением “размытости” рефлексов и наноразмерных зерен (рис. 1.15 б), что согласуется с повышением четкости светлопольных изображений зерен и субзерен в связи с уменьшением плотности свободных дислокаций. Гистограмма распределения приобретает бимодальный характер: наблюдаются скопления структурных элементов размером 30 и 80 нм. Средний размер структурных элементов увеличивается до 60 ± 4 нм (рис. 1.16 б).

Холодная прокатка, $\epsilon = 0.6$ + ПДО 430°C, 10 ч. При увеличении времени выдержки до 10 ч отмечается укрупнение и повышение четкости изображения структурных элементов (рис. 1.15 в). Характер микродифракционной картины не изменяется, но она становится более четкой и “разреженной” в связи с ростом размера элементов структуры до 90 ± 5 нм, их область на гистограмме расширяется до 190 нм (рис. 1.16 в).

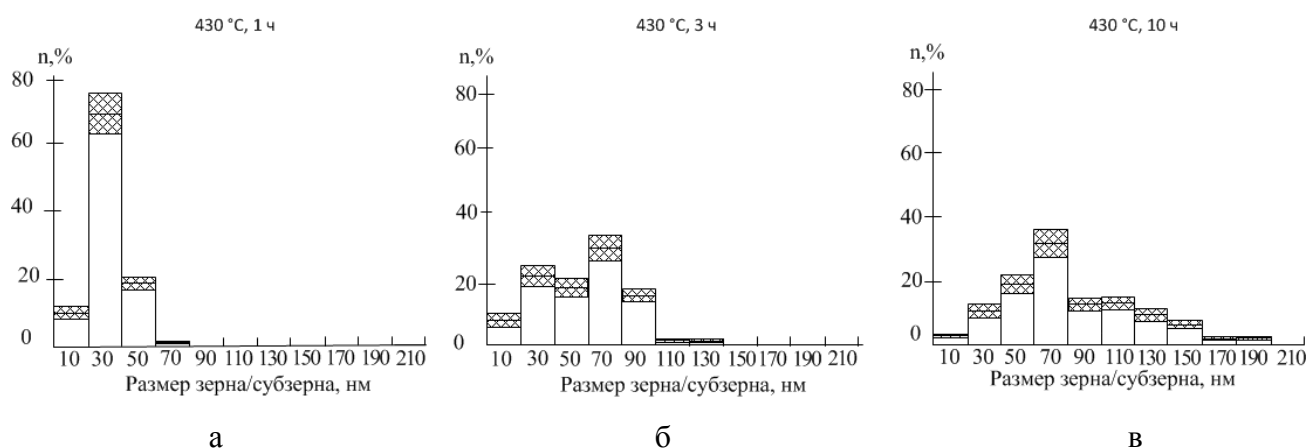


Рисунок 1.16 – Гистограммы распределения размера структурных элементов после холодной деформации + 430°C: 1 ч (а); 3 ч (б); 10 ч (в)

По результатам статистических расчетов в зависимости от времени изотермического отжига представлены на рисунке 1.17. С увеличением размера зерна/субзерна при повышении температуры последеформационного отжига дисперсия распределения монотонно увеличивается.

Полученные закономерности позволяют заключить, что время выдержки при изотермическом отжиге (430°C) после холодной прокатки с накопленной деформацией $\epsilon = 0.6$ оказывает выраженное влияние на размер структурных элементов и характер их распределения в сплаве Ti–50.7 ат.% Ni со смешанной структурой аустенита, состоящей из элементов наносубзеренной субструктуры и нанозеренной структуры. При увеличении времени выдержки от 1 до 10 ч средний размер структурных элементов увеличивается от

30 до 90 нм, оставаясь в наноразмерном диапазоне, увеличивается и дисперсия их распределения. Зерна нанозеренной структуры претерпевают нормальный рост, а рекристаллизация в полигонизованной субструктуре еще не развивается.

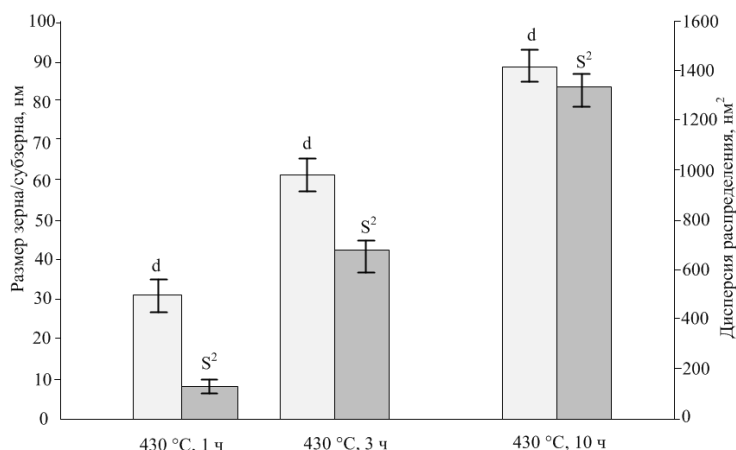


Рисунок 1.17 – Изменение среднего размера зерна/субзерна и дисперсии распределения в зависимости от времени выдержки при изотермическом отжиге: d – размер структурных элементов; S^2 – эмпирическая дисперсия

Анализ микроэлектроннограмм показывают, что кроме линий матричной фазы B2 определяются рефлексы (111) и (101) фазы Ti_3Ni_4 : как после отжига 1 ч, так и более уверенно после отжига 3 и 10 ч (рис. 1.15). При идентификации рефлексов были использованы результаты работы [110]. Выявление присутствия фазы Ti_3Ni_4 в нанокристаллическом аустените принципиально важно, поскольку оно в совокупности с данными работы [110] опровергает заключение работы [79] об отсутствии выделений фазы Ti_3Ni_4 при размере зерна аустенита менее 200 нм.

Исследование фазовых превращений методом ДСК после деформации $\epsilon=0,6$ и последеформационного отжига при 430 °C в течение 1, 3 и 10 ч позволяет выявить следующие закономерности (рис. 1.18, табл. 1.9). В исходном образце после холодной деформации ($\epsilon = 0,6$) экзотермические и эндотермические пики прямого и обратного мартенситного превращения отсутствуют, что характерно для сильно наклепанного материала с частично аморфизированной структурой [109].

После отжига при 430°C, 1 ч при охлаждении определяется один (экзотермический) пик при температуре 35°C, соответствующий превращению B2→R. При нагреве также регистрируется один пик (эндотермический) при температуре 37°C, соответствующий обратному R→B2–превращению. При увеличении времени отжига до 3 ч регистрируются такие же калориметрические эффекты при тех же температурах.

Увеличение времени отжига до 10 ч приводит к небольшому повышению температуры пика превращения $B2 \rightarrow R$ (до 38°C), при этом температурный интервал этого превращения резко сужается (рис. 1.18, табл. 1.9). Определяется размытый в широком интервале температур пик $R \rightarrow B19'$ -превращения, однако его характеристические температуры уверенно не определяются. Образование $B19'$ -мартенсита подтверждается появлением пика обратного мартенситного превращения $B19' \rightarrow R$ при 23°C . Температура резко суженного пика $R \rightarrow B2$ -превращения повышается до 43°C .

Температура пика прямого превращения $B2 \rightarrow R$ и соответствующего обратного – $R \rightarrow B2$ повышается с увеличением времени последеформационного отжига, что свидетельствует о дестабилизации $B2$ -аустенита с развитием процессов разупрочнения и старения.

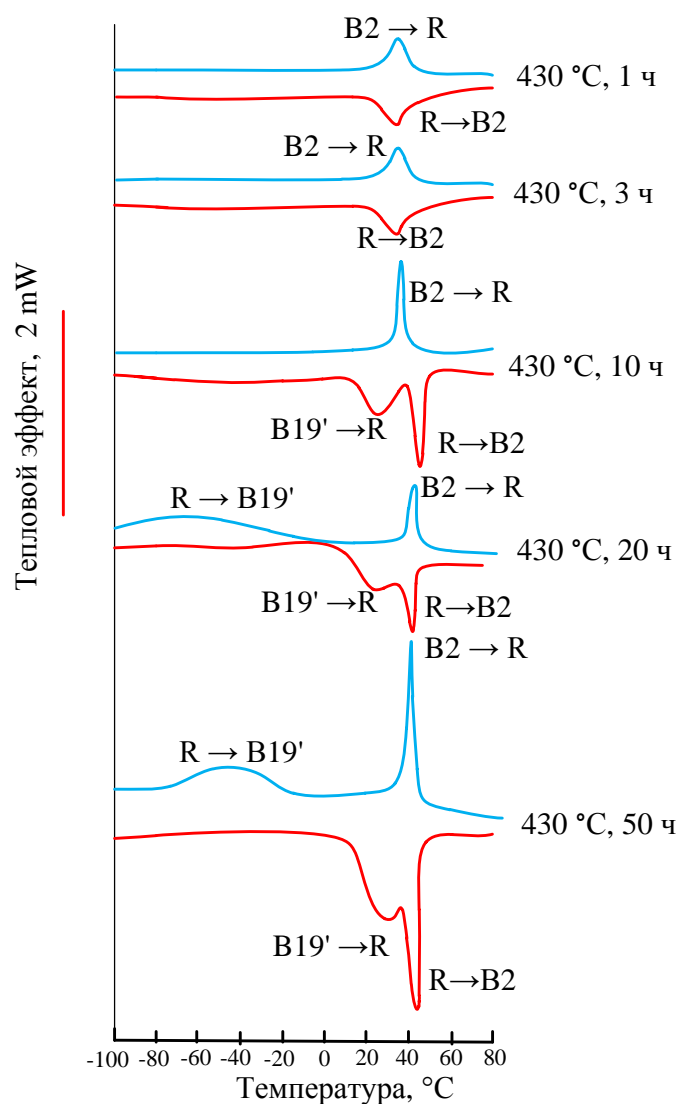


Рисунок 1.18 – Калориметрические кривые нагрева-охлаждения сплава Ti–50.7 ат.% Ni после холодной деформации $\epsilon = 0.6$ и последеформационного отжига при 430°C , 1–10 ч

Таблица 1.9 – Результаты калориметрического исследования сплава Ti–50.7 ат.% Ni после холодной деформации $\epsilon = 0.6$ и последеформационного отжига при 430°C с разным временем выдержки

Время старения, ч	Охлаждение, °C						Нагрев, °C					
	B2→R			R→B19'			B19'→R			R→B2		
	$T_{B2 \rightarrow R}$	R_H^A	R_K^A	$T_{R \rightarrow B19'}$	M_H	M_K	$T_{B19' \rightarrow R}$	R_H^M	R_K^M	$T_{R \rightarrow B2}$	A_H	A_K
Исходное состояние $\epsilon = 0.6$	Превращения отсутствуют											
1	35	43	26	–	–	–	–	–	–	37	28	44
3	36	43	30	–	–	–	*	*	*	39	32	45
10	38	41	35	*	*	*	23	10	40	43	40	45
20	41	44	35	–60	8	*	26	7	*	43	*	47
50	42	45	38	–46	–15	–81	30	14	*	45	*	48

Примечание: $T_{B2 \rightarrow R}$ – пиковая температура B2→R-превращения при охлаждении; R_H^A и R_K^A – температуры начала и окончания B2→R-превращения при охлаждении соответственно; $T_{R \rightarrow B19'}$ – пиковая температура R→B19'-превращения при охлаждении; $T_{B19' \rightarrow R}$ – пиковая температура B19'→R-превращения при нагреве; R_H^M и R_K^M – температуры начала и окончания B19'→R-превращения; $T_{R \rightarrow B2}$ – пиковая температура R→B2-превращения при нагреве; A_H , A_K – температуры начала и окончания R→B2-превращения при нагреве; * – значения достоверно не определяются

При отжиге в течение 20 ч наблюдается дальнейшее повышение температуры пика превращения $B2 \rightarrow R$ до 41°C . Мартенситное превращение $R \rightarrow B19'$ при охлаждении определяется вполне уверенно, но его пик размазан в широком интервале температур от -50°C до -70°C . При нагреве пики превращений $B19' \rightarrow R$ и $R \rightarrow B2$ сближаются за счет повышения температуры пика $B19' \rightarrow R$ –превращения.

Увеличение продолжительности отжига до 50 ч приводит к дальнейшему повышению пика $B2 \rightarrow R$ –превращения до 42°C и соответствующих температур начала и окончания образования R –фазы. Мартенситное превращение $R \rightarrow B19'$ при охлаждении становится более выраженным, но его пик размазан в широком интервале температур от -50°C до -70°C .

При нагреве пики превращений $B19' \rightarrow R$ и $R \rightarrow B2$ сближаются за счет более резкого повышения температуры пика $B19' \rightarrow R$ –превращения, чем превращения $R \rightarrow B2$. Температура окончания мартенситного превращения A_k повышается до 48°C .

Результаты проведенных исследований позволяют заключить следующее. Умеренная холодная деформация ($\epsilon = 0.6$) и последеформационный отжиг при 430°C (1–10 ч) формируют смешанную наноструктуру $B2$ -аустенита, состоящую из субзерен наносубзеренной дислокационной субструктуры и зерен нанокристаллической структуры, с увеличением времени выдержки при отжиге размер структурных элементов увеличивается с 30 до 90 нм. Частицы фазы Ti_3Ni_4 вследствие их высокой дисперсности не визуализируются, но достоверно определяются электронографически. При калориметрических исследованиях установлено, что образование $B19'$ –мартенсита при прямом мартенситном превращении подавлено; обратное мартенситное превращение $R \rightarrow B19'$ реализуется после отжига в течение 10 ч.

Из результатов электронномикроскопического анализа можно заключить, что наносубзеренная полигонизованная субструктура, получаемая в результате отжига после холодной деформации, создает большое количество мест преимущественного зарождения фазы Ti_3Ni_4 и, таким образом, препятствует появлению крупных выделений. В свою очередь, мелкодисперсные выделения фазы Ti_3Ni_4 , декорируя границы, создают препятствия для укрупнения субзерен и зерен, что обуславливает подавление мартенситного превращения.

1.2.2. Структурообразование в процессе старения сплава Ti–50.7 ат.% Ni после интенсивной пластической деформации

Интенсивная пластическая деформация (ИПД) прокаткой с накопленной деформацией $\epsilon = 1.55$ сплава Ti–50.7%Ni приводит к формированию смешанной аморфной (70 %) и нанокристаллической (30 %) структуры аустенита (рис. 1.19).

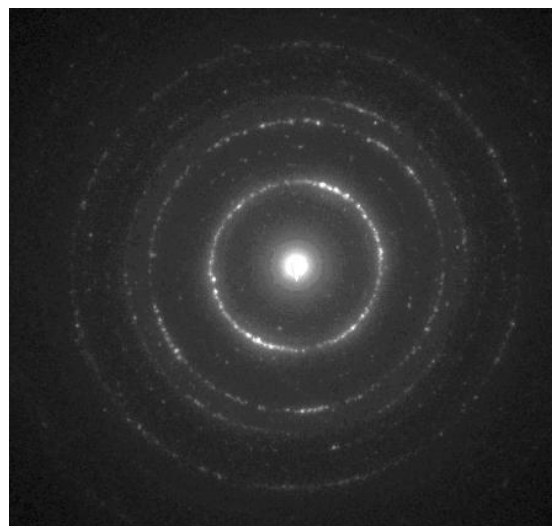
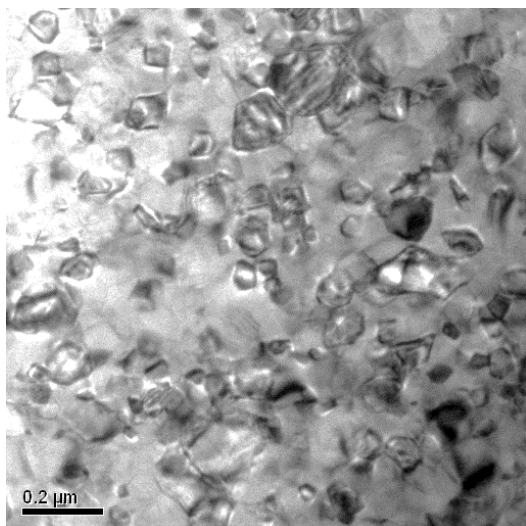


Рисунок 1.19 – Микроструктура сплава Ti–50.7%Ni после интенсивной пластической деформации прокаткой ($\epsilon = 1.55$)

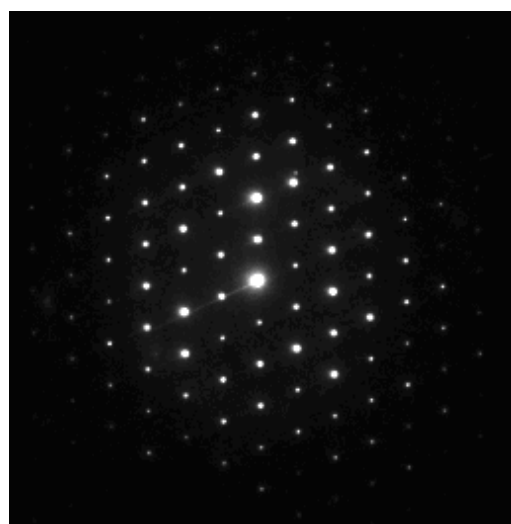
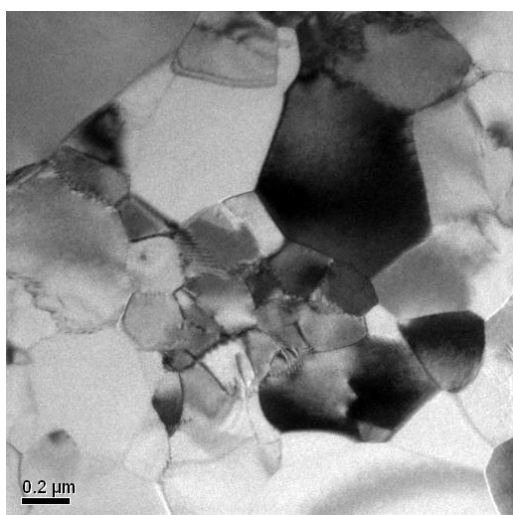
В результате отжига при 430°C , 1 ч происходит рост нанозерен и частичная нанокристаллизация аморфной фазы; такой структуре соответствует кольцевая точечная дифракционная картина; размер зерна аустенита составляет 30 – 70 нм (рис. 1.20 а,б). Наличие гало свидетельствует о частичном сохранении аморфной составляющей).

Увеличение времени выдержки при 430°C до 10 ч сопровождается ростом зерна и переходом структуры в разряд субмикроструктурной, при этом наблюдаются скопления зерен с размером 0.2–0.3 мкм и наряду с ними зерна значительно большего размера – до 1 мкм (рис. 1.20 в). Дифракционная картина, полученная от такого зерна, свидетельствует о совершенстве ориентировки его решетки (рис. 1.20 г). По границам зерен различимы игольчатые образования, которые можно интерпретировать как R–фазу [99]. Дифракция от выделений фазы Ti_3Ni_4 уверенно не определяется. При увеличении времени выдержки до 50 ч неоднородная зеренная структура сохраняется: наблюдаются скопления зерен размером 0.2–0.4 мкм, а также области с крупными зернами, размер которых находится в диапазоне 1.5–2.5 мкм (рис. 1.20 в). На дифрактограмме (рис. 1.20 б,в) определяются фазы B2, R, а после выдержки 50 ч очень слабые отдельные рефлексы фазы Ti_3Ni_4 , различимые при большом увеличении. Игольчатые образования R–фазы по границам зерен становятся более контрастными, их можно интерпретировать как R–фазу и Ti_3Ni_4 (рис. 1.20 в).

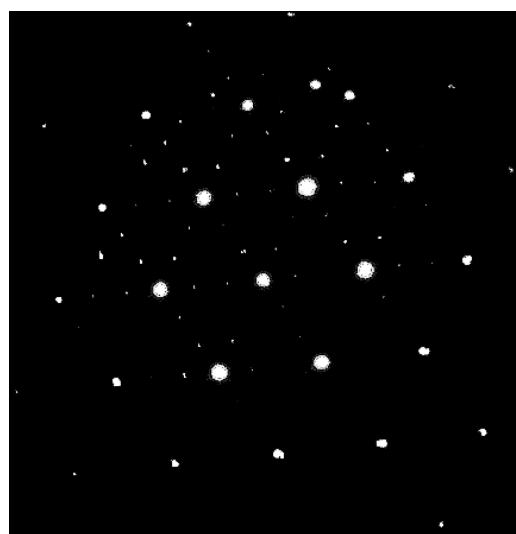
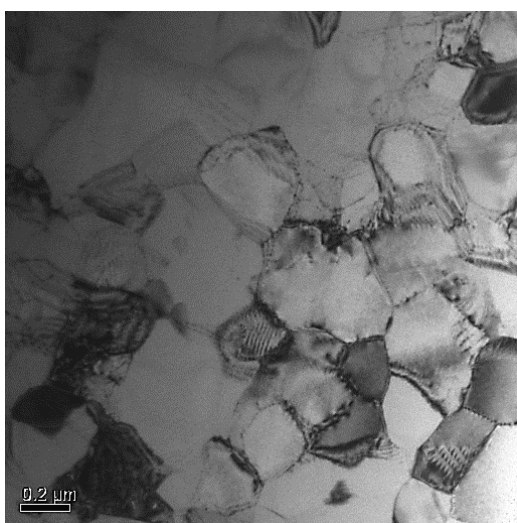
Исследование фазовых превращений методом ДСК после деформации $\epsilon = 1.55$ и последеформационного отжига при 430°C в течение 1, 3 и 10 ч позволяет выявить следующие закономерности (рис. 1.21, табл. 1.10). В исходном образце после холодной деформации ($\epsilon = 1.55$) экзотермические и эндотермические пики прямого и обратного мартенситного превращения отсутствуют, что характерно для сильно наклепанного материала с частично аморфизированной структурой [106, 109].



а



б



в

Рисунок 1.20 – Структура сплава Ti–50.7%Ni после ИПД ($\epsilon = 1.55$) и отжига при 450°C:
а) 1 ч; б) 10 ч (ось зоны $\langle 1\bar{1}0 \rangle$); в) 50 ч (ось зоны $\langle 111 \rangle$)

После отжига при 430°C, 1 ч при охлаждении определяется один пик соответствующий B2→R-превращению при температуре 42°C. При нагреве также регистрируется один пик при температуре 44°C, соответствующий обратному R→B2-превращению.

При увеличении времени отжига до 10 ч положение пика B2→R-превращения снижается до 20°C. Ширина температурного интервала превращения составляет 5°C. В ходе нагрева при 34°C регистрируется один пик превращения B19'→(R)→B2.

Увеличение времени отжига до 50 ч температуры пика превращения B2→R практически не изменяется (18°C), равно как и ширина температурного интервала превращения (рис. 1.21, табл. 1.10). Пик R→B19'-превращения определяется при -2°C с температурным интервалом превращения 12°C. В ходе нагрева также регистрируется один пик превращения B19'→(R)→B2 при той же температуре.

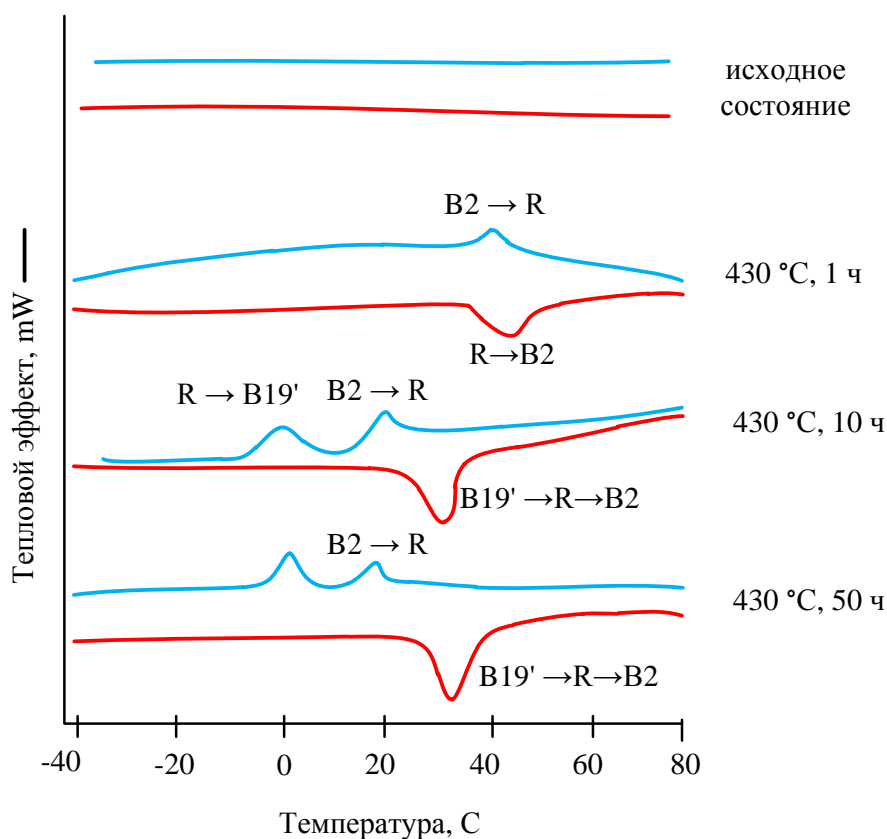


Рисунок 1.21 – Калориметрические кривые после ИПД ($e = 1.55$) и после деформационного изотермического отжига

Таблица 1.10 – Результаты калориметрического исследования сплава Ti–50.7 ат.% Ni после холодной деформации $e = 0.6$ и последеформационного отжига при 430°C с разным временем выдержки

Время старения, ч	Охлаждение, °C						Нагрев, °C					
	B2→R			R→B19'			B19'→(R)→B2			R→B2		
	$T_{B2→R}$	R_H^A	R_K^A	$T_{R→B19'}$	M_H	M_K	$T_{B19'→R}$	A_H'	A_K'	$T_{R→B2}$	A_H	A_K
Исходное состояние $e = 1.55$	Превращения отсутствуют											
1	42	46	37	–	–	–	–	–	–	44	38	48
10	20	22	17	0	3	7	34	28	37	–	–	–
50	18	22	14	–2	5	–7	33	28	38	–	–	–

Примечание: $T_{B2→R}$ – пиковая температура B2→R–превращения при охлаждении; R_H^A и R_K^A – температуры начала и окончания B2→R–превращения при охлаждении соответственно; $T_{B19'→(R)→B2}$ – пиковая температура B19'→(R)→B2–превращения при охлаждении; $T_{B19'→R}$ – пиковая температура B19'→R–превращения при нагреве; A_H' и A_K' – температуры начала и окончания B19'→R–превращения; $T_{R→B2}$ – пиковая температура R→B2–превращения при нагреве; A_H ; A_K – температуры начала и окончания R→B2–превращения при нагреве

Интегральную оценку изменения структуры даёт рентгенографический анализ. При определении межплоскостных расстояний использовали методику, описанную в разделе 1.1.1.

Рентгеновскую съёмку проводили на образцах сплава Ti–50.7%Ni, подвергнутого обработке по следующим режимам:

- закалка от 700°C (20 мин);
- закалка от 700°C (20 мин) + отжиг 430°C, 10 ч;
- холодная прокатка + отжиг 430°C, 10 ч;
- ИПД + отжиг 430°C, 10 ч;
- ИПД + отжиг 430°C, 10 ч;
- ИПД + отжиг 430°C, 50 ч.

Образцы, подвергнутые закалке, в исходном состоянии и после дополнительного старения 430°C, 10 ч выбраны в качестве эталонных, поскольку непосредственно после закалки фаза Ti_3Ni_4 отсутствует, а после дополнительного старения достоверно определяется (что будет показано в следующем разделе 1.1.3).

Рентгеновские съёмки после отжига проводили на образцах сплава в интервале углов 2θ , покрывающем линии $\{110\}$ аустенита, $(21\bar{1})$ Ti_3Ni_4 и $\{511\}$ Ti_2Ni , при температурах 60 и 100°C, и линии $(3\bar{3}0)$ и (330) R-фазы (дублет) при 18 °C. При температуре съёмки 18°C регистрировали также линию $\{110\}_{B2}$ в закалённом состоянии.

Ниже представлены рентгенограммы образцов сплава Ti–50.7%Ni непосредственно в исходном состоянии после закалки (рис. 1.22 а), дополнительного старения при 430°C, 10 ч, холодной прокатки с умеренной деформацией $\epsilon = 0.6$ и последующего старения при 430°C, 10 ч (рис. 1.22 в, г) и ИПД (рис. 1.22 д, е) с последующим старением в течение 10 ч при 430°C, и 450°C (при различных температурах съёмки).

Результаты рентгенографической съёмки сплава после холодной деформации позволяет проследить следующие закономерности:

- 1) слабая линия $\{511\}$ Ti_2Ni наблюдается после всех обработок;
- 2) сильная линия $\{110\}_{B2}$ аустенита наблюдается после обработок:
 - закалка (при температуре съёмки 18°C);
 - холодная деформация + 430°C, 10 часов (при температурах съёмки 60 и 100°C);
- 3) при температуре съёмки 18 °C у образца, подвергнутого холодной деформации с последующим отжигом 430°C, 10 ч, наблюдается сильное дублетное отражение $(3\bar{3}0)$ – (330) R-фазы;

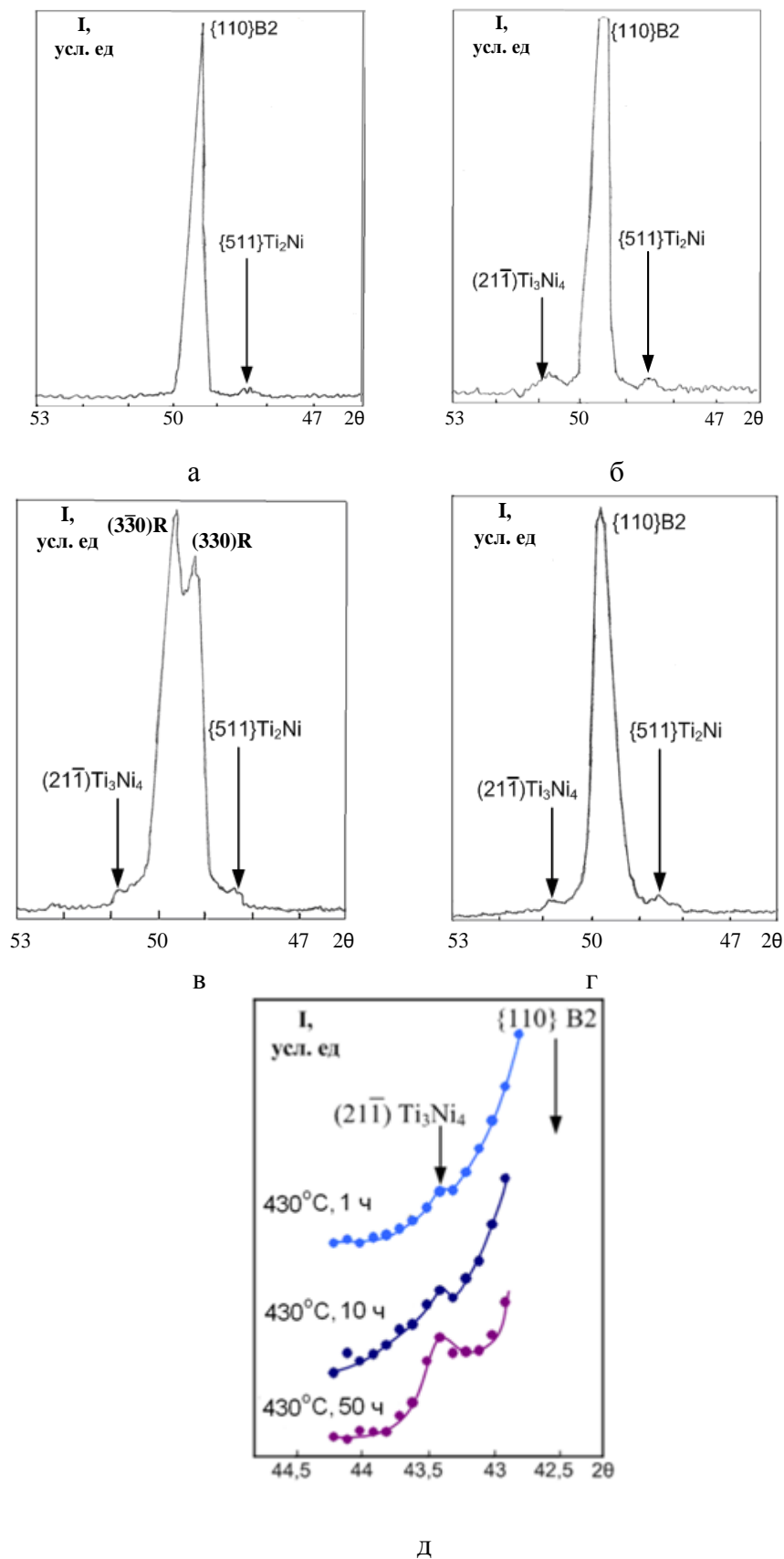


Рисунок 1.22 – Рентгенограммы сплава Ti–50.7%Ni: а) закалка 700 °С, 20 мин (при 18 °С); б) закалка 700°С, 20 мин + 430°С, 10 ч (при 18°С); в) холодная прокатка + 430°С, 10 ч (при 18°С); г) холодная прокатка + 430°С, 10 ч (при 60°С); д) ИПД + 430°С, 1 ч; 10 ч и 50 ч (при 100°С); а–г) Со–излучение, д) Си–излучение

В таблице 1.11 приведены результаты рентгенографического исследования сплава Ti–50.7%Ni (индиферирование линий, их угловые координаты $2\theta_{hkl}$, ширина на половине высоты).

Анализ профилей рентгеновских линий показывает, что непосредственно после умеренной холодной деформации наблюдается только одна широкая линия, угловое положение максимума которого соответствует отражению $\{110\}_{B2}$ в координатах 2θ .

4) линия $(21\bar{1}) Ti_3Ni_4$ присутствует после всех режимов НТМО с последующим длительным деформационным старением и после закалки со старением (при всех режимах съёмки), а после закалки от 700 °С (20 мин) эта линия отсутствует.

После ИПД наблюдается следующая картина результатов рентгенографической съёмки:

- 1) сильная линия $\{511\}_{Ti_2Ni}$ наблюдается после всех обработок;
- 2) сильная линия $\{110\}_{B2}$ наблюдается после всех обработок;
- 3) линия $(21\bar{1}) Ti_3Ni_4$ присутствует после всех режимов ИПД с последующим деформационным старением (рис. 1.22 д).

При съёмке в ходе охлаждения со 100°С до 20°С определена температура начала фазового превращения $B2 \rightarrow R$ (T_R), которая для режима обработки (холодная прокатка+отжиг при 430°С, 10 ч) составляет 38°С.

Наибольший интерес из полученных результатов вызывает наблюдение отражения $(21\bar{1}) Ti_3Ni_4$ в сплаве Ti–50.7%Ni после отжига в нанокристаллической и наносубзеренной структурах, хотя электронографически ее присутствие уверенно не определяется. Обнаружение фазы Ti_3Ni_4 принципиально важно, поскольку, как было отмечено в разделе 1.2.1, в работе [79] авторы утверждают, что при размере зерна аустенита меньше 200 нм процесс не развивается и фаза Ti_3Ni_4 при отжиге не выделяется.

Рентгеновские линии регистрировали в интервале углов $2\theta=46-53^\circ$ (CoK_α – изл.) и в интервале углов $2\theta=40-45^\circ$ (CuK_α – изл.) Межплоскостное расстояние для линии $(21\bar{1}) Ti_3Ni_4$, рассчитанное по результатам съёмки, составляет $d=2.083-2.090 \text{ \AA}$ (табл. 1.12).

Идентификацию рентгеновской линии $(21\bar{1})$ фазы Ti_3Ni_4 проводили посредством сравнения межплоскостного расстояния $d_{21\bar{1}}$, полученного в данном исследовании, с величинами $d_{21\bar{1}}$, рассчитанными по приведённым в работах [111] параметрам решётки и [112] угловому положению этой линии (табл. 1.12).

Таблица 1.11 – Результаты рентгенографического исследования сплава Ti–50.7 ат. %Ni после холодной прокатки $\epsilon = 0.6$

Режим	T съёмки, °C	Линия	2 θ , град (Co–излучение)	d_{hkl} , нм	B_{110} , град 2 θ
1	2	3	4	5	6
Закалка 700 °C, 20 мин	18	(511 _{Ti2Ni})	48.50	0.2179	0.34
		(110 _{B2})	49.66	0.2131	0.34
		(211 _{B2})	93.47	0.1230	0.43
Закалка 700 °C, 20 мин + 430 °C, 10 ч	18	(110 ^B _{B2})	44.66	0.2356	
		(002 _{B19'})	45.71	0.2305	
		(11 $\bar{1}$ _{B19'})	48.46	0.2181	
		(330 _R)	49.33	0.2144	
		(110 _{B2})	49.54	0.2136	
		(3 $\bar{3}$ 0 _R)	49.94	0.0212	
		Ti ₃ Ni ₄ (21 $\bar{1}$)	50.90	0.2083	
		(020 _{B19'})	51.08	0.2076	
		(111 _{B19'})	52.76	0.2014	
		(211 _{B2})	93.41	0.1230	
	100	Ti ₃ Ni ₄ (21 $\bar{1}$)	50.79	0.2087	0.37
Холодная прокатка + 430 °C, 10 ч	18	Ti ₂ Ni	48.37	0.2185	0.87
		(330 _R)	49.33	0.2145	
		(3 $\bar{3}$ 0 _R)	49.83	0.2125	
		Ti ₃ Ni ₄ (21 $\bar{1}$)	50.75	0.2089	
		Ti ₂ Ni	50.71	0.2090	
		(633 _R)	92.42	0.1240	–
		(633 _R)	93.50	0.1229	
		(633 _R)	93.83	0.1226	
Холодная прокатка + + 430 °C, 10 ч	18	Ti ₂ Ni	48.50	0.2179	0.85
		330 _R	49.50	0.2138	
		3 $\bar{3}$ 0 _R	49.92	0.2121	
	60	Ti ₂ Ni	48.50	0.2180	0.45
		(B ₂)110	49.71	0.2130	
		Ti ₃ Ni ₄ (21 $\bar{1}$)	50.75	0.2088	
	100	Ti ₂ Ni	48.50	0.2179	0.47
		(B ₂)110	101.66	0.2131	
		Ti ₃ Ni ₄	102.66	0.2089	
	20	Ti ₂ Ni	48.50	0.2179	0.85 T _R =38 °C
		330 _R	49.62	0.2133	
		3 $\bar{3}$ 0 _R	49.91	0.2121	
		Ti ₃ Ni ₄ (21 $\bar{1}$)	50.79	0.2087	

По данным А.И. Лоткова и В.Н. Гришкова [112] (табл. 1.12) отражение Ti₃Ni₄ расположено на $2\theta = 43.3^\circ$ в Cu-излучении, что соответствует $d = 2.089 \text{ \AA}$.

Согласно расчётам, проведённым нами по параметрам решётки $a = 6.61 \text{ \AA}$, $\alpha = 113.65^\circ$ [111], межплоскостное расстояние для рентгеновской линии типа (21 $\bar{1}$) составляет

$d = 2.0825 \text{ \AA}$ (табл. 1.12). Сравнение рассчитанного в данной работе межплоскостного расстояния для линии $(21\bar{1})$ с опубликованными ранее результатами, свидетельствует о том, что наблюдаемое отражение с рассчитанным межплоскостным расстоянием $d = 2.083\text{--}2.090 \text{ \AA}$ принадлежит линии $(21\bar{1})$ фазы Ti_3Ni_4 , выделяющейся при старении. В несостаренном (закалённом) состоянии эта линия отсутствует.

Таблица 1.12 – Идентификация рентгеновской линии $(21\bar{1})$ фазы Ti_3Ni_4

Источники информации	Сплав	Обработка	Температура съёмки, °C	$d_{21\bar{1}}$, нм
Настоящее исследование	Ti–50.7 % Ni	закалка 700°C–20 мин	18	Нет линии $(21\bar{1}) \text{ Ti}_3\text{Ni}_4$
		Закалка 700°C–20 мин + 430°C–10 ч	18; 100	0,20830; 0,20872
		НТМО + 430°C–10 ч	18	0,20903; 0,20887; 0,20871
			60	0,20868
			100	0,20868
Расчёт по $2\theta_{\text{hkl}}$ [112]	Ti–51.0 % Ni	Отжиг 500°C – 0.1–100 ч	Комнатная	0,20895
Расчёт по параметрам решётки Ti_3Ni_4 [111]	Ti–52.0 % Ni	Отжиг 400°C – 1 ч, 500°C – 1 ч, 600°C – 1 ч	Комнатная	0,20825

В таблице 1.13 приведены рассчитанные значения ширины рентгеновской линии аустенита после различных обработок сплава Ti–50.7%Ni.

Таблица 1.13 – Ширина рентгеновской линии аустенита

Обработка	$B_{110, 2\theta}$	Температура съёмки, °C
Закалка 700 °C, 20 мин	0.34	18
Закалка 700 °C, 20 мин + +430 °C, 10 ч	0.37	100
НТМО + 430 °C, 10 ч	0.46	100

Ширина линии $\{110\}_{\text{B}_2}$ после закалки с 700°C при температуре съёмки 18°C составляет 0.34 °; после закалки с 700°C с последующим отжигом 430°C – 0.37°, а после холодной деформации и отжига при 430°C уже 0.46 °. Уширение линии $\{110\}_{\text{B}_2}$ по сравнению с собственно закалкой и закалкой с последующим старением свидетельствует о

сохранении развитой дислокационной субструктуры в В2–аустените и соответствующем упрочнении сплава Ti–50.7 ат.%Ni в результате отжига при 430°C после холодной деформации.

Следует иметь в виду, что хотя определить размер выделений Ti_3Ni_4 невозможно вследствие их малой величины и неразличимости на границах, субграницах и дислокациях, последеформационный отжиг сопровождается не только зернограницным и субграницным, но и дисперсионным («нанофазным») упрочнением.

Результаты проведенных исследований позволяют заключить следующее. Интенсивная пластическая деформация прокаткой с накопленной деформацией $\epsilon = 1.55$ приводит к формированию смешанной аморфной (70%) и нанокристаллической (30%) структуры аустенита. В процессе последеформационного отжига при 450°C, 1 ч происходит рост нанозерен и частичная нанокристаллизация аморфной фазы, размер зерна аустенита не превышает 70 нм; аморфная составляющая при этом частично сохраняется.

Увеличение времени выдержки при 450°C до 10 ч сопровождается ростом зерна и переходом структуры в разряд субмикрокристаллической с бимодальным характером распределения зерен: наблюдаются их скопления размером 0.2–0.4 мкм и около 1 мкм. При увеличении времени выдержки до 50 ч бимодальный характер структуры сохраняется: наблюдаются скопления зерен размером 0.2–0.6 мкм и 2–3 мкм. После выдержки в течение 50 ч электронограммах определяются отдельные рефлексы фазы Ti_3Ni_4 .

При калориметрических исследованиях установлено, что образование В19'–мартенсита при прямом мартенситном превращении подавлено после отжига при 430°C в течение 1 ч и уверенно определяется после отжига в течение 10 ч и более. Обратное мартенситное превращение протекает как одностадийное $B2 \rightarrow (R) \rightarrow B19'$.

1.2.3. Эволюция мартенситных превращений стареющего сплава Ti–50.7 ат.% Ni в результате неизотермического отжига после холодной деформации

Влияние неизотермического отжига в диапазоне температур 350–700°C на эволюцию калориметрических эффекты мартенситных превращений проводили на проволоке сплава Ti–50.7 ат.% Ni, полученной холодным волочением с накопленной деформацией $\epsilon = 0.6$.

Сплав был выплавлен в ОАО ВИЛС в индукционной вакуумной гарнисажной печи. В качестве шихтовых материалов использовали титановую губку марки ТГ100 и никель

марки Н-1. Полученные слитки – электроды массой 600 – 800 кг переплавляли в вакуумной дуговой печи с расходуемым электродом. Слиток второго переплава диаметром 380 мм обтачивали под контейнер диаметром 360 мм, после чего подвергали прессованию на прессе с усилием 50 МН при температуре 980°C до заготовок диаметром 110 мм. Эту заготовку подвергали поперечно-винтовой прокатке до получения прутка диаметром 8 мм. Ротационную ковку прутка диаметром 8 мм до диаметра 2.7 мм осуществляли в ИМЕТ РАН. Полученный пруток подвергли тёплому волочению до получения проволоки диаметром 0.45 мм. Последующее холодное волочение до диаметра 0.3 мм осуществляли в ЗАО «ПЦ МАТЭК».

Критические температуры превращений определены методом прогиба под малыми нагрузками после закалки от 900°C (табл. 1.14): M_n , M_k – температуры начала и окончания мартенситного превращения при охлаждении; A_n , A_k – начала и окончания обратного мартенситного превращения при нагреве; T_R – начала образования промежуточной R–фазы из B2–аустенита.

Таблица 1.14 – Критические температуры мартенситных превращений сплава Ti–50.7%Ni

Критические температуры	M_n , °C	M_k , °C	A_n , °C	A_k , °C	T_R , °C
	–8	–24	0	9	–2

Калориметрические исследования мартенситных превращений проводили с использованием методики, описанной в разделе 1.1; результаты исследований приведенные на рисунке 1.15, позволяют проследить изменение стадийности мартенситных превращений на разных стадиях разупрочнения и при одновременном протекании старения.

После ПДО при 350°C, 20 мин (размер структурных элементов 10–20 нм³): на начальной стадии разупрочнения ⁴прямые и обратные мартенситные превращения подавлены, что свидетельствует о сохранении высокой плотности дефектов. В результате формирования смешанной наноструктуры (состоящей из смеси субзерен полигонизованной субструктуры и зерен рекристаллизованной структуры) и одновременном выделении частиц фазы Ti₃Ni₄ на начальной стадии (ПДО 430°C, 30 мин; размер структурных элементов 15–30 нм) реализуется прямое превращение B2→R при

³ Приводимые здесь и далее в тексте размеры структурных элементов определены по данным работ [10, 106, 113]) и результатам, полученным в разделе 1.2.1

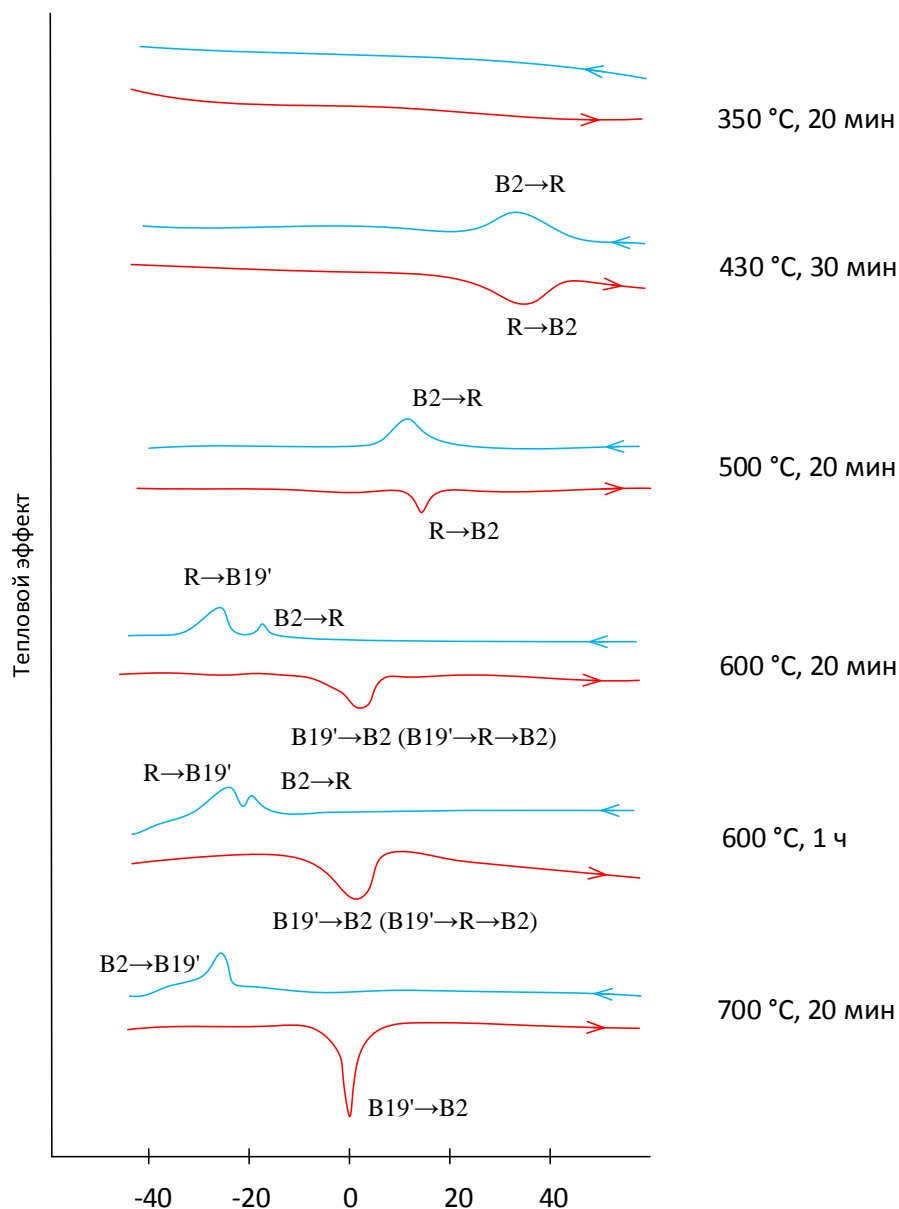


Рисунок 1.23 – Калориметрические кривые мартенситных превращений сплава Ti–50.7 ат.%Ni при разных режимах последеформационного отжига (температурный диапазон съемки составлял от минус 100°С до +100°С; приведены участки калориметрических кривых, на которых зарегистрированы мартенситные превращения)

температуре 32°С и обратное $R \rightarrow B2$ –превращение при температуре 34°С. Рост элементов микроструктуры (ПДО 500°С, 20 мин; размер структурных элементов 80–120 нм) сопровождается стабилизацией B2–аустенита и снижением температуры B2→R–превращения до 10°С. Образование B19'–мартенсита остается подавленным до минус 100°С и становится возможным только при завершении процессов рекристаллизации при 600°С, 20 мин (средний размер зерна 1.3–1.8 мкм). Пик B2→R–превращения при этом снижается до минус 18°С. Обратное мартенситное превращение реализуется при 2°С и может быть интерпретировано либо как одностадийное B19'→B2, либо как непрерывное

B19'→R→B2. Увеличение времени отжига до 1 ч при той же температуре 600°C (средний размер зерна аустенита 3–5 мкм) и связанный с этим рост зерна не приводит к смещению пиков превращений. Дальнейшее повышение температуры до 700°C, 20 мин (средний размер зерна 9–11 мкм) приводит к небольшому смещению пиков мартенситных превращений в область более низких температур: B2→R – до минус 2°C и R→B19' – до минус 27°C. Обратное мартенситное превращение остается одностадийным и реализуется при 0°C. Температуры начала и окончания фазовых превращений, определенные методом касательных, представлены таблице 1.15.

Таблица 1.15 – Характеристические температуры прямых и обратных мартенситных превращений сплава Ti–50.7 ат.% Ni после холодной деформации $\epsilon = 0.6$ и отжига

Режим т/о	Охлаждение					
	B2→R			R→B19'		
	$T_{B2 \rightarrow R}, ^\circ C$	$R_H^A, ^\circ C$	$R_K^A, ^\circ C$	$T_{R \rightarrow B19'}, ^\circ C$	$M_H^R, ^\circ C$	$M_K^R, ^\circ C$
350°C, 20 мин	не определяются					
430°C, 30 мин	32	40	23	–	–	
500°C, 20 мин	10	18	6	–	–	
600°C, 20 мин	–18	–16	–20	–27	–23	–30
600°C, 1 ч	–18	–16	–22	–25	–23	–27
700°C, 20 мин	–21	–19	–23	–26	–23	–29
Режим т/о	Нагрев					
	B19'→B2 (B19'→R→B2)			R→B2		
	$T_{B19' \rightarrow B2}, ^\circ C$	$A_H, ^\circ C$	$A_K, ^\circ C$	$T_{R \rightarrow B2}, ^\circ C$	$A_H, ^\circ C$	$A_K, ^\circ C$
350°C, 20 мин	не определяются					
430°C, 30 мин	–	–	–	32	27	35
500°C, 20 мин	–	–	–	13	10	14
600°C, 20 мин	3	–3	7	–	–	–
600°C, 1 ч	3	–10	8	–	–	–
700°C, 20 мин	0	–5	2	–	–	–

Примечания к таблице 1.15:

$T_{B2 \rightarrow R}$ – пиковая температура превращения B2→R при охлаждении;

R_H^A ; R_K^A – температуры начала и окончания превращения B2→R при охлаждении;

$T_{R \rightarrow B19'}$ – пиковая температура превращения R→B19' при охлаждении;

M_H^R ; M_K^R – температуры начала и окончания превращения R→B19' при охлаждении;

$T_{B19' \rightarrow R \rightarrow B2}$ – пиковая температура превращения B19'→R→B2 при нагреве;

A_H ; A_K – температура начала и окончания превращений B19'→(R)→B2 и R→B2 при нагреве;

$T_{B19' \rightarrow R}$ – пиковая температура превращения B19'→R при нагреве;

$T_{R \rightarrow B2}$ – пиковая температура превращения R→B2 при нагреве

Полученные результаты в целом укладываются в известные закономерности эволюции характеристических температур мартенситных превращений, присущих стареющим сплавам на основе никелида титана [21, 22, 37, 106]. Подавление мартенситного превращения $R \rightarrow B19'$ в интервале температур отжига 430–500°C связано с размером структурных элементов, которое не выходит за пределы нанометрового диапазона [113, 114]. Наиболее высокое значение температуры превращения $B2 \rightarrow R$ регистрируется после отжига 430°C и связано с наиболее интенсивным протеканием процессов старения. Дальнейшее снижение температурного интервала мартенситных превращений связано с уменьшением дефектности структуры вследствие развития процессов рекристаллизации.

Полученные данные будут использованы в разделе 2.2. для определения температур наводимой деформации для исследования функциональных свойств.

1.2.4. Структурообразование и эволюция мартенситных превращений слабостареющего сплава Ti–50.2 ат.% Ni процессе неизотермического отжига после холодной деформации

Заэквивалентный сплав Ti–50.2 ат.%Ni общетехнического назначения, широко применяемый для актуаторов [115, 116], является слабостареющим. В соответствии с известными данными [14, 99], старение в никелиде титана с содержанием никеля менее 50.5 % не идет, тем не менее, есть основание полагать, что при отжиге в интервале температур 400–450°C оно до некоторой степени развивается [117].

В пользу этого предположения свидетельствуют данные работы [118], в которой выявлена некоторая заторможенность роста зерна при отжиге по сравнению с нестаревшим сплавом Ti–50.0 ат.%Ni. Следует заметить, что при исследовании структурообразования в сплаве Ti–50.2 ат.%Ni, его традиционно подвергают отжигу в интервале температур 400–450°C в течение 1 ч. Вместе с тем в разделе 1.2 было показано, что в сплаве Ti–50.7 ат.%Ni в наноструктурном состоянии после старения при оптимальной температуре 430°C, 10 ч частицы фазы Ti_3Ni_4 не визуализируются, но определяются рентгенографически и электронографически. Отсутствуют также данные о влиянии отжига на калориметрические эффекты мартенситных превращений в исходно рекристаллизованной структуре.

В этой связи проведение соответствующих структурных исследований на сплаве Ti–50.2 ат.%Ni представляет определенный интерес.

Структурные исследования проводили на образцах, полученных из проволоки диаметром 0.3 мм, подвергнутых последеформационному отжигу при температуре 430°C в течение 1 ч и 10 ч, а также на образцах, подвергнутых рекристаллизационному отжигу при 700°C, 30 мин с последующим старением при 430°C, 10 ч.

Образцы для электронномикроскопических исследований готовили следующим образом. Отрезки проволоки заливали в обойму диаметром 20 мм токопроводящей заливкой и шлифовали до середины сечения образца, затем подвергали травлению в растворе $1\text{HF} + 3\text{HNO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}_2$ для снятия наклепанного слоя. Фольги из проволоки вырезали образцов из середины с использованием сканирующего ионного микроскопа «Strata FIB 205» методом локального прецизионного ионного травления с помощью фокусированного ионного пучка с ускоряющим напряжением 30 кВ.

В результате холодного волочения с накопленной деформацией $\epsilon = 0.6$ формируется развитая дислокационная субструктура В2-аустенита, представленная на рисунке 1.24. Характерное гало на дифракционной картине свидетельствует о частичной аморфизации структуры. Дифракционные дуги принадлежат В2-аустениту; при большом увеличении определяются слабые рефлексы В19'-мартенсита.



Рисунок 1.24 – Микроструктура сплава Ti–50.2ат. %Ni после холодного волочения с накопленной деформацией $\epsilon = 0.6$; ось зоны $\langle 111 \rangle_{\text{В2}}$

В условиях последеформационного отжига при температуре 430°C процессы старения на зонной стадии и разупрочнения, а также нанокристаллизации аморфной составляющей структуры аустенита протекают одновременно. Особенности эволюции структуры при увеличении времени выдержки позволяют проследит снимки, приведенные на рисунке 1.25.

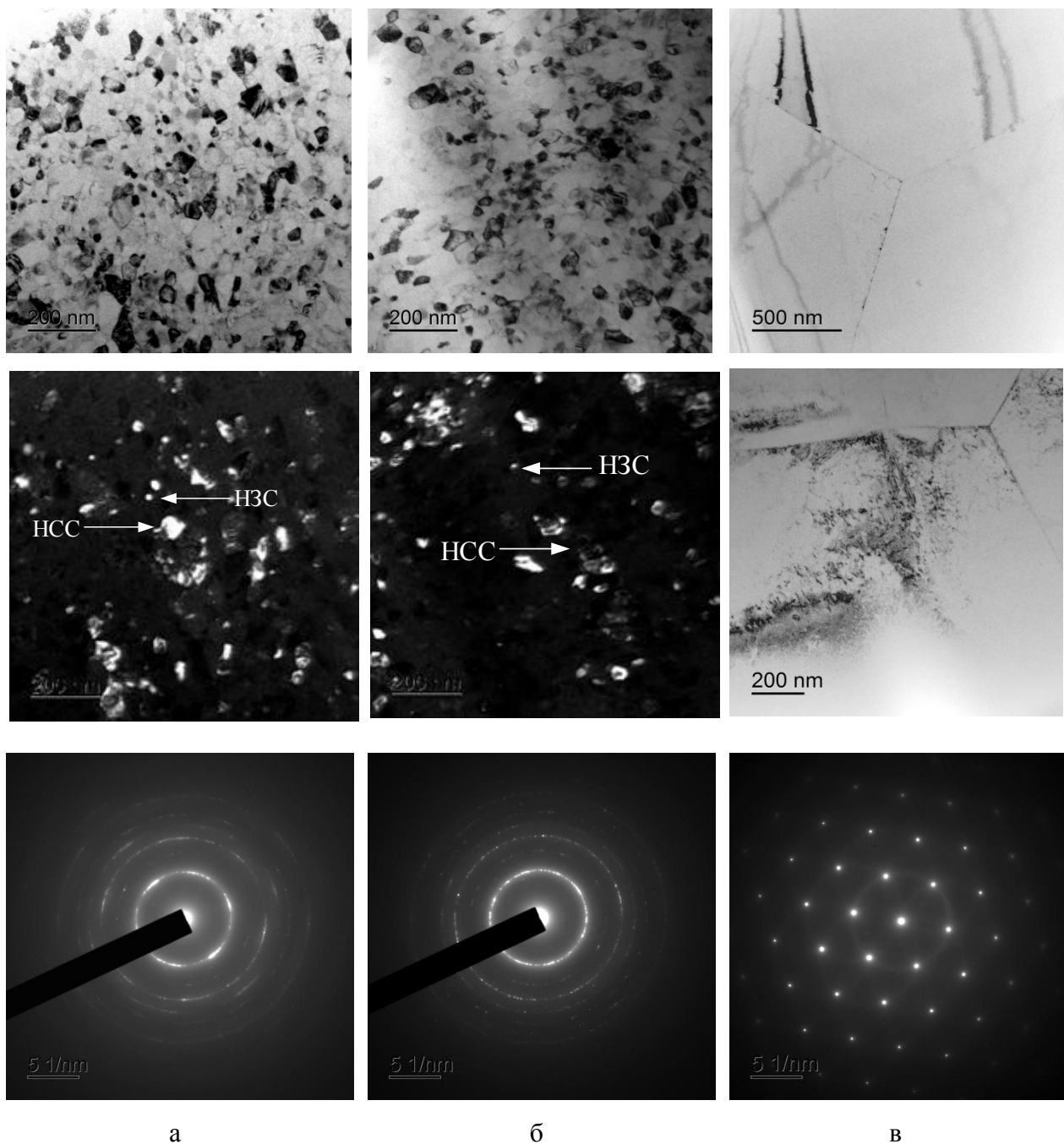


Рисунок 1.25 – Микроструктура сплава Ti–50.2 ат.% Ni после холодной деформации:
а, б – отжиг при 430°C, а) 1 ч; б) 10 ч; в) 700°C, 30 мин + 430°C, 10 ч.

H3C – элементы нанозеренной структуры; HCC – элементы наносубзеренной субструктуры

Холодное волочение, $\epsilon = 0.6$ + ПДО 430°C, 1 ч. Сформировавшаяся структура состоит из смеси наноразмерных субзерен полигонизованной (“наносубзеренной”) субструктуры и зерен нанозеренной структуры В2–аустенита, при этом их доли сравнимы (рис. 1.25 а). Аналогичная структура была получена в сплаве Ti–50.7 ат.%Ni после холодной прокатки и такого же отжига. Средний размер структурных элементов составляет $d = 35 \pm 3$ нм, минимальный ~ 10 нм, а максимальный не превышает 75 нм.

В темнопольном изображении определяются наноразмерные обособленные

нанокристаллические зерна и протяженные вытянутые области полигонизованной субструктуры. На картине микродифракции определяется наложение дуговых рефлексов от наносубзеренной структуры и распределенных по кольцу точечных рефлексов от наноразмерных зерен (рис. 1.25 а). Рефлексы фазы Ti_3Ni_4 не определяются.

Холодное волочение, $\epsilon = 0.6$ + ПДО 430°C, 10 ч. После выдержки 10 ч размер структурных элементов увеличивается до 70–80 нм (рис. 1.25 б). На микродифракционной картине доля дуговых рефлексов уменьшается, а доля точечных рефлексов от рекристаллизованных зерен увеличивается. Рефлексы становятся более четкими и “разреженными” в связи с ростом размера элементов структуры, их максимальный размер не превышает 120 нм. Рефлексы фазы Ti_3Ni_4 , как и при меньшем времени выдержки, не определяются.

Холодное волочение, $\epsilon = 0.6$ + отжиг 700°C, 30 мин + ПДО 430°C, 10 ч. В результате рекристаллизационного отжига формируется зеренная структура с размером зерна ~ 10 мкм (см. рис. 1.25 в). Последующее старение при температуре 430°C, 10 ч не приводит к выделению частиц фазы Ti_3Ni_4 . Наблюдаемый рельеф может быть результатом протекания процессов на стадии предвыделения. На дифрактограммах определяются рефлексы В2–аустенита и R–мартенсита. Рефлексы фазы Ti_3Ni_4 отсутствуют.

Калориметрические исследования проводили на образцах, подвергнутых последеформационному отжигу в интервале температур 400–700°C для получения спектра структурных состояний на разных стадиях разупрочнения⁵.

Калориметрические кривые, приведенные на рисунке 1.26, позволяют проследить изменение стадийности мартенситных превращений на разных стадиях разупрочнения. Температуры начала и окончания фазовых превращений, определенные методом касательных, представлены таблице 1.16. После холодного волочения и отжига при 400°C, 1 ч (возврат, начальная стадия полигонизации и кристаллизации, размер структурных элементов 20–30 нм) определяется один экзотермический пик при температуре 42°C при охлаждении, соответствующий прямому В2→R–превращению и эндотермический, соответствующий обратному R→В2–превращению при нагреве. В этих условиях превращение R→В19' явно не определяется – оно «размазано» в широком интервале температур от примерно –60°C до –100°C и ниже. Обратное мартенситное превращение В19'→R при нагреве также не дает явного пика и развивается в широком интервале температур нагрева.

⁵ Автор выражает благодарность профессору Н.Н. Ресниной (СПбГУ) за помощь в проведении калориметрических исследований

Повышение температуры отжига до 430°C (смешанная наноструктура, размер структурных элементов 30–40 нм)⁶) сопровождается некоторым снижением пиковых температур прямого и обратного R-превращения до 37°C и 43°C соответственно. Мартенситное превращение R→B19', как и в предыдущем случае явно не выражено.

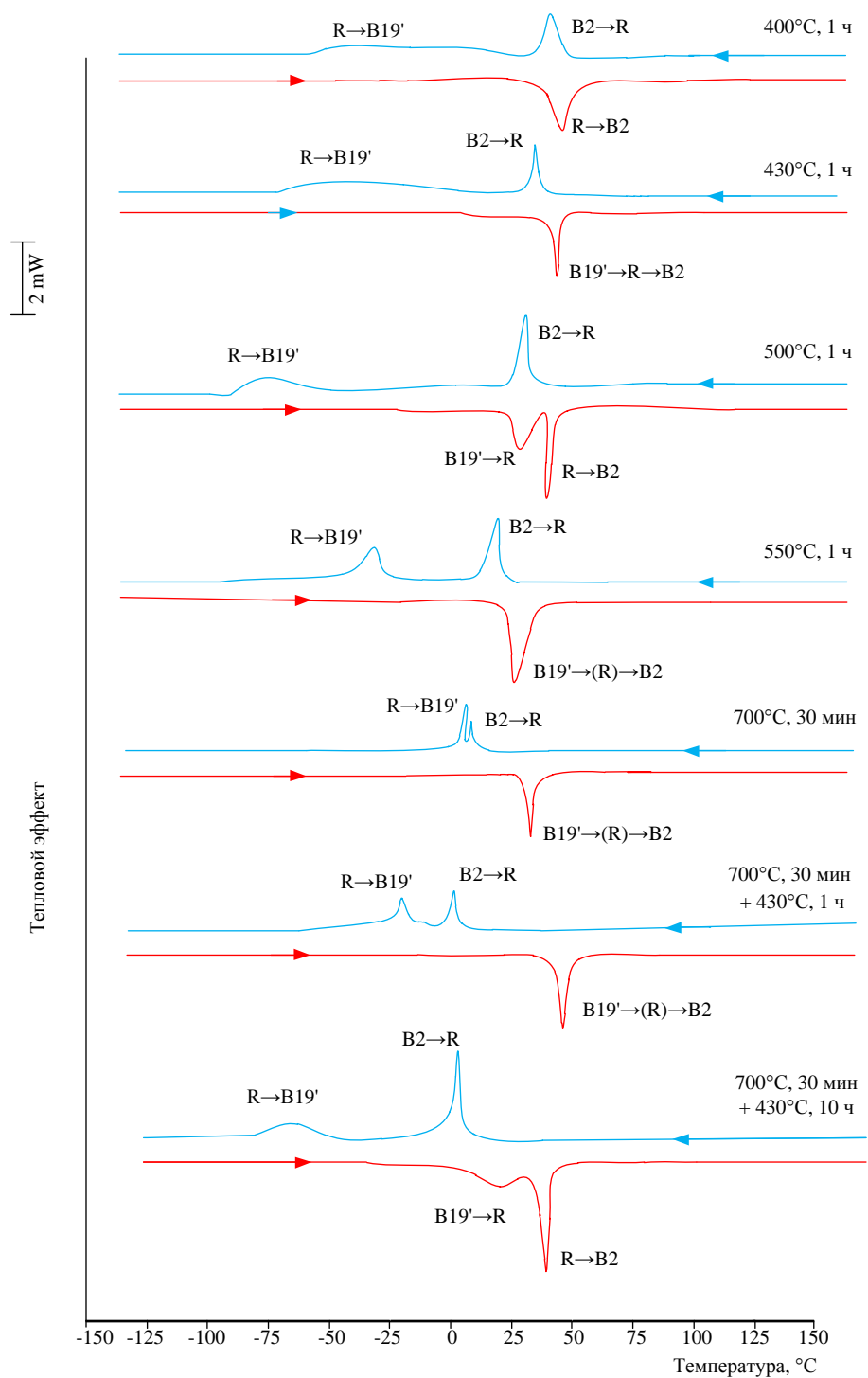


Рисунок 1.26 – Калориметрические кривые сплава Ti–50.2 ат.% Ni после холодной деформации ($\epsilon = 0.6$) на разных стадиях разупрочнения

⁶ Траптовка структурного состояния приводится в соответствии с данными работ [106]

Таблица 1.16 – Характеристические температуры мартенситных превращений сплава Ti–50.2 ат.% Ni после холодной деформации ($\epsilon = 0.6$) на разных стадиях разупрочнения

Режим термообработки	Охлаждение, °C					
	B2→R			R→B19'		
	$T_{B2 \rightarrow R}$	R_H^A	R_K^A	$T_{R \rightarrow B19'}$	M_H	M_K
400°C, 1 ч	42	48	30	*	*	*
450°C, 1 ч	37	42	26	*	*	*
500°C, 1 ч	19	22	14	–93	–74	–103
550°C, 1 ч	11	14	8	–40	–33	–55
700°C, 30 мин	10	12	8	4	6	–4
700°C, 30 мин + 430 °C, 1 ч	9	17	3	–14	–6	–25
700°C, 30 мин + 430°C, 10 ч	34	38	30	<100	–71	<100

Режим термообработки	Нагрев, °C					
	B19'→(R)→B2			R→B2		
	$T_{B19' \rightarrow B2}$	A_H	A_K	$T_{R \rightarrow B2}$	A_H	A_K
400°C, 1 ч	*	*	*	47	30	51
450°C, 1 ч	*	*	*	43	31	47
500°C, 1 ч	B19'→R			25	23	28
	10	2	17			
550°C, 1 ч	19	10	23	–	–	–
700°C, 30 мин	33	24	36			
700°C, 30 мин + 430°C, 1 ч	31	20	36	–	–	–
700°C, 30 мин + 430°C, 10 ч	B19'→R			37	33	40
	12	–5 (R_H)	*(R_K)			

Примечания к таблице 1.16:

*Значения достоверно не определяются

$T_{B2 \rightarrow R}$ – пиковая температура превращения B2→R при охлаждении;

R_H^A ; R_K^A – температуры начала и окончания превращения B2→R при охлаждении;

R_H ; R_K – температуры начала и окончания B19'→R–превращения при нагреве;

$T_{R \rightarrow B19'}$ – пиковая температура превращения R→B19' при охлаждении;

M_H ; M_K – температуры начала и окончания превращения R→B19' при охлаждении;

$T_{B19' \rightarrow R \rightarrow B2}$ – пиковая температура превращения B19'→R→B2 при нагреве;

A_H ; A_K – температура начала и окончания превращений B19'→(R)→B2 и R→B2 при нагреве;

$T_{B19' \rightarrow R}$ – пиковая температура превращения B19'→R при нагреве;

$T_{R \rightarrow B2}$ – пиковая температура превращения R→B2 при нагреве

При переходе к рекристаллизованной структуре с размером зерна 2–5 мкм (ПДО 500°C) явно определяются пики обоих превращений при охлаждении (см. рис. 1.26): $B2 \rightarrow R$ при 17°C и $R \rightarrow B19'$ при –93°C; пики превращений отстоят друг от друга на 111°C. При нагреве пики обратных превращений регистрируются на одной «подошве», но их вершины четко разделены.

Рост рекристаллизованного зерна до 3–8 мкм при повышении температуры ПДО до 550°C сопровождается смещением пика $B2 \rightarrow R$ в область более низких температур, а пика $R \rightarrow B19'$ –превращения в область более высоких температур, в результате чего регистрируется сближение пиков до 51°C по сравнению с режимом ПДО 500°C. При нагреве наблюдается одно превращение $B19' \rightarrow B2$ или непрерывное $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$ при температуре 19°C.

Дальнейший рост рекристаллизованного зерна до 7–10 мкм при повышении температуры ПДО до 700°C сопровождается смещением пика $R \rightarrow B19'$ –превращения в область более высоких температур; происходит сближение пиков до 14°C. При нагреве наблюдается одно превращение $B19' \rightarrow B2$ или непрерывное $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$ при температуре 32.7°C. Дополнительный отжиг при температуре 430°C в течение 1 ч и 10 ч сопровождается расхождением пиков $B2 \rightarrow R$ – и $R \rightarrow B19'$ –превращений при охлаждении и их смещением в область более низких температур (см. рис. 1.26, табл. 1.16).

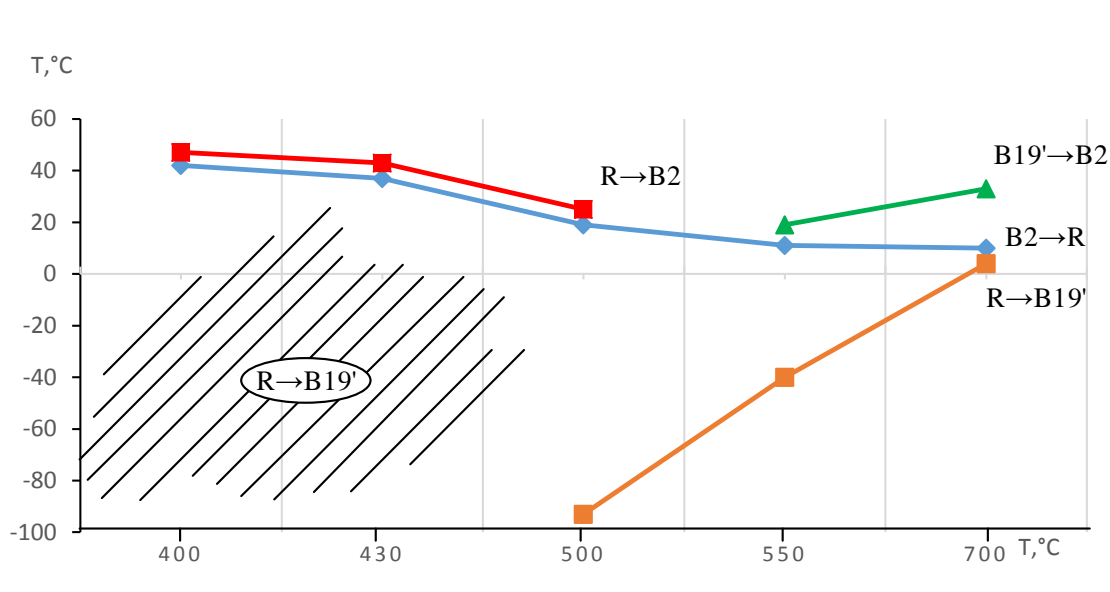


Рисунок 1.27 – Изменение пиковых температур мартенситных превращений сплава Ti–50.2 ат.% Ni в зависимости от режима отжига после холодного волочения

Рисунок 1.28 позволяет проследить закономерности изменения температур начала и окончания фазовых превращений: они аналогичны описанным выше закономерностям изменения пиковых характеристических температур мартенситных превращений.

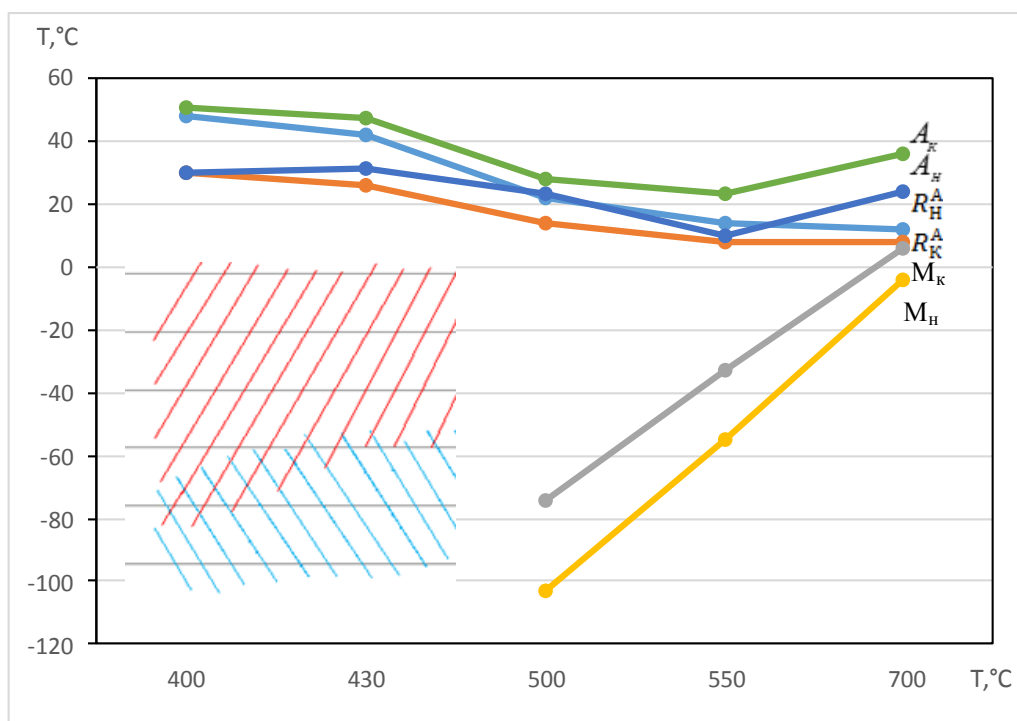


Рисунок 1.28 – Зависимость характеристических температур мартенситных превращений от температуры отжига сплава Ti–50.2 ат.% Ni после холодного волочения ($\epsilon = 0.6$)

Полученные данные позволяют определить температуры наводимой деформации для исследования функциональных свойств (см. раздел 2.2.2.3).

Результаты, полученные при исследовании структурообразования и эволюции мартенситных превращений в процессе старения никелида титана после холодной деформации позволяют выявить следующие закономерности:

При изотермическом отжиге сплава Ti–50.7 ат.%Ni с исходной дислокационной и частично аморфизированной структурой, сформировавшейся в результате холодной деформации ($\epsilon=0.6$), а также аморфно–нанокристаллической структурой аустенита, сформировавшейся в результате интенсивной пластической деформации ($\epsilon=1.55$), процессы старения протекают одновременно с процессами полигонизации и рекристаллизации с выделением высокодисперсных частиц фазы Ti_3Ni_4 , присутствие которой определяется только электронографически и рентгенографически, причем рентгенографически она обнаружена впервые.

При одинаковой температуре и времени старения в сплаве Ti–50.7 ат.%Ni с исходной дислокационной и частично аморфизированной структурой, сформировавшейся в результате холодной деформации ($\epsilon = 0.6$) наблюдается заметное запаздывание реализации мартенситного превращения $R \rightarrow B19'$ по сравнению со сплавом, имеющим исходную аморфно–нанокристаллическую структурой ($\epsilon = 1.55$). Причина этого

заключается в торможении роста субзерен полигонизованной субструктуры из-за декорирования их выделениями фазы Ti_3Ni_4 . После холодной деформации ($\epsilon = 0.6$) и отжига при $430^\circ C$ в течение 1–3 ч образование B19'–мартенсита подавлено, что подтверждается отсутствием соответствующего калориметрического пика. При увеличении времени отжига до 10 ч появляется размытое в широком интервале температур R→B19'–превращение, характеристические температуры которого не определяются. Его протекание подтверждается наличием пика обратного мартенситного превращения. Температура пика прямого превращения B2→R и соответствующего обратного – R→B2 повышается с увеличением времени последеформационного отжига, что свидетельствует о дестабилизации B2–аустенита с развитием процессов разупрочнения и старения.

В рекристаллизованной структуре сплава Ti–50.2 ат. %Ni с размером зерна ~ 10 мкм в процессе отжига при температуре $430^\circ C$ в течение 10 ч частицы фазы Ti_3Ni_4 не выделяются, и их наличие электронографически не определяется. При этом старение в течение 1–10 ч оказывает влияние на характеристические температуры мартенситных превращений, подобно тому, как это происходит в стареющих сплавах, что свидетельствует о накоплении искажений в структуре твердого раствора на зонной стадии.

Наблюдаемые закономерности эволюции характеристических температур мартенситных превращений в результате отжига в диапазоне температур 400 – $500^\circ C$, аналогичны результатам, полученным при изотермическом старении никелида титана с исходной рекристаллизованной структурой с содержанием никеля 50.7 ат. %Ni, что позволяет отнести исследуемый сплав Ti–50.2 ат. % Ni к разряду слабостареющих.

1.3. Сравнительные исследования микроструктуры и стадийности мартенситных превращений в B2-аустенит с разным размером рекристаллизованного зерна

В разделах 1.1 и 1.2 было установлено, что исходная зеренная/субзеренная структура, формирующаяся в процессе горячей и холодной деформации, оказывает выраженное влияние на особенности микроструктуры выделений фазы Ti_3Ni_4 , формирующейся в процессе старения (далее «микроструктура старения»). Если в структуре, сформированной в процессе динамической полигонизации и динамической рекристаллизации в результате горячей деформации при $900^\circ C$ и последеформационного отжига присутствие частиц фазы Ti_3Ni_4 с уверенностью определяется визуально, то в структуре, сформированной в результате холодной деформации ($\epsilon=0.6$) и ИПД ($\epsilon=0.155$), идентификация выделений фазы Ti_3Ni_4 вследствие ее высокой дисперсности становится

возможной только по наличию соответствующих линий на дифракционных картинах и рентгенограммах.

Изучению микроструктуры старения в рекристаллизованном зерне и ее влиянию на стадийность мартенситных превращений посвящено достаточное количество работ. Их анализ позволяет выделить факторы, влияющие на особенности структурообразования при старении.

1. Характер выделения частиц фазы Ti_3Ni_4 в рекристаллизованной структуре никелида титана зависит **от температуры и времени старения** и может быть как гомогенным, так и гетерогенным. Гетерогенное распределение выделений фазы Ti_3Ni_4 впервые было обнаружено В.И. Зельдовичем и В.Г. Пушиным с соавторами [35] в 1994 г., и несколько позже описано в работе Треппмана и Хорнбогена при исследовании сплава $Ti_{49}Ni_{51}$ [15]. В сплаве Ti–51 ат.% Ni при непродолжительном отжиге 425°C, 2 ч и 500°C в течение 0.5–2 ч сохраняется гомогенный характер распределения частиц, который сменяется на гетерогенный при увеличении времени отжига до 5 ч: при этом частицы фазы Ti_3Ni_4 выделяются преимущественно у границ зерен, дислокациях, включениях оксидов. Такой же характер распределения частиц фазы Ti_3Ni_4 наблюдали в работах [120, 121], а также в рекристаллизованном сплаве Ti–50.7 ат.%Ni [29, 34] в результате старения при 500°C в течение 1 ч в структуре с размером зерна 12-15 мк. Более продолжительная выдержка в течение 10 ч приводит к появлению выделений в теле зерна: при этом остаются довольно протяженные области свободные от частиц. Эту особенность авторы объясняют повышенной концентрацией никеля у границ зерен в заэквиатомных сплавах (хотя публикаций, подтверждающих данное предположение, обнаружить не удалось), а также тем, что границы зерен являются энергетически выгодными зонами для выделения частиц с точки зрения уменьшения энергии на границе раздела фазы Ti_3Ni_4 и матрицы. Авторы полагают, что многостадийность мартенситных превращений может быть следствием обеднения матрицы никелем и микроструктурной неоднородности в распределении частиц в объеме зерна.

Аналогичные закономерности формирования микроструктуры старения, определяемые **плотностью распределения дефектов** наблюдали в работе [42] после старения горячедформированного сплава Ti–50.5 ат.%Ni при 400°C.

Влияние содержания никеля в составе сплава на микроструктуру выделений фазы Ti_3Ni_4 и мартенситные превращения было изучено в работе [39] в сплавах с разным содержанием никеля 50.6 – 51.4% с одинаковым размером зерна. Установлено, что в сплаве Ti–50.6 ат.% Ni в результате старения при 500°C, 1 ч частицы фазы Ti_3Ni_4

выделяются только в приграничной зоне зерна. В сплаве с бóльшим содержанием никеля (50.8–51.0 ат. %Ni) наблюдается гетерогенное распределение фазы Ti_3Ni_4 во всем объеме зерна, но характер распределения выделений в этих сплавах различается.

Выявлено, что в сплавах с содержанием никеля 50.6 и 50.8 ат. % Ni длина (диаметр) частиц в центре зерна больше, чем в приграничных областях, но это различие отсутствует в сплаве с максимальным содержанием никеля 51.0 ат. %. Эти исследования получили дальнейшее развитие в работе [96], при изучении 3D-размера, морфологии и распределения частиц в зерне сплаве Ti–50.8 ат. %Ni с применением методики “slice-and-view”. В отличие от результатов, полученных в работах [29, 34] после старения при температуре 500°C, 1 ч авторы наблюдали гетерогенный характер распределения частиц фазы Ti_3Ni_4 , которые при этом занимают весь объем зерна: в приграничных областях они более мелкие и частота их распределения выше, чем в теле зерна, причем в середине зерна зоны, сводные от выделений, отсутствуют. Многостадийность мартенситных превращений авторы трактуют исходя из наличия в объеме зерне зон, отличающихся размером и характером распределения частиц. Аналогичные закономерности наблюдали в работе [122]. В этой же работе было обнаружено аномальное двухстадийное R-превращение при исследовании сплавов с содержанием никеля 50.6 и 51.0 ат. %Ni с размером зерна от 6 до 22 мкм. Позже этот эффект был исследован в сплаве Ti–50.8 ат. %Ni с разным размером зерна B2-аустенита, полученном в результате рекристаллизационного отжига [75, 77, 123] после старения проводили 250°C в течение 24 ч. Морфологию и характер распределения частиц фазы Ti_3Ni_4 изучали только в структуре с размером зерна 1.7 с гомогенным распределением частиц. Авторы полагают, что первое B2→R(1)-превращение начинается в приграничных зонах зерна с наиболее мелкодисперсными частицами с высокой плотностью распределения, а второе превращение B2→R(2) идет при более низких температурах в центральной зоне зерна.

Было установлено, что с измельчением зерна доля первого B2→R(1)-превращения увеличивается; в то же время объемная доля второго B2→R(2)-превращения уменьшается. В структуре с зерном 5.6 мкм идет нормальное одностадийное B2→R-превращение, а мартенситное превращение R→B19' подавлено. На основании анализа результатов ДСК авторы предполагают, что размер зерна может влиять на микроструктуру, формирующуюся в процессе старения, и это влияние должно заключаться в уменьшении объемной доли центра зерна с более крупными частицами и низкой плотностью распределения и одновременном увеличении доли приграничных областей с мелкодисперсными частицами и высокой плотностью распределения. При этом авторы полагают, что плотность (концентрация) частиц в приграничных объемах и в центре

зерна не зависит от размера зерна. Однако эти предположения не подкреплены исследованиями микроструктуры.

К прочим факторам, влияющим на микроструктуру и мартенситные превращения следует отнести **чистоту сплавов и атмосферу термообработки** [41], которая может влиять на структуру границы зерна и соответственно, на выделения частиц в приграничной зоне.

При наличии примесей в одинаковых по основному составу сплавах могут наблюдаться различные мартенситные превращения.

Анализ имеющихся данных позволяет предположить, что размер рекристаллизованного зерна В2–аустенита и время выдержки при старении может оказывать влияние на характер выделений фазы Ti_3Ni_4 . Для выявления этих закономерностей необходимо провести исследования микроструктуры, формирующейся в процессе изотермического старения, в заэквиатомном (по содержанию никеля) стареющем сплаве одного состава с разным размером рекристаллизованного зерна В2–аустенита.

Исследования проводили на сплаве Ti–50.7 ат. % Ni, выплавленном в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ. Химический состав сплава, критические температуры мартенситных превращений в состоянии поставки и схема технологии производства, и приведены в таблицах 1.6, 1.7 и на рисунке 1.12 раздела 1.2.

Ленту толщиной 0.17 мм, полученную прокаткой с накопленной деформаций $\epsilon = 0.6$, разрезали на заготовки длиной 3 мм, подвергали рекристаллизационному отжигу в муфельной печи СНОЛ-2 при температурах 600°C (1 ч), 700°C (20 мин) и 800°C (1 ч) с последующей закалкой в воду для получения структуры с разным размером зерна В2–аустенита. Для последующего старения была выбрана температура 430°C, определенная как оптимальная на основании результатов, полученных в разделах 1.1 и 1.2; было показано, что при данной температуре процесс выделения частиц фазы Ti_3Ni_4 протекает наиболее интенсивно. Старение проводили в течение 1, 3 и 10 ч. Полученные заготовки утоняли механической шлифовкой до толщины 0,1 мм. Дальнейшее утонение фольг проводили на приборе ионного утонения «PIPS II Gatan» в Центре коллективного пользования (ЦКП) НИТУ «МИСиС» «Металловедение и металлургия».

Структурные исследования проводили в ЦКП НИТУ «МИСиС» на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Для анализа изменения элементного состава по сечению зерна использовали энергодисперсионный спектрометр на основе беззотного детектора X-Max компании «Oxford instruments», смонтированного на ПЭМ JEM-2100. Диаметр пятна,

освещаемого электронным пучком, составлял 5–10 нм; съемку проводили через каждые 150 нм в приграничной зоне, а в центре зерна с шагом 500–700 нм по всему сечению зерна.

Образцы для растровой электронной микроскопии готовили с использованием оборудования металлографического центра фирмы «Струерс». Образцы запрессовывали в токопроводящую обойму на установке «Labopress-3». Для приготовления микрошлифов использовали шлифовально-полировальный станок «RotoPol-21». Исследования проводили на сканирующем (растровом) электронном микроскопе JSM-6460LV (JEOL, Япония) ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ.

Средний размер зерен В2-аустенита, а также длину («диаметр»), толщину и линейную частоту распределения частиц фазы Ti_3Ni_4 определяли методом случайных секущих (отдельно в приграничной зоне шириной 0,5 мкм и центральной зоне зерна) по методике, описанной в разделе 1.1. Коэффициент формы частиц рассчитывали по формуле:

$$K_{\phi} = l/h \quad (1.7)$$

где l и h – диаметр и толщина частиц соответственно.

Характеристические температуры мартенситных превращений определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на установке «Mettler Toledo 822°» при скоростях нагрева и охлаждения 10°С/мин по методике, описанной в разделе 1.2.

В условиях отжига в интервале температур 600–800°С после холодной прокатки сплава Ti–50.7 ат.% Ni с накопленной деформацией $\epsilon = 0.6$ формируется рекристаллизованная структура В2-аустенита с размером зерна 5; 11 и 15 мкм, соответственно (рис. 1.23).

После ПДО при 600°С (1 ч) гистограмма распределения имеет один выраженный максимум, средний размер зерна составляет 5 ± 0.5 мкм, максимальный – 15 ± 1 мкм (рис. 1.29 а).

При увеличении температуры до 700°С (20 мин) гистограмма распределения приобретает бимодальный характер: наблюдаются скопления зерен размером 9–12 мкм и области с зернами размером 15–18 мкм (рис. 1.29 б). Средний размер зерен увеличивается до 11 ± 0.8 мкм, максимальный – до 21 мкм.

При увеличении температуры до 800°С (1 ч) бимодальный характер распределения размеров зерен сохраняется, при этом он менее выражен чем в структуре с размером зерна 11 мкм; наблюдаются скопления зерен размером 12–15 мкм; второй максимум при размере зерна 27 мкм выражен слабо (рис. 1.29 в). Средний размер зерна увеличивается до 15 ± 1 мкм, максимальный – до 33 мкм. Бимодальное распределение зерен по размерам

объясняется их разным происхождением – в результате кристаллизации зерен из аморфной фазы и их роста, а также в результате рекристаллизации наносубзеренной структуры, а, следовательно разной кинетикой их роста.

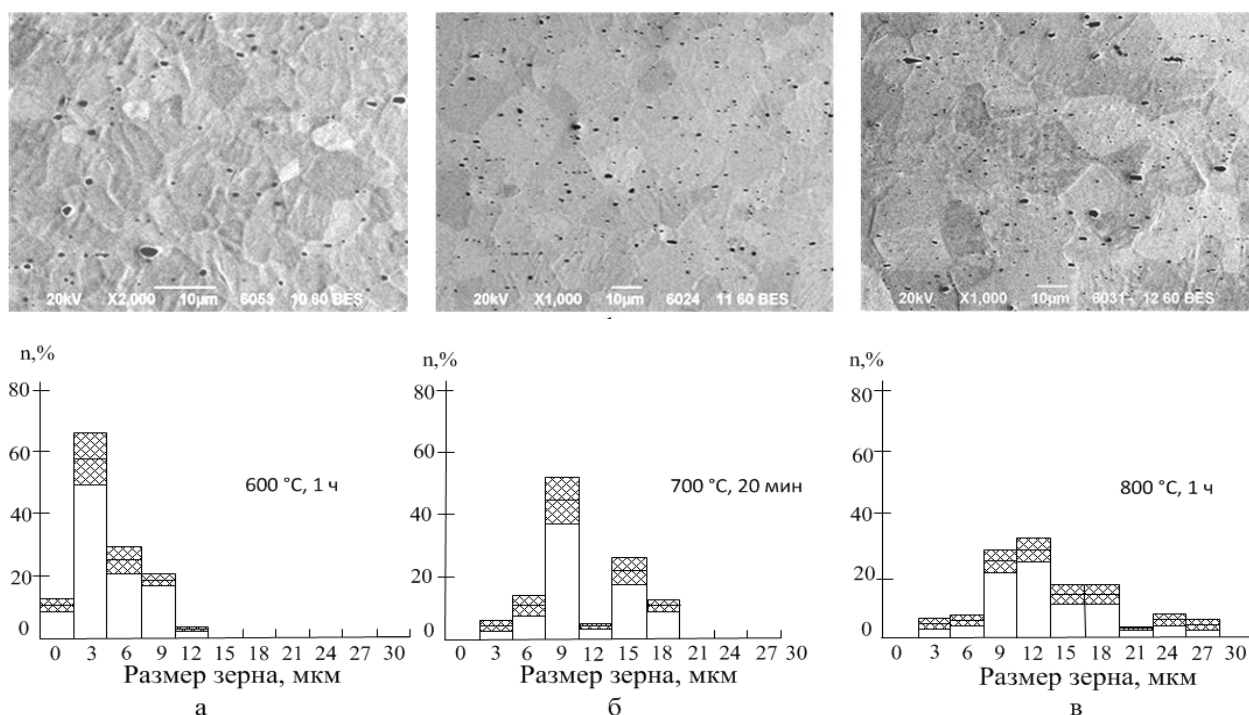


Рисунок 1.29 – Структура сплава Ti–50.7 ат.% Ni (РЭМ) после рекристаллизационного отжига и соответствующие гистограммы распределения размера зерна:
а) 600°C, 1 ч; б) 700°C, 20 мин; в) 800°C, 1 ч

Следует заметить, что оценка размера зерна по снимкам, полученных с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) дает несколько заниженные результаты по сравнению с полученными по снимкам, приведенным на рисунке 1.29 с использованием РЭМ (см. Приложение III), поскольку в структуре, полученной в результате травления, зерна в диапазоне 1–2 мкм уверенно не определяются (см. рис. 1.29). Ограниченное же количество зерен, определяемых на снимках, полученных с использованием ПЭМ, не позволяет набрать достаточную статистику, тем более в структуре с размером зерна более 5 мкм. Поэтому при описании и анализе результатов структурных исследований будет указываться диапазон размеров зерна: 3–5 мкм; 9–11 мкм и 13–15 мкм.

В процессе последующего изотермического старения при 430°C выделяются частицы фазы Ti_3Ni_4 ; эволюцию формирующейся микроструктуры позволяют проследить результаты ПЭМ в зерне B2–аустенита среднего размера 11 мкм (рис. 1.30). Структура состоит из B2, R и фазы Ti_3Ni_4 . Приведенная на рисунке 1.24 ж схема расшифровки

электронограмм заимствована из монографии [120] и позволяет уверенно проиндентифицировать определяющиеся рефлексы.

Характер распределения фазы Ti_3Ni_4 , размер и ее морфология зависят от времени выдержки. Распределение частиц в объеме зерна после отжига в течение 1 ч (рис. 1.30 а, г) при визуальной оценке можно определить как гомогенное. Неравномерность распределения становится выраженной после выдержки 3 ч (рис. 1.30 б, д) и в большей степени – после 10 ч (рис. 1.30 в, е). Размер частиц минимален в приграничных зонах зерна и увеличивается при удалении от границ, а их форма становится более вытянутой. В крупных частицах фазы Ti_3Ni_4 после старения 3 и 10 ч наблюдается фрагментация за счет образования субграниц (рис. 1.30 д, е) [35], что косвенно свидетельствует о потере когерентности частиц фазы Ti_3Ni_4 с B2–матрицей. В соответствии с данными [35] фрагментированные частицы состоят из трех слоев: средний слой – собственно фаза Ti_3Ni_4 , а периферийные слои B19'–мартенсит с двойникованной структурой.

Дефектность структуры после выдержки 1 ч невысока (рис. 1.30 а,г): об этом свидетельствует четкость рефлексов на дифрактограммах, имеется лишь незначительное размытие рефлексов; плотность дислокаций не превышает $\rho \cong 10^{10} \text{ см}^{-2}$, но при этом она несколько выше, чем в структуре, полученной непосредственно закалкой после рекристаллизационного отжига, поскольку зарождение и рост частиц фазы Ti_3Ni_4 в процессе старения сопровождается искажением решетки матрицы; которые вносят вклад в размытие рефлексов на дифрактограммах.

С увеличением времени выдержки до 3 и 10 ч дефектность структуры значительно выше: отмечается большее размытие рефлексов на дифрактограммах (см. рис. 1.30 б, в, д, е), что может быть обусловлено увеличением размера частиц фазы Ti_3Ni_4 и как следствие, уровня микронапряжений в матрице и искажения кристаллической решетки. При этом рефлексы частиц фазы Ti_3Ni_4 становятся более яркими.

Влияние размера зерна на особенности микроструктуры старения в зависимости от времени выдержки при старении позволяют проследить снимки, приведенные на рисунках 1.31–1.33. Вдоль границ зерен характер выделений строчечный, размер частиц увеличивается с увеличением времени выдержки и ростом зерна (рис. 1.31). Наблюдаемые закономерности укладываются в известные данные об особенностях образования карбидов по границам зерна в сталях [124]. Размер частиц остается в нанометровом диапазоне вдоль границ зерен размером до 9–11 мкм даже после отжига 10 ч (рис. 1.31 д), в структуре с размером зерна 13–15 мкм после отжига 10 ч размер частиц превышает 100 нм (рис. 1.31 е). Морфология и характер распределения частиц также зависят от размера зерна и времени старения: вдоль границ зерен крупнозернистой структуры частицы имеют

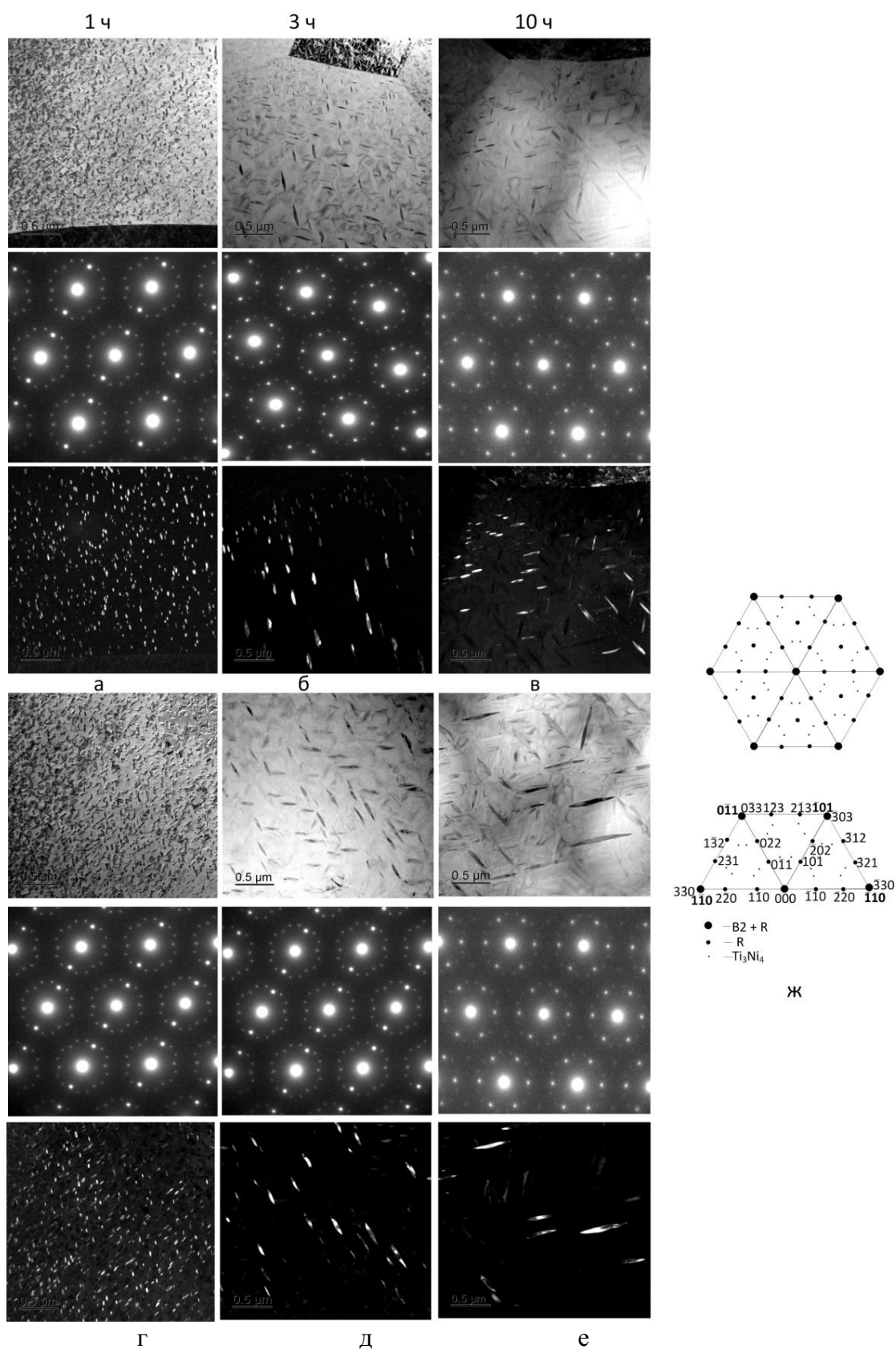


Рисунок 1.30 – Микроструктура (ПЭМ), формирующаяся в процессе изотермического старения в В2-аустените с размером зерна 9–11 мкм (700°C, 20 мин + 430°C), светлопольные и темно-польные изображения: а – в) приграничная зона; г – е) центральная зона; ж) схема расшифровки электронограмм [120]. Время выдержки при старении: а, г) 1 ч; б, д) 3 ч; в, е) 10 ч

более вытянутую форму, а расстояние между ними больше, чем вдоль границ в мелкозернистой структуре. Аналогичная закономерность справедлива и для времени выдержки при старении: бо́льшая ее продолжительность сопровождается увеличением диаметра и увеличением расстояния между ними; толщина частиц при этом растет незначительно.

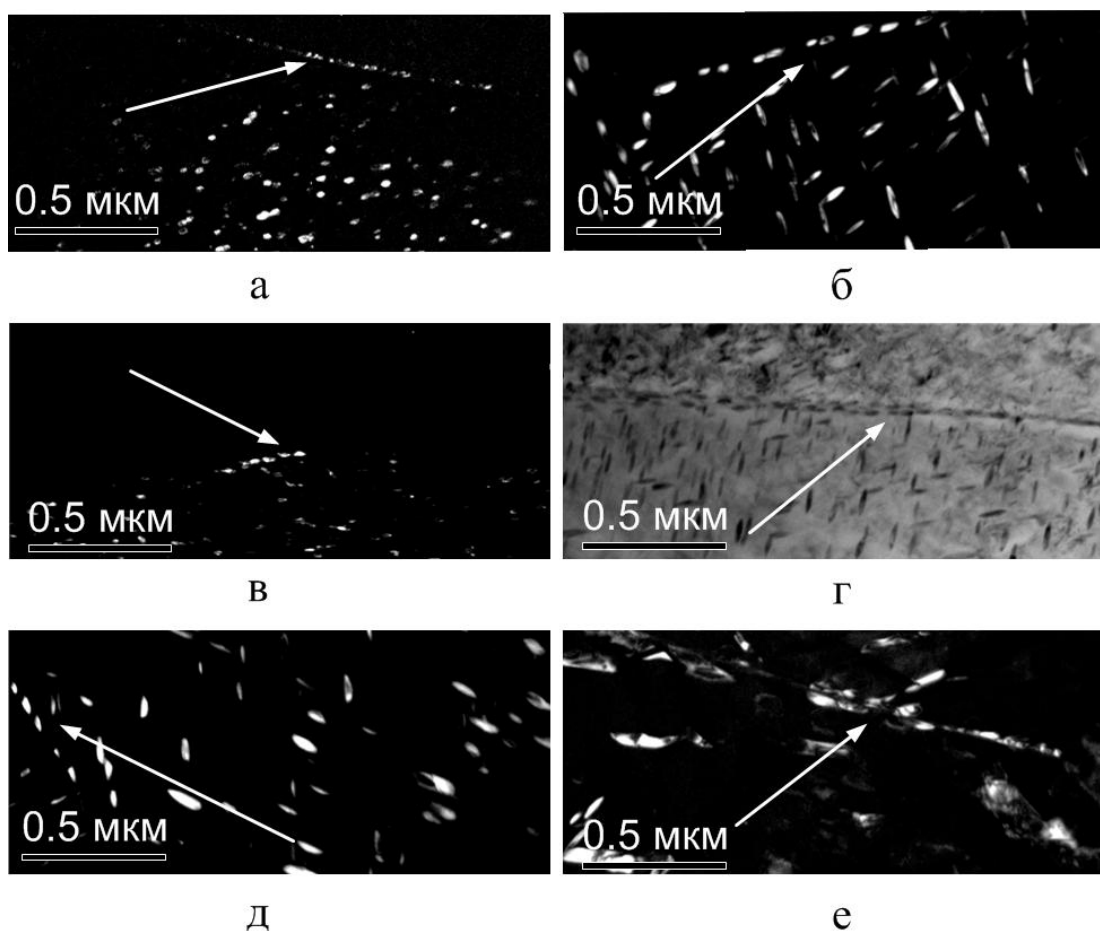


Рисунок 1.31 – Выделения фазы Ti_3Ni_4 по границам зерен в структуре с разным размером зерна после старения при $430^{\circ}C$: а) 3–5 мкм (1 ч); б) 3–5 мкм (10 ч); в) 9–11 мкм (1 ч); г) 9–11 мкм (3 ч); д) 9–11 мкм (10 ч); е) 13–15 мкм (10 ч)

На рисунке 1.32 представлена микроструктура старения, формирующаяся в приграничных зонах с разным размером зерна В2–аустенита после отжига $430^{\circ}C$, 1 ч (рис. 1.32 а–в) и в центре зерна (рис. 1.32 г–е). Во всех случаях частицы мелкодисперсны и распределены достаточно равномерно. Визуальная оценка не позволяет уверенно судить о влиянии размера зерна на размер, морфологию и характер распределения частиц как в приграничных зонах, так и центре зерна.

Результаты количественного фазового анализа позволяют получить более определенное представление об эволюции размера, характере распределения и морфологии

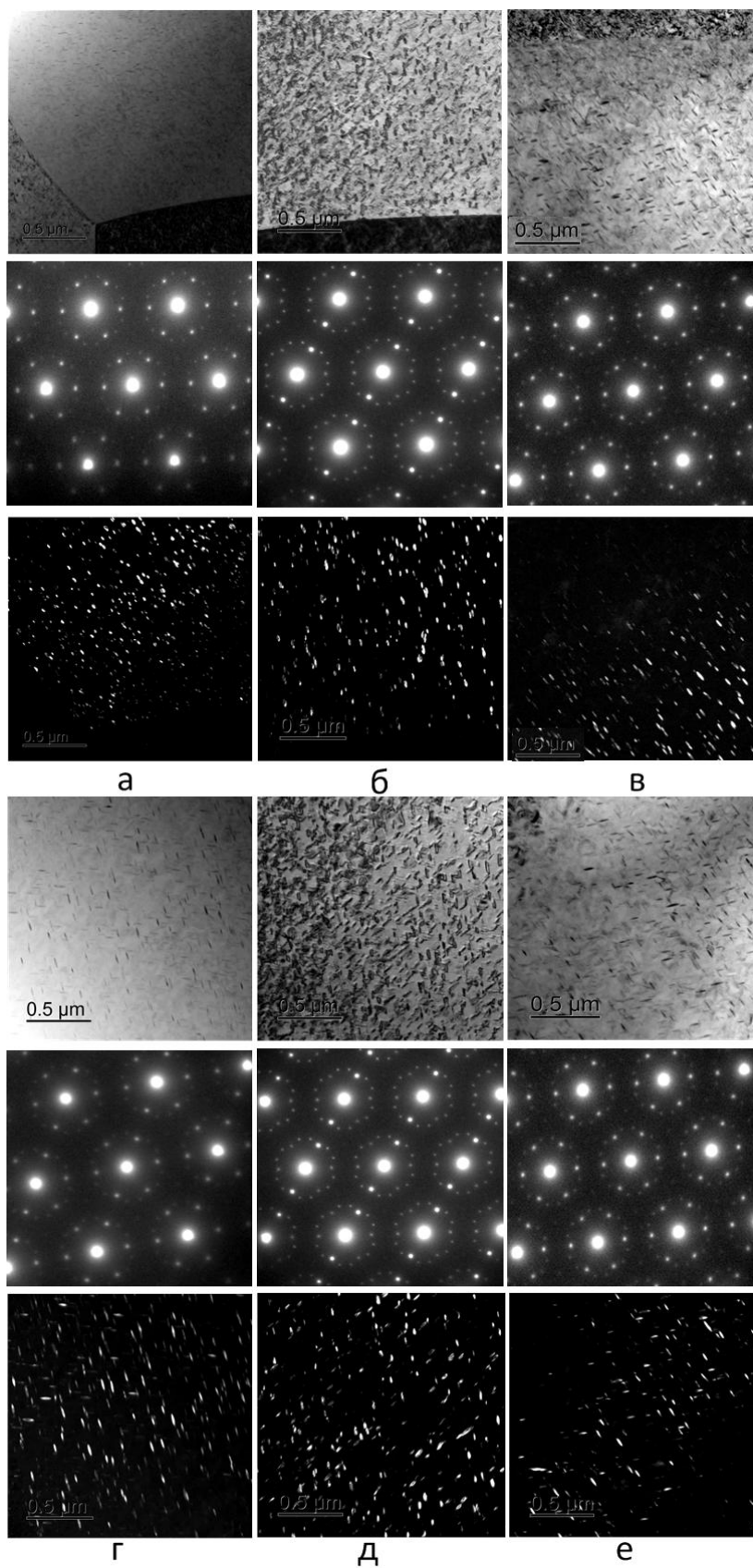


Рисунок 1.32 – Микроструктура сплава Ti–50.7 ат.% Ni (ПЭМ) с разным исходным размером зерна В2-аустенита после старения 430 °С, 1 ч:
а, г) 3–5 мкм; б, д) 9–11 мкм; в, е) 13 – 15 мкм; а–в) приграничная зона; г–е) центральная зона

частиц фазы Ti_3Ni_4 при увеличении размера исходного зерна В2–аустенита и времени выдержки при старении (табл. 1.17). Для характеристики изменения формы частиц определяли коэффициент формы K_ϕ (отношение диаметра l к толщине частиц h , см. формулу 1.7); результаты приведены в таблице 1.17.

Параметры частиц фазы Ti_3Ni_4 и характеристики их распределения определяли в приграничной зоне в пределах 0.5 мкм от границы и в центральной зоне зерна⁷.

Следует заметить, что диаметр l и толщина h частиц, определяемые вдоль границы зерна, а следовательно, и K_ϕ , носят лишь оценочный характер из-за ограниченности полей зрения. По этой же причине линейную частоту и объемную долю частиц в границе зерна не определяли.

После отжига в течение 1 ч в структуре размером с зерна 3–5 мкм диаметр и толщина частиц минимальны вдоль границ: $h = 10$ нм и $l = 25$ нм и приграничной зоне шириной 0.5 мкм: $h = 14$ нм и $l = 36$ нм. В центре зерна толщина частиц практически не изменяется, а диаметр частиц увеличивается в 1.7 раза, достигая 60 нм.

В структуре с размером зерна 9–11 мкм вдоль границы зерна и в приграничной зоне эти параметры изменяются незначительно, оставаясь в пределах погрешности измерений, а в центре зерна диаметр частиц составляет уже 70 нм. Линейная частота и объемная доля остаются такими же, как в структуре с зерном 3–5 мкм.

При увеличении размера зерна до 13–15 мкм диаметр частиц вдоль границы увеличивается до 40 нм; в приграничной зоне 53 нм, а в центре – 72 нм. Линейная частота при переходе от приграничной зоны к центру уменьшается с 5 до 4 ч/мкм, а объемная доля не изменяется.

Как показывают расчеты, при увеличении размера зерна с 3–5 до 13–15 мкм после отжига при 430°C, 1 ч размер частиц минимален вдоль границ и приграничных зонах и увеличивается к центру зерна, расстояние между ними растет, линейная частота их распределения уменьшается, а объемная практически не изменяется (максимальное ее значение 3.3% отмечается в приграничной зоне мелкозернистой структуры ($D_3 = 3\text{--}5$ мкм)); во всех остальных случаях оно составляет 2.2 – 2.4%. Влияние размера зерна на микроструктуру старения проявляется в увеличении размера частиц по всему объему зерна и в уменьшении линейной частоты в самом крупном зерне (15 мкм). Закономерность изменения K_ϕ одинакова в структуре с разным размером зерна: форма частиц становится

⁷ По данным [96] при использовании количественного 3D–анализа частиц фазы Ti_3Ni_4 диаметр и объем частиц от границы к центру зерна изменяется в соответствии с функцией распределения Гаусса. Поэтому для сравнительной оценки особенности распределения частиц в структуре с разным размером рекристаллизованного зерна достаточно ограничиться анализом зон зерна с наибольшей степенью отличия.

Таблица 1.17 – Результаты статистического расчета размеров частиц фазы Ti_3Ni_4 и их распределения после отжига при температуре 430°C течение 1 и 10 ч

Параметр	Зона зерна	Средний размер зерна, мкм		
		3–5	9–11	13–15
Старение 430°C, 1 ч				
l , нм	граница	25	28	40
h , нм		10	12	12
$K_\phi=l/h$		2.5	2.3	3.3
N , ч/мкм		—	—	—
V ,%		—	—	—
l , нм	0,5 мкм	36	36	53
h , нм		14	14	18
$K_\phi=l/h$		2.5	2.5	2.7
N , ч/мкм		8.0	8.0	5.0
V ,%		3.3	2.4	2.4
l , нм	центр	60	70	72
h , нм		15	18	18
$K_\phi=l/h$		4.0	3.9	4.0
N , ч/мкм		6.0	5.0	4.0
V ,%		2.2	2.3	2.3
Старение 430°C, 10 ч				
l , нм	граница	35	40	180
h , нм		12	18	30
$K_\phi=l/h$		2.9	2.2	6.0
N , ч/мкм		—	—	—
V ,%		—	—	—
l , нм	0,5 мкм	100	100	200
h , нм		25	25	40
$K_\phi=l/h$		4.0	4.0	5.0
N , ч/мкм		6	5.0	4.0
V ,%		4.1	4.1	—
l , нм	центр	120	230	350
h , нм		35	35	45
$K_\phi=l/h$		3.4	6.6	8.0
N , ч/мкм		5.0	2.0	1.0
V ,%		2.4	2.4	—

l – длина (диаметр); h – толщина; K_ϕ – коэффициент формы; N – линейная частота распределения; V – объемная доля

более вытянутой при удалении от границы, при этом размер зерна на значения K_ϕ влияет слабо.

При увеличении времени выдержки до 10 ч влияние размера зерна на микроструктуру выделений становится значительно более выраженным (см табл. 1.17, рис. 1.33): при росте зерна от 5 до 15 мкм диаметр частиц вдоль границы увеличивается с 35 до 180 нм, в приграничной зоне – от 100 до 200 нм и в центре – от 120 до 350 нм. Толщина частиц при этом увеличивается, линейная частота уменьшается, а объемная доля не изменяется. Коэффициент формы увеличивается с 3.4 до 8 в центре зерна. Характерно, что после старения 10 ч увеличение размера зерна с 3–5 до 13–15 мкм сопровождается ростом диаметра частиц в 2 раза в приграничных зонах и в 3 раза в центре зерна, тогда как толщина частиц увеличивается только на 25%. Визуальную оценку подтверждает расчёт коэффициента формы частиц K_ϕ : он увеличивается с 2.5 до 4%; при приближении к центру зерна. Таким образом, рост зерна сопровождается изменением формы частиц от эллиптической до сильно уплощенной линзовидной. Линейная частота при этом уменьшается с 8 до 6 ч/мкм.

Дефектность структуры после старения в течение 10 ч значительно выше по сравнению с меньшим временем выдержки 1 и 3 ч: об этом свидетельствует еще большее размытие рефлексов на электронограммах в следствии роста уровня микронапряжений в матрице, обусловленного увеличением размера частиц фазы Ti_3Ni_4 , и соответствующего искажения кристаллической решетки матрицы. При этом рефлексы фазы Ti_3Ni_4 становятся более контрастными и яркими.

Результаты количественного структурного анализа позволяет проследить диаграмма, представленная на рисунке 1.34.

Полученные закономерности свидетельствуют о выраженном влиянии размера рекристаллизованного зерна на особенности микроструктуры частиц фазы Ti_3Ni_4 , выделяющейся при старении. Распределение частиц в никелиде титана с размером зерна (3–5) ... (13–15) мкм носит гетерогенный характер, степень которого зависит от времени выдержки при старении: после старения в течение 1 ч гетерогенность выражена слабо и заметно усиливается при увеличении времени выдержки до 3 и 10 ч. Размер частиц минимален вдоль границ и приграничных зонах и увеличивается к центру зерна, расстояние между частицами растёт, а линейная частота их распределения и объемная доля уменьшаются. Эти закономерности слабо выражены в структуре с мелким зерном, и явно прослеживаются в крупном.

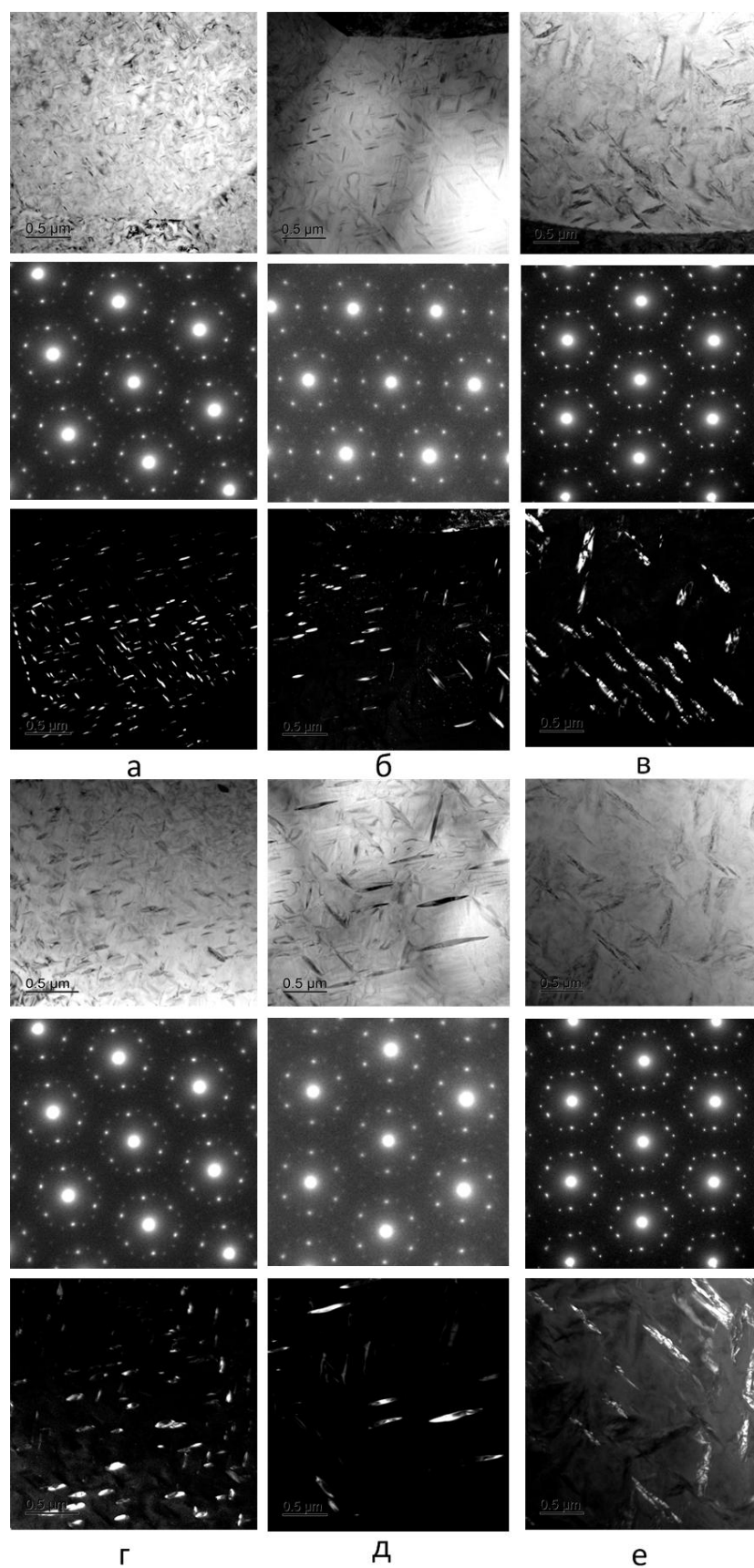


Рисунок 1.33 – Микроструктура сплава Ti–50.7 ат.% Ni (ПЭМ) с разным исходным размером зерна B2-аустенита после старения 430 °С, 10 ч: а, г) 3–5 мкм; б, д) 9–11 мкм; в, е) 13–15 мкм; а–в) приграничная зона; г–е) центральная зона

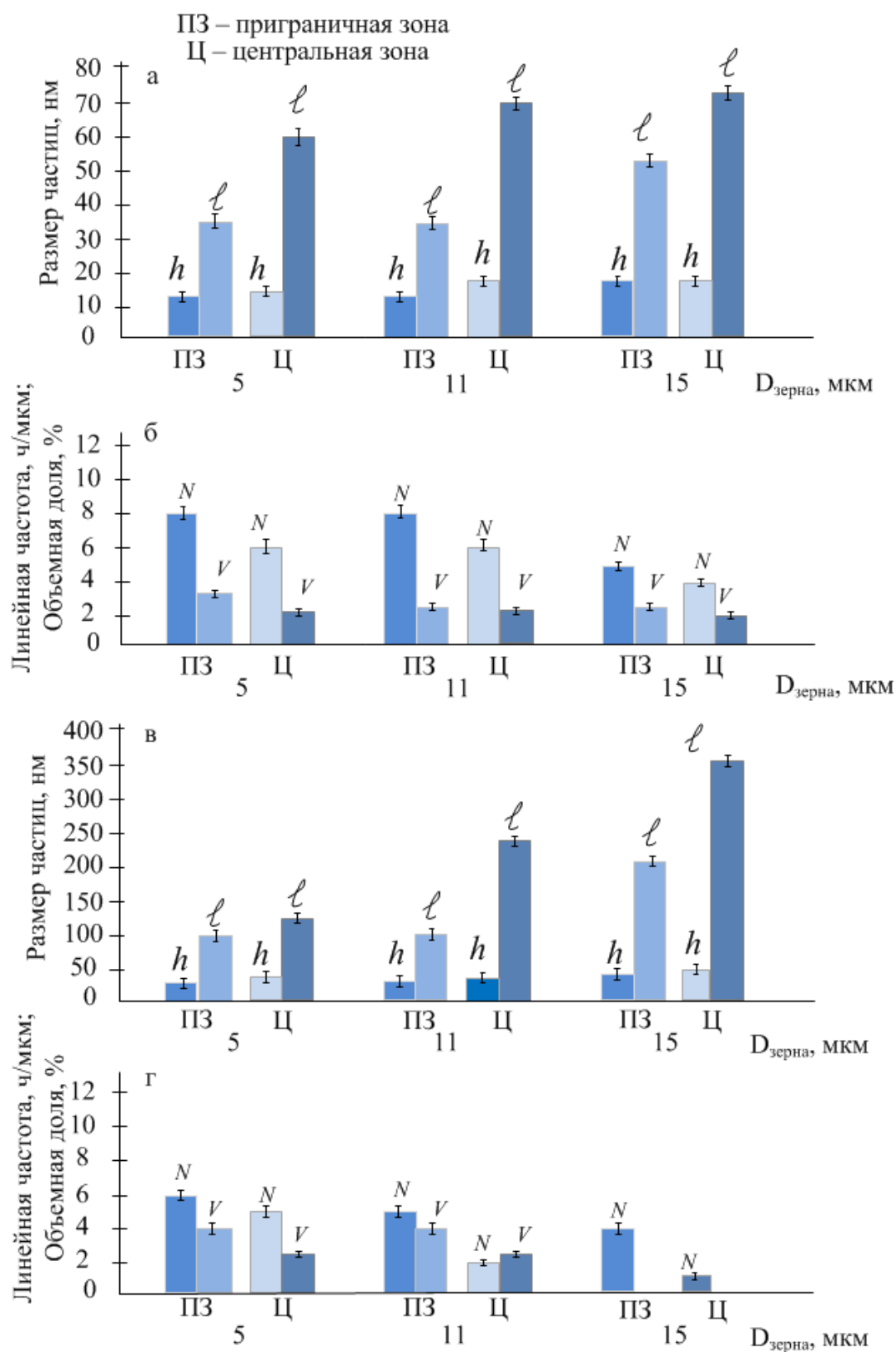


Рисунок 1.34 – Результаты количественного фазового анализа частиц фазы Ti_3Ni_4 , формирующихся в процессе изотермического старения при $430^{\circ}C$: а, б) 1 ч; в, г) 10 ч

Трехкратное увеличение размера зерна (с 5 до 15 мкм) коррелирует ростом диаметра частиц в 2 раза в приграничных зонах и в 3 раза в центре зерна. При этом по мере приближения к центру зерна, а также при увеличении размера зерна форма частиц изменяется с эллиптической на выраженно линзовидную, сильно уплощенную. Наблюдаемые закономерности изменения формы частиц в объеме зерна подтверждаются данными работы [96]. Наиболее вытянутые частицы, диаметр которых в 8 раз превосходит их толщину, обнаружены в центре зерна размером 15 мкм.

В работах [29, 34] были высказаны предположения, что гетерогенный характер распределения частиц может быть следствием повышенной концентрации содержания никеля в приграничных зонах гомогенизированного рекристаллизованного зерна. Результаты энергодисперсионного анализа, приведенные на рисунке 1.35, позволяют оценить разницу в распределении никеля и титана в гомогенизированном зерне разного размера. С учетом точности метода ($\pm 2.5\%$ от определяемого значения) можно утверждать, что распределение элементов по сечению зерна размером 3 мкм практически равномерное (рис. 1.35 а). В более крупном зерне расслоение элементов по концентрации в приграничной зоне становится выраженным: содержание никеля достигает 54 ат.%, а содержание титана уменьшается до 46 ат.% (рис. 1.35 б). На расстоянии ~ 1 мкм от границы зерна соотношение содержания элементов приближается к стехиометрическому.

Полученные закономерности могут быть объяснены с привлечением следующих опубликованных данных. Следует заметить, что в опубликованной литературе отсутствуют данные о закономерностях сегрегации элементов в приграничной зоне зерна интерметаллидов, поэтому можно полагать, что аналогичные закономерности, описанные для твердых растворов, будут справедливы и для интерметаллических соединений. Согласно данным [125] явление сегрегации в приграничной зоне зерна твердых растворов является следствием стремления системы к уменьшению свободной энергии Гиббса. При оценке энергии в приграничной зоне существует эмпирическое правило, в соответствии с которым свободная энергия в приграничной зоне (или свободной поверхности) пропорциональна температуре плавления [126–128]. Поэтому можно полагать, что если атом элемента понижает температуру плавления, то он будет сегрегировать в приграничной зоне зерна. Из диаграммы состояния Ti–Ni следует, что как никель понижает температуру плавления никелида титана исследуемого состава.

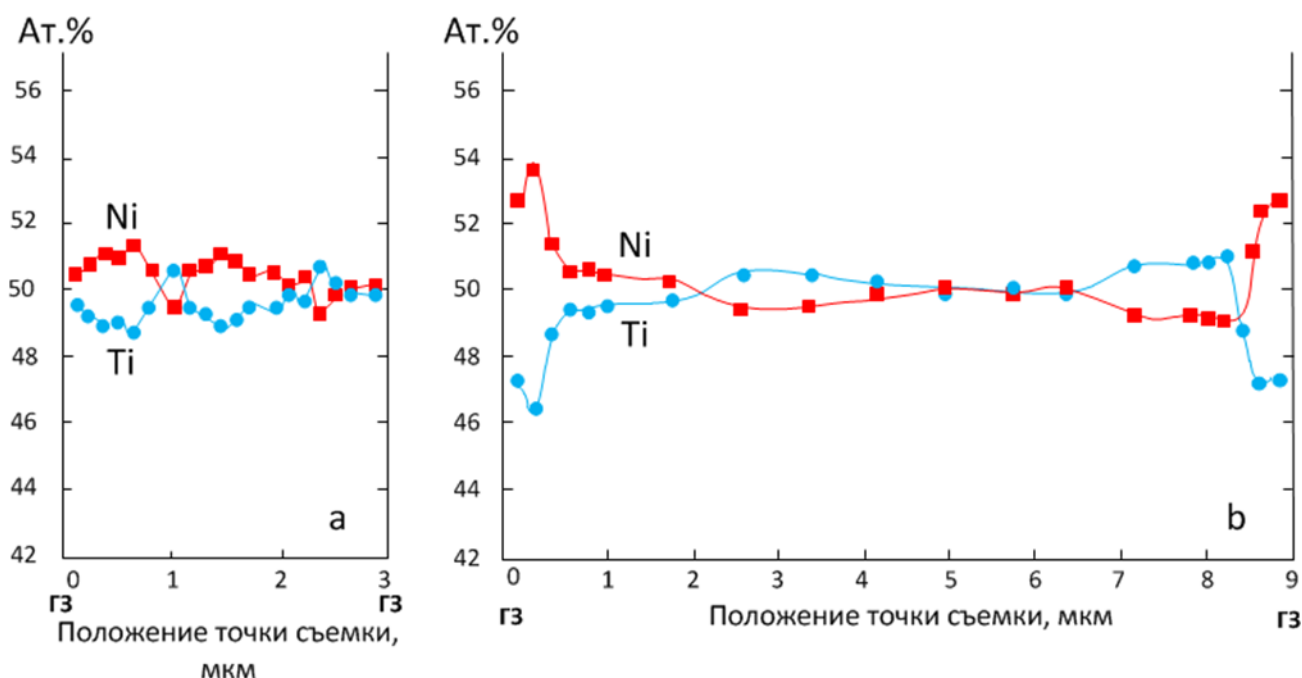


Рисунок 1.35 – Распределение Ni и Ti в объеме гомогенизированного рекристаллизованного зерна сплава Ti–50.7ат. %Ni:
а) размер зерна 3 мкм (600 °С, 1 ч); б) размер зерна 9 мкм (800 °С, 1 ч)

Следует учитывать при этом, что границы зерен являются предпочтительной зоной для выделения частиц фазы Ti_3Ni_4 с точки зрения уменьшения поверхностной энергии между частицами и матрицей [129].

Результаты энергодисперсионного анализа позволяют проанализировать причину наблюдаемых различий в микроструктуре, формирующейся в процессе старения в гомогенизированной мелкозернистой и крупнозернистой структуре. Известно, что концентрация дефектов кристаллической решетки в приграничной зоне зерна выше, чем в центре [129, 130]. В исходной мелкозернистой структуре плотность дефектов в целом выше, чем крупнозернистой [129]. Поэтому в мелком зерне центров зарождения частиц больше, чем в крупном, и при одинаковой концентрации никеля по сечению зерна частицы фазы Ti_3Ni_4 зарождаются и растут примерно в одинаковых условиях – в условиях конкурирующего роста [131].

В крупнозернистой гомогенизированной структуре в условиях более низкой общей плотности дефектов и явном различии (по сравнению с мелкозернистой структурой) в концентрации дефектов в приграничной зоны и центре зерна центров зарождения частиц меньше, а в условиях повышенной концентрации никеля при в приграничных зонах частицы в процессе их роста при таком же времени старения достигают значительно больших размеров. Влиянием этих же факторов обуславливает различие в размере и характере распределения частиц в приграничной зоне и центре крупнозернистой структуры.

Выделение более дисперсных частиц в приграничных зонах может быть также следствием таких факторов как уменьшение концентрации вакансий вследствие их стока в границы зерен в процессе отжига [130, 132], что влечет за собой замедление диффузионных процессов, отвечающих за рост частиц. Известно [132], что частота перескоков вакансий значительно больше, чем атомов, диффундирующих по вакансиям. Поэтому можно предположить, что уменьшение концентрации вакансий происходит с большей скоростью, чем рост частиц.

Известно также, что зарождение частиц фазы Ti_3Ni_4 энергетически более выгодно в зонах с дисторсией кристаллической решетки В2-аустенита [123], что также обуславливает более высокую плотность центров зарождения частиц в мелкозернистой структуре чем в крупнозернистой с более низкой дефектностью.

Формирующаяся при старении микроструктура оказывает выраженное влияние на кинетику и стадийность мартенситных превращений. Калориметрические кривые сплава Ti-50.7 ат. %Ni в разных структурных состояниях, приведены на рисунке 1.36.

После рекристаллизационного отжига в исследуемом сплаве с размером зерна 3–5 мкм (600°C, 1 ч) при охлаждении регистрируются два накладывающихся пика: первый (–28°C) соответствует В2→R-превращению, второй, более выраженный R→В19'-превращению (рис. 1.36 а, табл. 1.19). При нагреве регистрируется один пик, соответствующий обратному мартенситному превращению В19'→В2 (или непрерывному В19'→R→В2).

При увеличении размера зерна до 9–11 мкм (700°C, 20 мин) пики мартенситных превращений В2→В19' и R→В19' практически сливаются (температура R→В19'-превращения не изменяется по сравнению с предыдущим случаем). При нагреве регистрируется один узкий пик обратного мартенситного превращения В19' → В2 (–4°C, рис. 1.36 б). В структуре с зерном 13–15 мкм (800°C, 1 ч) при охлаждении определяется один пик В2→В19'-превращения, а при нагреве – один узкий обратного превращения В19'→В2 (рис. 1.36 в).

Закономерности мартенситных превращений, наблюдаемые в материале с гомогенизированной рекристаллизованной структурой, в целом отвечают известным закономерностям влияния дефектности структуры на кинетику термоупругих мартенситных превращений. Уменьшение концентрации дефектов структуры при повышении температуры рекристаллизационного отжига способствует “вырождению” В2→R-превращения, переходу к одностадийному мартенситному превращению, сужению интервалов превращений вследствие повышения структурной однородности аустенита и их смещению в область более высоких температур (см. рис. 1.36 а – в).

Таблица 1.18 – Характеристические температуры прямых и обратных мартенситных превращений сплава Ti–50.7 ат.% Ni после холодной деформации $\epsilon = 0.6$, рекристаллизационного отжига и дополнительного старения (в скобках даны порядковые номера одноименных превращений); PO рекристаллизационный отжиг

Т-ра PO, °C	Охлаждение, °C									Нагрев, °C					
	B2 → R			R→B19'			B2→B19' (B2→R→B19')			B19'→ B2 (B19'→ R→ B2)			R → B2		
	T _{B2→R}	R _H ^A	R _K ^A	T _{R→B19'}	M _H ^R	M _K ^R	T _{B2→B19'} T _{B2→R→B19'}	M _H	M _K	T _{B19'→B2}	A _H	A _K	T _{R→B2}	A _H	A _K
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Исходное состояние после PO															
							B2→B19'								
600	–33	–30	*	–37	*	–42	–	–	–	–9	–15	–5	–	–	–
700	–26	–25	*	–29	*	–34				–4	–11	–1	–	–	–
800	–	–	–	–	–	–	–32	–28	–36	–7	–9	–2	–	–	–
PO + старение 430°C, 1 ч															
							B2→R→B19' (2)								
600	–6	7	–24	–	–	–	–	–	–	–	–	–	20	3	38
700	(1) 39 (2)–7*	(1) 43 (2)–6	(1) 32 (2)–9	–41	–32	–46	–	–	–	(1)–5 (2) 41	(1)–15 (2) 39	(1) 4 (2) 43	41	39	43
800	(1) 40 (2)–7	(1) 50 (2)–4	(1) 35 (2) 15	–45	–34	–53	–	–	–	(2)–8 (1) 42	(2)–18 (1) 40	(2)–4 (1) 43	–	–	–
PO + старение 430°C, 10 ч															
600	(1) 43 (2) 21	(1) 47 (2) 24	(1) 39 (2)□10	–	–	–	21	*	–10	58	*	63	(2) 30 (1) 58	20*	63*
							B2→R→B19'(2)			B19'→ B2					
700	40	50	37	–6	7	–	–13	–	–18	(1) –10 (2) 42	(1) –15 (2) 40	(1) –5 (2) 45	42	40	45
800	43	50	38	(1) 16	(1) 21	(1) 5	(2) 5 (3)–13	(2) 13 (3) *	(2)–6 (3)–34	(1) 55 (2) 51 (3) 45	(1) * (2) 43 (3) 20	(1) 58 (2) 55 (3) *	–	–	–

Примечания к таблице 1.18:

PO–рекристаллизационный отжиг; * □ значения достоверно не определяются

$T_{B2 \rightarrow R}$ – пиковая температура $B2 \rightarrow R$ –превращения при охлаждении; $T_{B19' \rightarrow R \rightarrow B2}$ – пиковая температура $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$ при нагреве;

R_H^A ; R_K^A температур начала и окончания $B2 \rightarrow R$ –превращения при охлаждении; A_H ; A_K – температура начала и окончания $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$ –превращения при нагреве;

$T_{R \rightarrow B19'}$ – пиковая температура $R \rightarrow B19'$ –превращения при охлаждении; $T_{B19' \rightarrow R}$ – пиковая температура $B19' \rightarrow R$ –превращения при нагреве;

M_H^R ; M_K^R температуры начала и окончания $R \rightarrow B19'$ –превращения при охлаждении; $T_{R \rightarrow B2}$ – пиковая температура $R \rightarrow B2$ –превращения при нагреве

Авторы акцентируют внимание на том, что температурой мартенситных превращений управляют два конкурирующих процесса: внутренние напряжения и изменение концентрации никеля в матрице, обусловленное образованием частиц фазы Ti_3Ni_4 . Наблюдения показывают, что первое мартенситное превращение $R \rightarrow B19'(M1)$ во всех трех сплавах протекает в зонах с наивысшей плотностью частиц диаметром около 300 нм; авторы полагают, что оба фактора в этих зонах сбалансированы. Второе мартенситное превращение $R \rightarrow B19'(M2)$ начинается при более низких температурах в зонах с более мелкими частицами диаметром менее 100 нм. Авторы полагают, что первые два мартенситных превращения контролируются внутренними напряжениями вокруг частиц. Это предположение подтверждается данными [15, 75, 76, 96], о подавлении мартенситного превращения в зонах зерна с более дисперсными частицами. Третье мартенситное превращение $B2 \rightarrow B19'(M3)$ появляется в зонах с частицами диаметром >500 нм и меньшей плотностью их распределения.

Результаты статистического анализа (см. табл. 1.17 и рис. 1.34) позволяют представить схему зерна разного размера с микроструктурой, сформированной в процессе изотермического старения (рис. 1.37), а использование цитируемых выше данных ассоциировать наблюдаемые мартенситные превращения с разными зонами зерна.

В мелкозернистой структуре с размером зерна 3–5 мкм (600°C, 1 ч) после старения при 430°C в течение 1 ч регистрируется одно превращение $B2 \rightarrow R$ (см. рис. 1.36 г) при температуре минус 6°C, а после выдержки 10 ч – два последовательных превращения $B2 \rightarrow R(1)$ при температуре 43°C и $B2 \rightarrow R(2)$ при 21°C (см. рис. 1.36 ж). В работах [75–77] этот феномен определен как аномальное двухстадийное R–превращение ($B2 \rightarrow R$), и относительно высокая их температура не оставляет в этом сомнений. Наблюдаемую закономерность авторы связывают с выделением наноразмерных частиц фазы Ti_3Ni_4 с высокой плотностью распределения, причем первое $B2 \rightarrow R$ превращение протекает в

приграничных зонах зерна с наиболее дисперсными частицами фазы Ti_3Ni_4 с максимальной высокой плотностью распределения, а второе начинается при более низких температурах в остальном объеме зерна, где частицы несколько крупнее, и частота их распределения меньше. Размытое $B2 \rightarrow R$ -превращение, наблюдаемое в сплаве с мелкозернистой структурой (см. рис. 1.36 г) объясняется, по-видимому, незначительной разницей в размере и линейной частоте распределения частиц (6–8 ч/мкм) в приграничных и центральных зонах зерна и может трактоваться как сливающееся аномальное двухстадийное R -превращение. Подтверждением этому служит появление двух четко обособленных пиков $B2 \rightarrow R$ -превращений при увеличении степени гетерогенности микроструктуры в результате большей продолжительности выдержки до 10 ч. В соответствии с данными работ [75–77] $R \rightarrow B19'$ -превращение в структуре с размером зерна 5–22 мкм развивается при температурах ниже минус 100°C. В условиях нашего эксперимента возможность охлаждения при использовании метода ДСК была ограничена температурой минус 100°C.

Тем не менее, $R(2) \rightarrow B19'$ -превращение определяется в мелкозернистой структуре после выдержки 10 ч; оно протекает в центральной зоне зерна (где диаметр частиц фазы Ti_3Ni_4 достигает 120 нм при частоте распределения 5 ч/мкм, см. табл. 1.17), не обособлено и сливается с $B2 \rightarrow R(2)$ -превращением. Наличие обоих превращений $B2 \rightarrow R(2)$ и $R(2) \rightarrow B19'$ подтверждается присутствием пика обратного превращения $R(2) \rightarrow B2$ (при той же температуре, что и прямого превращения $B2 \rightarrow R(2)$ и смещением пика, соответствующего превращению $R(2) \rightarrow B19'$ на 37°C в область более высоких температур при нагреве, где оно сливается с пиком обратного превращения $R(1) \rightarrow B2$.

Рост размера зерна до 9–11 мкм и связанное с ним усиление гетерогенности микроструктуры старения приводит к обособлению $B2 \rightarrow R(1)$ -превращения (рис. 1.36 д) по сравнению с мелкозернистой структурой (см. рис. 1.36 г), которое протекает в приграничных зонах зерна с диаметром частиц 60 нм и частотой распределения 6 ч/мкм. За ним следует непрерывное $B2 \rightarrow R(2) \rightarrow B19'(2)$ -превращение при минус 6°C в центральной зоне зерна, с диаметром частиц 70 нм и частотой распределения 5 ч/мкм. Мартенситное превращение $R(1) \rightarrow B19'(1)$ в приграничных зонах зерна протекает при температуре минус 41°C (см. рис. 1.36 д). При нагреве регистрируются два мартенситных превращения $B19'(1) \rightarrow R(1)$ при минус 5°C и $B19'(2) \rightarrow B2$ при 41°C, которое сливается с превращением $R(1) \rightarrow B2$. В структуре с зерном 13–15 мкм описанная последовательность превращений сохраняется, а и их характеристические температуры несколько понижаются (рис. 1.30 е).

Увеличение времени старения до 10 ч структуры с размером зерна 9–11 мкм (рис. 1.36 з) приводит к заострению слабо выраженного (после старения в течение 1 ч) пика $B2 \rightarrow R(1)$ –превращения (см. рис. 1.36 д), а также смещению двух последующих превращений $B2 \rightarrow R(2) \rightarrow B19'(2)$ и $R(1) \rightarrow B19'(1)$ в область более высоких температур и их слиянию. Мартенсит $B19'$ образуется сначала в центральной зоне зерна, а затем в приграничных. При нагреве регистрируются два сливающихся пика превращений $B19'(2) \rightarrow B2$ и $B19'(1) \rightarrow B2$ (см. рис. 1.36 з) при 42–45°C.

Дальнейший рост зерна до 13–15 мкм и времени выдержки при старении до 10 ч сопровождается размножением мартенситных превращений: первое $B2 \rightarrow R(1)$ – регистрируется при 43°C, за ним следуют $B2 \rightarrow R(2) \rightarrow B19'(2)$ при 16°C, затем $R \rightarrow B19'(1)$ при 5°C и $B2 \rightarrow B19'(3)$ при минус –13°C, см. рис. 1.36 и); при этом их пики обособлены, но основания сливаются. Превращение $B2 \rightarrow B19'(3)$ протекает в центральной зоне зерна при самой низкой температуре. Траектория третьего мартенситного превращения без промежуточного R –превращения обоснована в более ранней публикации В.И. Зельдовича [95] с соавторами; его появление связано с обеднением твердого раствора матрицы никелем и потерей когерентности частиц фазы Ti_3Ni_4 с матрицей. При нагреве регистрируются пики трех превращений $B19' \rightarrow B2$ при 45°C, 51°C и 55°C.

Во всех случаях обратные мартенситные превращения при нагреве могут идти как по схеме $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$, так и по схеме $B2 \rightarrow B19'$.

На рисунке 1.37 представлена схема распределения частиц в зерне, полученного в условиях рекристаллизационного отжига в диапазоне температур 600–800°C.

Анализ полученных результатов позволяет заключить, что размер рекристаллизованного зерна $B2$ –аустенита и время выдержки при старении оказывают выраженное влияние на стадийность мартенситных превращений, при этом особенности их эволюции различны в структуре с разным размером зерна и определяются размером, характером распределения и степенью гетерогенности распределения частиц фазы Ti_3Ni_4 . Выявленные закономерности позволяют определить условия изменения стадийности мартенситных превращений, связанные с эволюцией структуры и увеличением продолжительности старения (см. рис. 1.36). Можно утверждать, что в исследованном диапазоне размера зерна длительность отжига практически не влияет на температуру $B2 \rightarrow R$ превращения, пик которого остается в пределах 39–43 °C (исключение составляет случай, когда в структуре с мелким зерном 3–5 мкм определяется только второе $B2 \rightarrow R$ превращение при более низкой температуре).

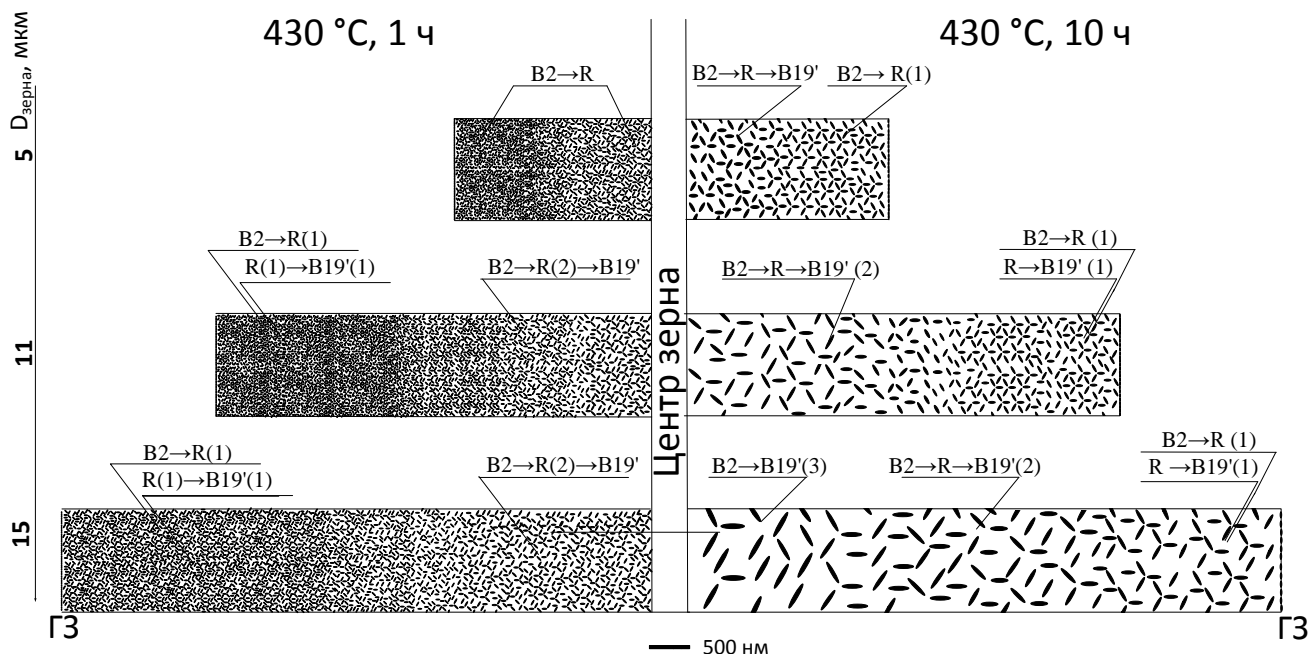


Рисунок 1.37 – Схематическое изображение микроструктуры, формирующейся в результате старения в рекристаллизованной структуре с разным размером зерна B2-аустенита; предложена привязка прямых мартенситных превращений к разным зонам зерна. Масштаб учитывает реальное соотношение размеров зерна, частиц фазы Ti_3Ni_4 и линейной частоты их распределения

Схема, приведенная на рисунке 1.37, позволяет объяснить существующие трудности, связанные с интерпретацией пиков мартенситных превращений. Известно, что размер зерна в структуре металла подчиняется закону распределения Гаусса, в соответствии с которым в структуре присутствуют зерна всех размеров в диапазоне этого распределения. Логично предположить, что наблюдаемое размытие и наложение пиков превращений на калориметрических кривых связано с тем, что зернам разного размера (в пределах одного структурного состояния) присущи разные мартенситные превращения, количество которых тем больше, чем больше размер зерна и время выдержки при старении, а, следовательно, чем в большей степени выражена гетерогенность микроструктуры фазы Ti_3Ni_4 , формирующейся при старении. Поэтому интерпретация пиков мартенситных превращений в каждом конкретном случае остается «авторской», а для наиболее надежной трактовки необходимо проводить исследования «*in situ*».

Результаты, приведенные в разделе 1.3, получены в рамках совместных исследований, опубликованных в [133].

Заключение по Главе 1

В Главе 1 представлены результаты систематических экспериментальных исследований влияния исходного структурного состояния сплавов Ti–50.7 ат. %Ni и Ti–50.2 ат. %Ni на микроструктуру, формирующуюся в процессе изотермического отжига, и стадийность мартенситных превращений.

Установлено, что исходная структура никелида титана с содержанием никеля 50.7 ат. %, сформировавшаяся в результате горячей поперечно-винтовой прокатки, холодной прокатки (с накопленной степенью деформации $\epsilon = 0.6$) и интенсивной пластической деформации прокаткой ($\epsilon = 1.55$), оказывает выраженное влияние на размер, морфологию и характер распределения частиц фазы Ti_3Ni_4 , формирующейся при старении. Выявлено влияние размера рекристаллизованного зерна сплава Ti–50.7 ат. %Ni на морфологию, размер и характер распределения частиц фазы Ti_3Ni_4 .

Представлены результаты исследования стадийности мартенситных превращений сплавов с содержанием никеля 50.7 ат. % и 50.2 ат. % в условиях изотермического и неизотермического отжига в широком диапазоне структурных состояний. Определена оптимальная температура старения, обеспечивающая наибольшую интенсивность и глубину старения.

Определены структурные предпосылки (критические размеры рекристаллизованного зерна сплава Ti–50.7 ат. %Ni и параметры микроструктуры, формирующейся при выделении фазы Ti_3Ni_4), вызывающие переход от одностадийного $B2 \rightarrow R$ -превращения к двухстадийному превращению $B2 \rightarrow R$ и $R \rightarrow B19'$ и последующего поэтапного размножения мартенситных превращений при увеличении размера зерна и времени старения.

Полученные результаты позволяют заключить следующее:

1. Сформированная в результате горячей поперечно-винтовой прокатки структура в целом микроскопически неоднородна и состоит из рекристаллизованных зерен и субзерен полигонизованной субструктуры, границы которых декорированы наноразмерными частицами фазы Ti_3Ni_4 , выделившимися в процессе охлаждения на воздухе после деформации.

2. Исходная гетерогенность микроструктуры, сформированной в процессе горячей деформации, усиливается в результате старения; распределение и размер частиц фазы Ti_3Ni_4 различаются по границам зерен, приграничным зонам, субграницам субзерен и в теле зерна.

3. Установлено, что обратное мартенситное превращение в сплаве Ti–50.7% Ni, подвергнутого горячей деформации и последеформационному отжигу в диапазоне температур 400–450°C, протекает через промежуточную R–фазу по непрерывной схеме $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$, либо в два этапа по схеме $B19' \rightarrow R$ и $R \rightarrow B2$. Отжиг при 430°C обеспечивает более выраженное повышение температуры A_k и снижение температуры M_n , чем отжиг при 400°C и 450°C.

4. Определены оптимальные режимы последеформационного отжига, обеспечивающие максимальную интенсивность и глубину протекания процессов старения: $430 \pm 10^\circ\text{C}$, 3–10 ч.

5. При изотермическом отжиге сплава Ti–50.7 ат. %Ni с исходной дислокационной и частично аморфизированной структурой, сформировавшейся в результате холодной деформации ($\epsilon=0.6$), а также аморфно–нанокристаллической структурой аустенита, сформировавшейся в результате интенсивной пластической деформации ($\epsilon=1.55$), при одновременном протекании процессов старения и разупрочнения выделяются высокодисперсные частицы фазы Ti_3Ni_4 , присутствие которой определяется только электронографически и рентгенографически, причем рентгенографически она обнаружена впервые.

6. При одинаковой температуре и времени старения в сплаве Ti–50.7 ат. %Ni с исходной дислокационной и частично аморфизированной структурой, сформировавшейся в результате холодной деформации ($\epsilon = 0.6$) наблюдается заметное запаздывание реализации мартенситного превращения $R \rightarrow B19'$ по сравнению со сплавом, имеющим исходную аморфно–нанокристаллическую структурой ($\epsilon = 1.55$). Причина этого заключается в торможении роста субзерен полигонизованной субструктуры из-за декорирования их выделениями фазы Ti_3Ni_4 .

7. В сплаве Ti–50.2 ат. %Ni с рекристаллизованной структурой с размером зерна ~ 10 мкм в процессе отжига при температуре 430°C в течение 10 ч частицы фазы Ti_3Ni_4 не выделяются, и их наличие электронографически не определяется. При этом старение при данной температуре в течение 1–10 ч сплава с рекристаллизованной структурой оказывает влияние на характеристические температуры мартенситных превращений, что свидетельствует о стабилизации R–фазы за счет накопления искажений в структуре твердого раствора на зонной стадии и позволяет отнести сплав Ti–50.2 ат. % Ni к разряду слабостареющих.

8. Впервые установлено влияние размера рекристаллизованного зерна B2–аустенита на морфологию, размеры и характер распределения частиц фазы Ti_3Ni_4 . Рост

зерна сопровождается увеличением диаметра частиц во всех зонах зерна но в разных пропорциях, при увеличении размера зерна форма частиц изменяется, переходя от эллиптической к линзовидной.

9. Установлено и объяснено различие в распределении Ni и Ti в структуре с разным размером зерна. При размере зерна 3 мкм распределение элементов по сечению зерна равномерное; в более крупном зерне 9 мкм сегрегация Ni в приграничной зоне становится выраженной и достигает 54%, а содержание Ti уменьшается до 46%. На расстоянии около 1 мкм от границы и далее по всему сечению зерна их соотношение приближается к стехиометрическому.

10. Определены структурные предпосылки (критические размеры рекристаллизованного зерна и параметры микроструктуры), определяющие переход от одностадийного $B2 \rightarrow R$ –превращения к двухстадийному превращению $B2 \rightarrow R$ и $R \rightarrow B19'$, и дальнейшего поэтапного размножения мартенситных превращений. Предложена схема, поясняющая привязку разных типов мартенситных превращений к определенным зонам зерна.

11. В рекристаллизованной структуре с высокой степенью гетерогенности распределения частиц фазы Ti_3Ni_4 , выделяющейся в процессе последующего старения, присутствуют все типы мартенситных превращений, присущих стареющим сплавам Ti–Ni. При охлаждении и нагреве они развиваются через промежуточную R–фазу. Прямое $B2 \rightarrow B19'$ –превращение реализуется в крупнозернистой рекристаллизованной структуре с самым крупным зерном и максимальной гетерогенностью в результате старения при 430°C в течение 10 ч и связано с нарушением когерентной связи при образовании большого количества крупных частиц (~350 нм) и обеднением B2–аустенита никелем. Реализация той или иной схемы превращений при нагреве и величина наблюдаемого гистерезиса существенно зависят от развития процессов старения и могут изменяться в широких пределах.

12. В случае наблюдаемых многостадийных мартенситных превращений их интерпретация в каждом случае остается «авторской»; для наиболее надежной трактовки необходимо проводить исследования «*in situ*».

ГЛАВА 2. НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ УПРАВЛЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ СПЛАВОВ Ti–Ni ДЛЯ ДОСТИЖЕНИЯ ПРЕДЕЛЬНО ВЫСОКИХ ЭФФЕКТОВ ПАМЯТИ ФОРМЫ ДОСТИЖЕНИЯ АНОМАЛЬНО ВЫСОКИХ И ПРЕДЕЛЬНО ВОЗМОЖНЫХ ЭФФЕКТОВ ПАМЯТИ ФОРМЫ

2.1. Влияние исходного фазового состояния при наведении эффектов памяти формы на функциональные свойства сплава Ti–50.7 ат. %Ni

Для наведения эффектов памяти формы необходима по крайней мере однократная деформация, которую традиционно осуществляют при комнатной температуре [40, 50, 51, 54, 57, 59] либо в жидком азоте [46, 60, 78] без привязки к фазовому состоянию сплава. Между тем предварительно проведенные исследования позволили установить, что исходное фазовое состояние оказывает выраженное влияние на функциональный отклик никелида титана [134–137].

Для выявления закономерностей влияния исходного фазового состояния на функциональные свойства целесообразно проведение систематических исследований влияния исходного фазового состояния по специально разработанным схемам, охватывающим все фазовые состояния и их комбинации, присущие выбранным сплавам.

Исследование влияния исходного фазового состояния на функциональные свойства проводили на сплаве Ti–50.7 ат. %Ni, полученном вакуумно-индукционной плавкой (печь ОППФ – 3М, загрузка шихты 30 кг) в ООО «Промышленный центр МАТЭКС». Проволоку диаметром 0.3 мм получали холодным волочением с накопленной деформацией $\varepsilon = 44\%$ (истинной логарифмической деформацией $e = 0.6$). Технология получения проволоки схематически представлена на рисунке 1.12 в разделе 1.2. Химический состав сплава приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав сплава Ti–50.7 ат.%Ni

Элемент	Ni	Ti	O	C	H	N
Масс. доля, %	55.60	остальное	0.043	0.041	0.001	0.003

Полученную проволоку подвергали последеформационному отжигу (ПДО) при температуре 430°C, 10 ч для получения смешанной наноструктуры B2–аустенита, состоящей из наноразмерных зерен полигонизованной (наносубзеренной) субструктуры и

зерен нанозеренной структуры со средним размером структурных элементов 90 нм (подробное описание микроструктуры приведено в разделе 1.2.1; снимки ПЭМ – на рис. 1.15 в).

Этот режим термообработки был выбран по результатам исследований, приведенным в разделе 1.2, поскольку в соответствии с полученными данными увеличение времени выдержки при старении до 10 ч сопровождается появлением мартенситного превращения $R \rightarrow B19'$ (отсутствовавшего при менее продолжительных выдержках 1 ч и 3 ч), а также позволяет реализовать максимально высокую температуру формовосстановления 37°C в условиях проводимого эксперимента.

В качестве контрольной обработки был выбран традиционный для исследуемого сплава рекристаллизационный отжиг при 700°C (20 мин) с последующим старением при 430°C , 10 ч. В результате такой обработки формируется структура B2–аустенита с рекристаллизованным зерном 11 мкм и частицами фазы Ti_3Ni_4 с характерным гетерогенным распределением в объеме зерна (описание микроструктуры и снимки ПЭМ приведены в разделе 1.3).

Для наведения ЭПФ и ОЭПФ применяли схему изгиба с использованием специально изготовленных петельных образцов (рис. 2.1). Проволоку с накопленной деформацией $\epsilon = 0.6$ зачищали от окалины и графитовой смазки, протирали спиртом и разрезали на заготовки 50 мм. Сформированные в специальном шаблоне образцы (рис. 2.1 а) подвергали термообработке по выбранным режимам в муфельной печи с последующей закалкой в воде. Готовые образцы представлены на рисунке 2.1 б.

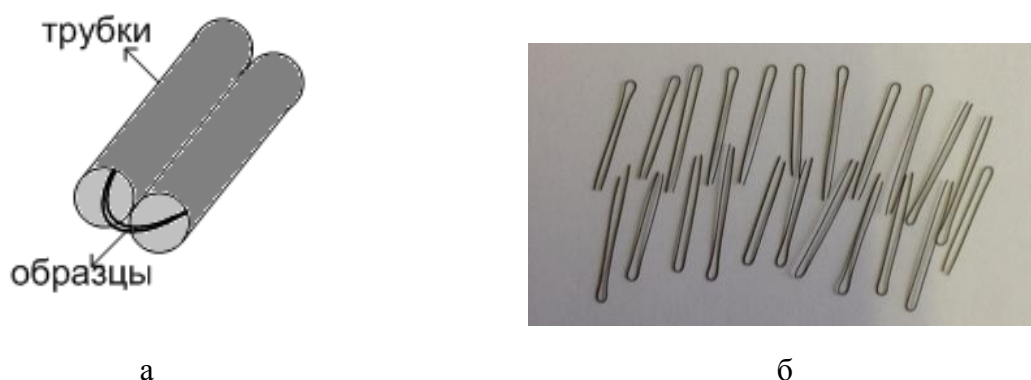


Рисунок 2.1 – Изготовление образцов для испытаний на изгиб:
а) формирование образцов в шаблоне перед термообработкой; б) готовые образцы

Для наведения ЭПФ готовые образцы деформировали на цилиндрических оправках разного диаметра, снабженных фиксатором (рис. 2.2 а, б). Диаметр дуги, образуемой

образцом на разных стадиях эксперимента, измеряли с помощью ламинированного шаблона с набором дуг разного диаметра (рис. 2.2 в). Шаблон помещали на дно (или под дно) ёмкости и совмещали рабочую (деформируемую) часть образца с дугой шаблона.

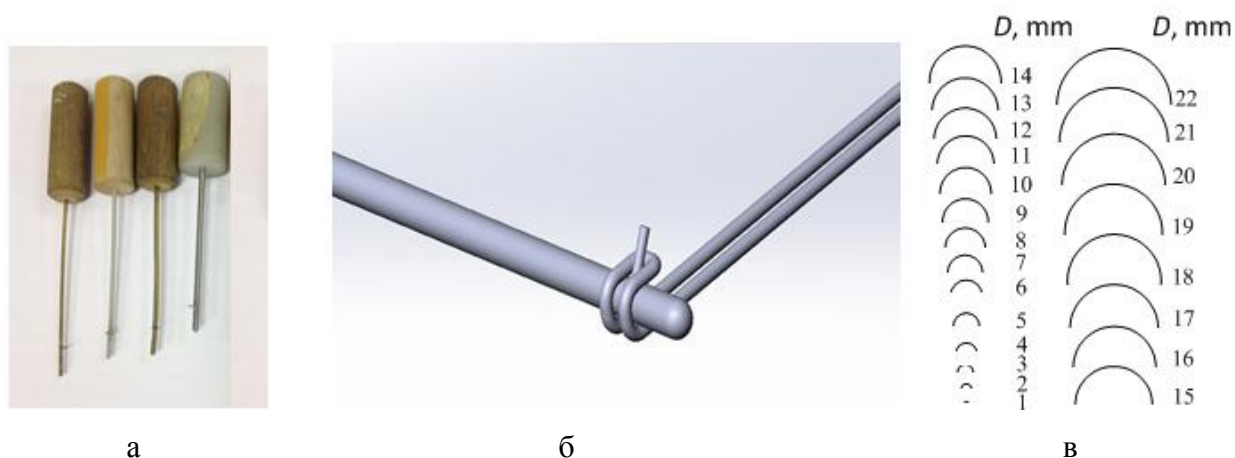


Рисунок 2.2 – К методике проведения испытаний на изгиб: а) оправки; б) деформирование образца на оправке; в) шаблоны дуг для измерения степени деформации образцов; около каждой дуги нанесены значения соответствующего диаметра окружности в миллиметрах

На рисунке 2.3 приведена схема изгиба с определяемыми функциональными характеристиками и типичная кривая формоизменения.

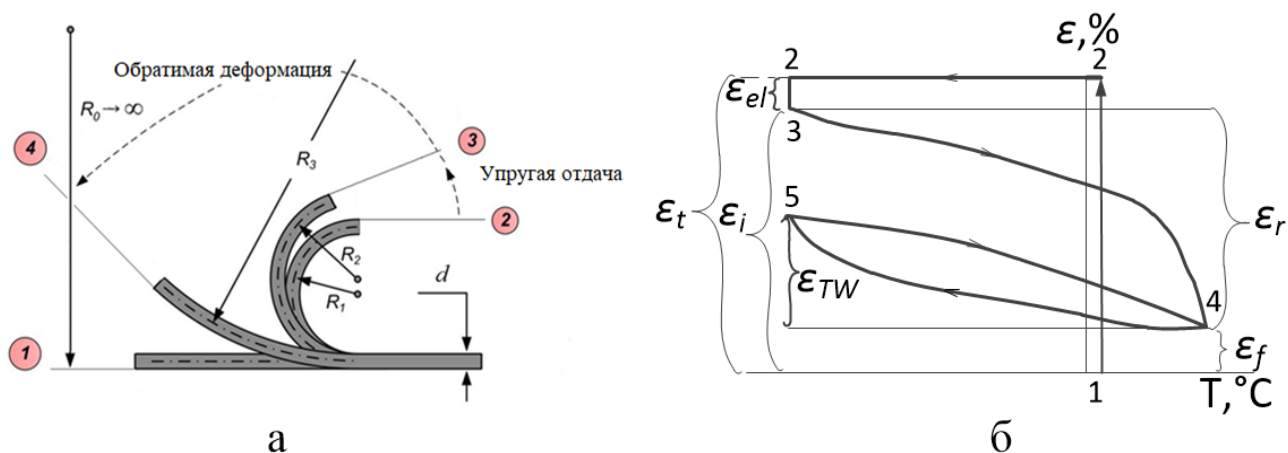


Рисунок 2.3 – К определению деформации при восстановлении формы: а – схема деформации изгибом ($R_1 = D_{\text{опр}}/2$ по формуле (8) $R_2 = D_{\text{дуги}}/2$ по формуле (9) ; ; б – кривая формоизменения; 1 – нагружение; 2 – охлаждение под нагрузкой; 3 – упругая отдача; 4 – реализация ЭПФ при нагреве; 5 – реализация ОЭПФ при охлаждении.

Величину наводимой деформации ε_t (рис. 2.3) определяли по формуле:

$$\varepsilon_t = \frac{d_{\text{пров}}}{D_{\text{опр}} + d_{\text{пров}}}, \quad (2.1)$$

где $d_{пров}$ – диаметр проволоки образца, мм;

$D_{опр}$ – диаметр оправки, используемой для деформации образца, мм

Наведённую и остаточную деформации ε_i и ε_f соответственно (рис. 2.3) определяли по формуле:

$$\varepsilon = \frac{d_{пров}}{D_{дуги} + d_{пров}} \quad (2.2)$$

где $D_{дуги}$ – диаметр дуги, образуемой рабочей частью образца на разных стадиях эксперимента при определённой температуре, мм.

Величину обратимой деформации определяли по формуле:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_i - \varepsilon_f \quad (2.3)$$

Величину упругой отдачи ε_{el} определяли по формуле:

$$\varepsilon_{el} = \varepsilon_i - \varepsilon_i \quad (2.4)$$

Величину ОЭПФ измеряли при минус 196°С и определяли по формуле:

$$\varepsilon_{TW} = \varepsilon_{TW}^* - \varepsilon_f \quad (2.5)$$

где ε_{TW} – обратимая деформация обратимого эффекта, %;

ε_{TW}^* – деформация, определяемая по кривизне дуги при реализации ОЭПФ (без вычета остаточной деформации), %.

Коэффициент эффективности ОЭПФ η определяли по формуле:

$$\eta = \varepsilon_{TW} / \varepsilon_r \times 100\%, \quad (2.6)$$

Степень восстановления формы R определяли по формуле:

$$R = \varepsilon_r / \varepsilon_i \times 100\% \quad (2.7)$$

Для наведения ЭПФ и ОЭПФ изгибом были предложены оригинальные схемы, охватывающие все фазовые состояния и их комбинации, присущие исследуемому сплаву (рис. 2.4). Величину наводимой деформации варьировали в диапазоне 10–18%. Длительность выдержки при температуре деформации и перед разгрузением (если эти температуры различались) во всех случаях составляла 30 сек.

Использование данных схем предполагает последовательность манипуляций, перечисленных ниже:

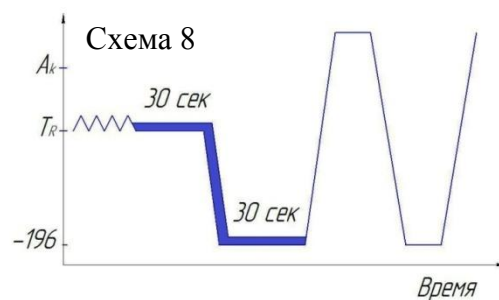
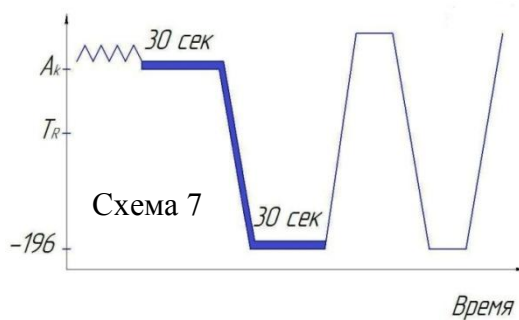
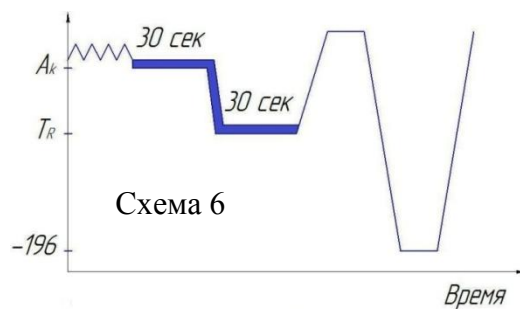
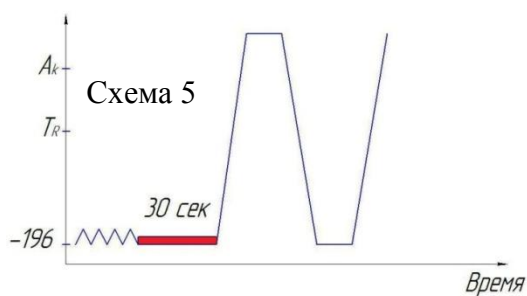
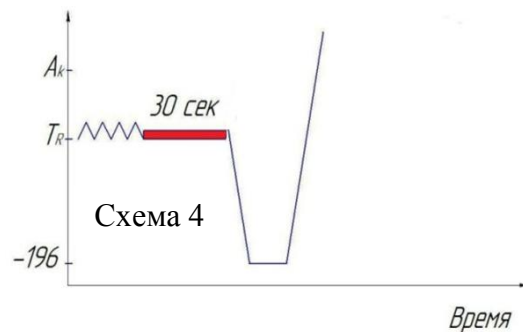
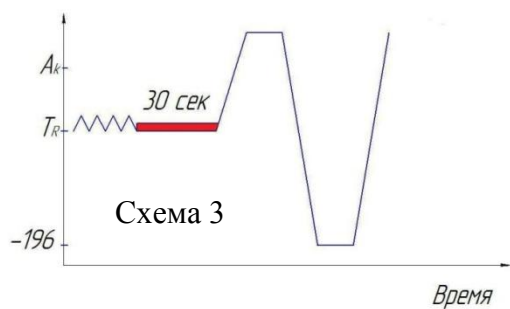
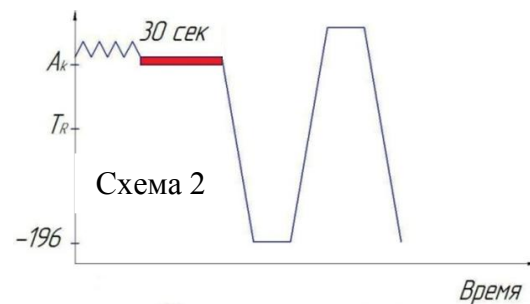
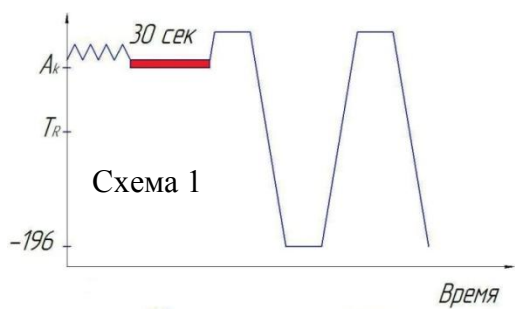


Рисунок 2.4 – Схемы наведения ЭПФ и ОЭПФ: зубчатая линия – процесс деформирования; жирная линия – выдержка под нагрузкой

Схема 1 – деформирование при температуре $A_k + 5^\circ\text{C}$ (область существования метастабильного В2-аустенита) – выдержка под нагрузкой – разгрузка – нагрев.

Схема 2 – деформирование при температуре $A_k + 5^\circ\text{C}$ – выдержка под нагрузкой – разгрузка – охлаждение.

Схема 3 – деформирование при температуре T_R (область существования метастабильного R–мартенсита, температура T_R соответствует пику B2→R превращения) – выдержка под нагрузкой – разгружение – нагрев.

Схема 4 – деформирование при температуре T_R – выдержка под нагрузкой – разгружение – охлаждение.

Схема 5 – деформирование при температуре -196°C (область существования стабильного B19'–мартенсита) – выдержка под нагрузкой – разгружение – нагрев.

Схема 6 – деформирование при температуре $A_k + 5$ – выдержка под нагрузкой – охлаждение под нагрузкой до температуры T_R – выдержка под нагрузкой – разгружение – нагрев.

Схема 7 – деформирование при температуре $A_k + 5^\circ$ – выдержка под нагрузкой – охлаждение под нагрузкой до температуры -196°C – разгружение – нагрев.

Схема 8 – деформирование при температуре T_R – выдержка под нагрузкой – охлаждение под нагрузкой до температуры -196°C – разгружение – нагрев.

Схемы 1–5 определены как изотермические, поскольку деформирование, выдержку образца в нагруженном состоянии и разгружение осуществляли при фиксированной температуре.

Схемы 6–8 определены как неизотермические, поскольку деформирование и первую выдержку образца осуществляли в области существования метастабильного B2–аустенита или R–мартенсита с последующим охлаждением образца в заневоленном состоянии, захватывая последующие стадии фазовых превращений.

Характеристические температуры мартенситных превращений для наведения ЭПФ и ОЭПФ определяли по результатам ДСК (см. рис. 2.5 и таблицу 2.2).

Непосредственно после разгружения образца при этой же температуре измеряли величину наведенной деформации ε_i , затем после первого нагрева измеряли величину остаточной деформации ε_f ; по полученным значениям вычисляли значения упругой отдачи ε_{el} и обратимой деформации ε_r . Затем после охлаждения до температуры -196°C измеряли значение ОЭПФ ε_{TW}^* , включающее величину остаточной деформации и вычисляли величину ε_{TW} . При использовании схем 2 и 4 после первого охлаждения, которое следовало непосредственно за разгружением, измеряли величину $\varepsilon_{TW(ex)}$.

Полученные значения заносили в таблицы и строили зависимости функциональных свойств от величины наводимой деформации. Параметры ε_i , ε_r и ε_{TW} представлены в виде

кривых, величина упругой отдачи ε_{el} обозначена как разница между кривыми ε_t и ε_i , а ε_f – между кривыми ε_i и ε_r соответственно.

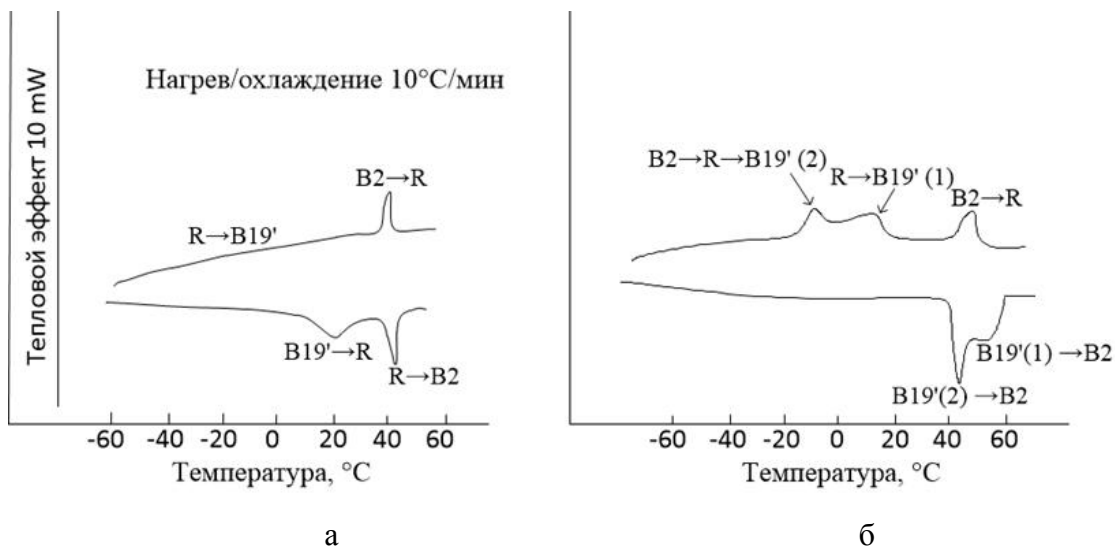


Рисунок 2.5 – Калориметрические кривые сплава Ti–50.7 ат. %N после холодного волочения $\varepsilon = 0.6$ и последеформационного отжига; а) 430°C, 10 ч; б) 700°C, 20 мин + 430°C, 10 ч

Таблица 2.2 – Характеристические температуры прямых мартенситных превращений сплава Ti–50.7 ат. %N после холодной прокатки и последеформационного отжига*

Режим ПДО после холодного волочения	Охлаждение, °C			Нагрев, °C					
	B2 → R			R → B2			B19'(1)→B2		
	$T_{B2 \rightarrow R}$	R_H^A	R_K^A	$T_{R \rightarrow B2}$	A_n	A_k	$T_{B19'(1) \rightarrow B2}$	A_n	A_k
430°C, 10 ч	38	41	35	42	40	45	43	40	45
700°C, 20 мин + 430°C, 10	48	50	40	–	–	–	–13	–	59

Примечания к таблице 2.2:

*приведены только характеристические температуры, необходимые для определения температур наведения ЭПФ

$T_{B2 \rightarrow R}$ – пиковая температура B2→R – превращения;

R_H^A – температура начала B2→R–превращения;

R_K^A – температура окончания B2→R–превращения;

$T_{R \rightarrow B2}$ – пиковая температура R'→B2–превращения;

$T_{B19' \rightarrow B2}$ – пиковая температура B19'→B2–превращения

Наведение ЭПФ и ОЭПФ по схеме 1 (в области существования метастабильного B2–аустенита) осуществляли при температуре 50°C. В диапазоне значений $\varepsilon_t = 12\text{--}16\%$, наведенная деформация ε_i незначительно возрастает с 1.2 до 1.8%, величина упругой отдачи ε_{el} увеличивается с 10.7% до 14.2%, а остаточная деформация ε_f не превышает 0,4 –

0.5%. При увеличении наводимой деформации ε_t до 19% упругая отдача ε_{el} снижается до 6.5%, ε_i увеличивается до 12.3%, что является следствием резкого роста остаточной деформации ε_f до 11.3%. Величина обратимой деформации ε_r во всем исследуемом диапазоне незначительна – не более 1.3%; следует заметить при этом, что значения ОЭПФ ε_{TW} превышают значения ε_r и ε_i в диапазоне ε_t от 12 до 16%, поэтому критерий η превышает 100%, а при $\varepsilon_t = 12.5\%$ достигает 210% при $\varepsilon_t = 16\%$. Критерий R в этом диапазоне изменяется в пределах 65–71% (таблица 2.3, рисунок 2.6 а), а затем снижается до 8% вследствие роста ε_i .

Таблица 2.3 – Функциональные свойства сплава Ti–50,7ат.%Ni со смешанной наноструктурой при наведении ЭПФ по схеме 1 (температура деформирования 50°C)

Параметры наведения ЭПФ			Функциональные свойства, $\varepsilon\%$						
$d_{опр}$, мм	$d_{обр}$, мм	$\varepsilon_t, \%$	ε_i	ε_{el}	ε_r	ε_f	ε_{TW}	η	R
2.0	0.27	11.9	1.2	10.7	0.8	0.4	1.5	197.2	64.9
	0.29	12.5	1.2	11.3	0.7	0.4	1.6	210.5	63.4
1.5	0.28	15.5	1.8	13.7	1.3	0.5	2.2	168.2	71.3
	0.29	16.0	1.8	14.2	1.2	0.5	1.8	145.8	71.1
1.2	0.27	18.4	11.9	6.5	1.0	10.9	1.0	100.0	8.1
	0.28	18.9	12.3	6.6	1.0	11.3	1.0	100.0	8.1

Переход к схеме 2, отличающейся охлаждением после разгрузки вместо нагрева по схеме 1, не привносит изменений в реализуемые функциональных свойств (табл. 2.4, рис. 2.6 б). Следует заметить, что значения ε_{TW} несколько выше значения $\varepsilon_{TW(ex)}$, измеряемых при охлаждении непосредственно после разгрузки.

Таблица 2.4 – Функциональные свойства сплава Ti–50,7 ат.%Ni со смешанной наноструктурой при наведении ЭПФ по схеме 2 (температура деформирования 50°C)

Параметры наведения ЭПФ			Функциональные свойства, $\varepsilon\%$						
$d_{опр}$, мм	$d_{обр}$, мм	$\varepsilon_t, \%$	ε_i	ε_{el}	ε_r	ε_f	ε_{TW}	η	R
2.0	0.29	12.5	1.1	11.3	0.7	0.4	1.9	271.4	63.6
	0.27	11.9	1.1	10.8	0.7	0.4	1.8	257.1	63.6
1.5	0.29	16.0	1.9	14.1	1.3	0.5	2.3	176.9	68.4
	0.29	16.2	1.9	14.3	1.4	0.5	2.3	164.3	73.7
1.2	0.28	18.9	12.3	6.6	1.0	11.3	1.6	160.0	8.1
	0.29	19.2	12.5	6.7	1.0	11.5	1.6	160.0	8.0

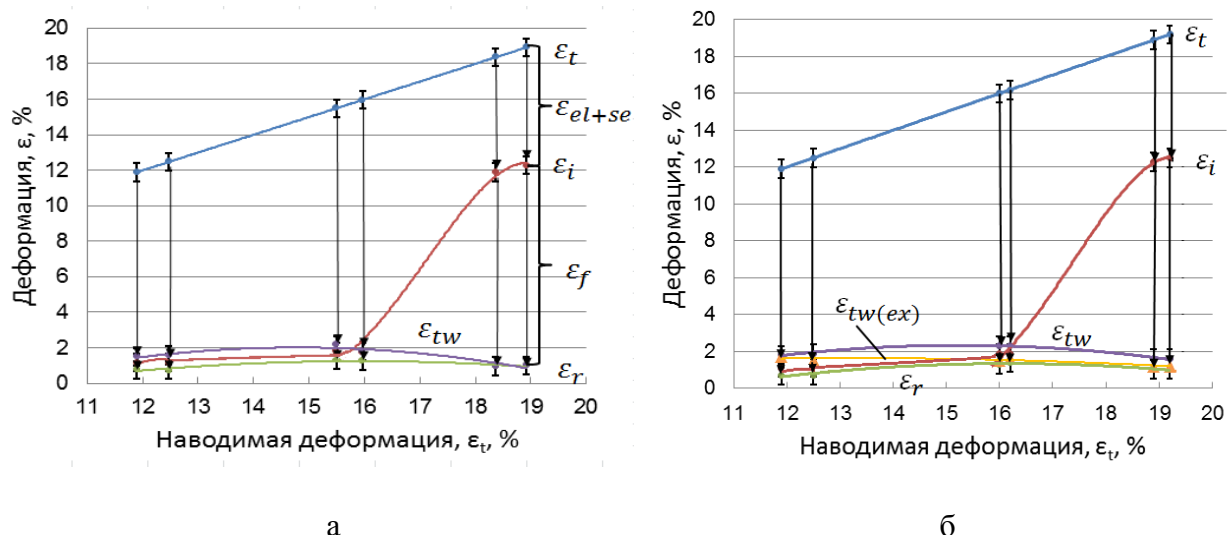


Рисунок 2.6 – Изменение функциональных свойств сплава Ti–50,7 ат.% Ni в зависимости от степени наводимой деформации при наведении в области существования метастабильного B2–аустенита: а) по схеме 1 (с нагревом после разгрузки); б) по схеме 2 (с охлаждением после разгрузки)

При переходе к схеме 3 (деформирование в области существования метастабильного R–мартенсита) и связанному с этим снижению температуры деформирования до 40°C, отмечается некоторое снижение упругой отдачи и росту основных функциональных характеристик: ϵ_r достигает 4.5% в диапазоне значений наводимой деформации 11%–16%, затем снижается до 3%; ϵ_{TW} увеличивается до 3.5%. Характер изменения остаточной деформации остается таким же (в сравнении со схемой 1), но ее значения несколько выше (табл. 2.5, рис. 2.7 а). Критерий η увеличивается с 40 до 100%, критерий R – снижается с 88 до 19%.

Таблица 2.5 – Функциональные свойства сплава Ti–50,7 ат.%Ni со смешанной наноструктурой при наведении ЭПФ по схеме 3 (температура деформирования 38°C)

Параметры наведения ЭПФ			Функциональные свойства, %						
$d_{\text{опр}}$, мм	$d_{\text{обр}}$, мм	ϵ_t , %	ϵ_i	ϵ_{el}	ϵ_r	ϵ_f	ϵ_{TW}	η	R
2	0.27	12.1	4.8	7.3	4.2	0.6	1.7	39.9	88.0
	0.29	12.5	4.5	7.9	4.0	0.6	1.6	39.8	87.5
1.5	0.27	15.7	5.9	9.9	4.5	1.4	3.5	77.4	76.4
	0.29	16.0	6.0	10.0	4.6	1.4	3.5	77.4	76.4
1.2	0.28	18.9	13.5	5.5	2.6	10.9	2.6	100.0	19.4
	0.28	18.9	13.5	5.5	2.6	10.9	2.6	100.0	19.4

При наведении эффектов по схеме 4, предусматривающей охлаждение образца после разгрузки, обратимая деформация ϵ_r , которую измеряли после первого охлаждения, достигает 5.5%, а величина ОЭПФ ϵ_{TW} в целом несколько снижается, что

влечет за собой некоторое снижение критерия η в диапазоне $\varepsilon_t = 16\text{--}19\%$ (табл. 2.6, рис. 2.7 б). Значения ε_{TW} на 1.0–1.3% выше значений $\varepsilon_{TW(ex)}$, измеряемых при охлаждении непосредственно после разгрузки. Критерий R достигает 90% при увеличении ε_t до 16%, затем резко снижается.

Таблица 2.6 – Функциональные свойства сплава Ti–50,7 ат.%Ni со смешанной наноструктурой при наведении ЭПФ по схеме 4 (температура деформирования 38°C)

Параметры наведения ЭПФ			Функциональные свойства, %						
$d_{\text{опр}}$, мм	$d_{\text{обр}}$, мм	ε_t , %	ε_i	ε_{el}	ε_r	ε_f	ε_{TW}	η	R
2.0	0.28	12.3	4.5	7.8	4.0	0.5	2.3	57.5	88.9
	0.28	12.3	4.5	7.8	4.0	0.5	2.3	57.5	88.9
1.5	0.29	16.2	6.8	9.4	5.5	1.2	3	54.5	80.9
	0.29	16.2	6.8	9.4	5.5	1.2	3	54.5	80.9
1.2	0.28	18.9	14.1	4.8	2.9	11.3	1.6	55.2	20.6
	0.285	19.2	13.7	5.5	2.2	11.5	1.0	45.5	16.1

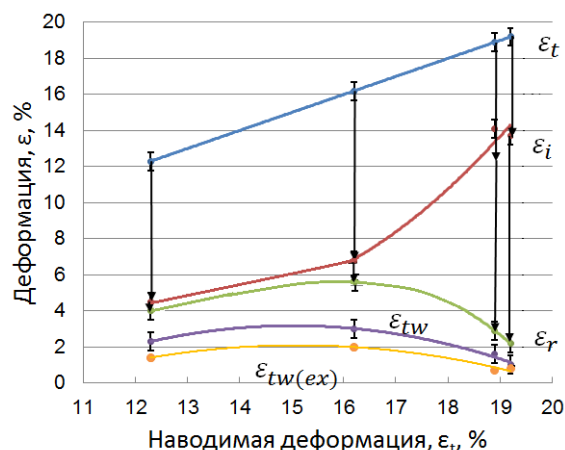
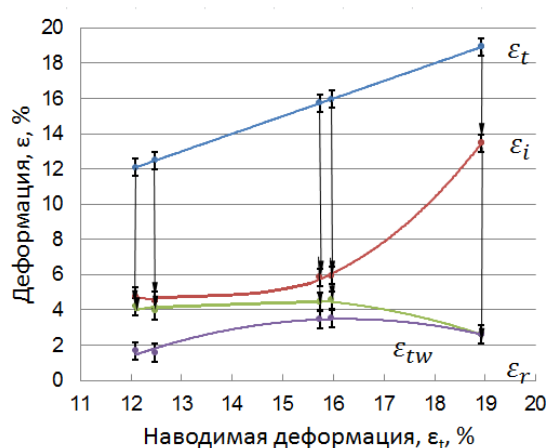


Рисунок 2.7 – Изменение функциональных свойств в зависимости от степени наводимой деформации при наведении в области существования метастабильного R-мартенсита: а) по схеме 3 (с нагревом после разгрузки); б) по схеме 4 (с охлаждением после разгрузки)

Дальнейшее снижение температуры деформирования до -196°C (схема 5) сопровождается изменениями в характере закономерностей изменения функциональных свойств: ε_{el} монотонно увеличивается с 5% до 10% с увеличением наводимой деформации; значения ε_i и ε_r стабилизируются, не превышая 8.2% и 6.5% соответственно. Величина ОЭПФ монотонно растет, достигая 2.6% при $\varepsilon_t = 19\%$; остаточная деформация при этом не более 1.8% (табл. 2.7, рис. 2.8 а). Критерий η не превышает 40% при максимальном значении ε_t , критерий R достигает 95% при $\varepsilon_t = 14\%$.

Таблица 2.7 – Функциональные свойства сплава Ti–50,7 ат.%Ni со смешанной наноструктурой при наведении ЭПФ по схеме 5 (температура деформирования минус 196°С)

Параметры наведения ЭПФ			Функциональные свойства, ε %						
$d_{\text{опр}}$, мм	$d_{\text{обр}}$, мм	ε_t , %	ε_i	ε_{el}	ε_r	ε_f	ε_{TW}	η	R
2	0.27	11.9	7.0	4.9	6.6	0.4	1.4	20.7	94.2
	0.28	12.3	7.4	4.9	7.0	0.4	1.5	22.0	94.3
1.5	0.25	13.8	7.4	6.4	7.0	0.4	1.5	20.6	95.1
	0.25	14.3	7.7	6.6	7.3	0.4	1.5	20.6	95.1
1.2	0.26	17.8	8.0	9.8	6.2	1.8	2.3	37.9	77.1
	0.2	18.9	8.5	10.4	6.7	1.8	2.6	39.2	78.5

Описанные выше результаты были получены при использовании изотермических схем наведения. Температурный режим наведения при использовании схемы 6 (деформирование в состоянии метастабильного B2–аустенита при температуре 50°С с последующим охлаждением до 40°С в нагруженном состоянии, что соответствует состоянию метастабильного R–мартенсита) является комбинацией схем 1 и 3, и полученные закономерности изменения функциональных свойств при наведении по схеме 6 (табл. 2.8, рис. 2.8 б) также сравнимы с описанными выше результатами, полученными при использовании схем 1 и 3. Величина упругой отдачи ε_{el} достигает максимального значения 9% при $\varepsilon_t = 16\%$; значения ε_i , ε_r , и ε_f соответствуют промежуточным средним значениям, реализуемым при использовании схем 1 и 3. При этом величина ε_{TW} не превышает 1.5% (табл. 2.8, рис. 2.8 б). Критерий η находится в диапазоне 22–41%, критерий R монотонно снижается с 93% до 26%.

Таблица 2.8 – Функциональные свойства сплава Ti–50,7 ат.%Ni со смешанной наноструктурой при наведении ЭПФ по схеме 6 (температурный режим наведения: деформирование при 50°С – охлаждение под нагрузкой до 38°С – разгрузка)

Параметры наведения ЭПФ			Функциональные свойства, ε %						
$d_{\text{опр}}$, мм	$d_{\text{обр}}$, мм	ε_t , %	ε_i	ε_{el}	ε_r	ε_f	ε_{TW}	η	R
2	0.26	11.5	5.7	5.8	5.3	0.4	1.2	22.7	93.1
	0.27	11.9	5.7	6.2	5.3	0.4	1.2	22.0	92.8
1.5	0.28	15.7	7.0	8.7	6.1	0.9	1.4	22.2	86.9
	0.29	16.2	7.1	9.1	6.1	1.0	1.4	22.9	86.5
1.2	0.265	18.1	11.7	6.4	3.6	8.1	1.5	41.0	30.6
	0.29	19.5	12.7	6.8	3.3	9.4	1.0	30.8	25.9

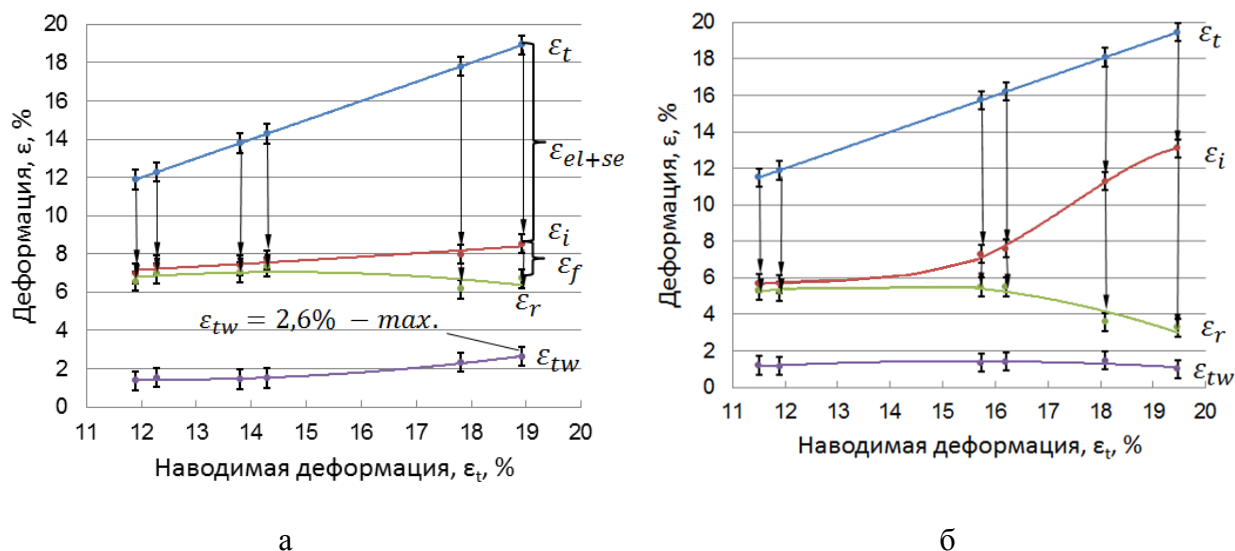


Рисунок 2.8 – Изменение функциональных свойств сплава Ti–50,7 ат. %Ni со смешанной наноструктурой в зависимости от степени наводимой деформации: а – при наведении по схеме 5 в области существования стабильного B19'–мартенсита; б – при наведении по схеме 6 (деформирование в области существования метастабильного B2–аустенита, охлаждение под нагрузкой до температуры T_R – выдержка под нагрузкой – разгрузка – нагрев)

Использование неизотермических схем 7 и 8, предусматривающих охлаждение в нагруженном состоянии до температуры жидкого азота, сопровождается выраженным изменением характера эволюции и ростом максимально достигаемых величин основных функциональных свойств.

Наведение эффектов по схеме 7 (деформирование в состоянии метастабильного B2–аустенита с последующим охлаждением в нагруженном состоянии через B2→R→B19' превращение сопровождается снижением упругой отдачи ϵ_{el} до 3%–3.5% по сравнению с описанными выше результатами во всем исследуемом диапазоне ϵ_i ; при этом величина наведенной деформации ϵ_i монотонно увеличивается с 8% до 15%. Максимальное значение обратимой деформации возрастает до 12% при $\epsilon_t = 15\%$ –16%; ϵ_f приближается к нулю при $\epsilon_t = 15\%$; величина ОЭПФ не превышает 2.5% (табл. 2.9, рис. 2.9 а). Критерий η не превышает 20%, критерий R монотонно снижается с 95% до 36%.

Переход к схеме 8 (деформирование в области существования метастабильной R–фазы с последующим охлаждением под нагрузкой через R→B19'–превращение) сопровождается дальнейшим снижением упругой отдачи ϵ_{el} до 0.5%–0.7% по сравнению с результатами, полученными при использовании прочих схем во всем исследуемом диапазоне ϵ_t . Как следствие, наведенная деформация ϵ_i растет и практически совпадает со значениями ϵ_i ; обратимая деформация ϵ_r растет и достигает максимального значения 14.7% при $\epsilon_t = 15\%$ –17% после чего снижается до 9% при $\epsilon_t = 19\%$. Величина ОЭПФ не

превышает 2.5%; ε_f остается на уровне значений до 0.5% в диапазоне значений $\varepsilon_t = 12\%–16\%$ и затем возрастает до 5% (табл. 2.10, рис. 2.9 б). Критерий η растет с 11 до 24%, критерий R снижается с 96 до 50%.

Таблица 2.9 – Функциональные свойства сплава Ti–50,7 ат.%Ni со смешанной наноструктурой при наведении ЭПФ по схеме 7 (температурный режим наведения: деформирование при 50°C – охлаждение под нагрузкой до минус 196°C – разгрузка)

Параметры наведения ЭПФ			Функциональные свойства, %						
$d_{\text{опр}}, \text{мм}$	$d_{\text{обр}}, \text{мм}$	$\varepsilon_t, \%$	ε_i	ε_{el}	ε_r	ε_f	ε_{TW}	η	R
2	0.25	11.1	7.7	3.4	7.3	0.4	1.3	17.3	95.1
	0.26	11.5	8.0	3.5	7.6	0.4	1.4	18.9	95.1
1.5	0.25	14.3	11.1	3.2	10.6	0.6	1.9	17.9	95.0
	0.29	16.2	12.7	3.5	11.7	1.0	2.2	18.5	92.4
1.2	0.2	17.8	14.8	3.0	5.4	9.4	0.7	13.8	36.2
	0.2	17.8	14.8	3.0	5.4	9.4	0.7	13.8	36.2

Таблица 2.10 – Функциональные свойства сплава Ti–50,7 ат.%Ni со смешанной наноструктурой при наведении ЭПФ по схеме 8 (температурный режим наведения: деформирование при 38°C – охлаждение под нагрузкой до –196°C – разгрузка)

Параметры наведения ЭПФ			Функциональные свойства, %						
$d_{\text{опр}}, \text{мм}$	$d_{\text{обр}}, \text{мм}$	$\varepsilon_t, \%$	ε_i	ε_{el}	ε_r	ε_f	ε_{TW}	η	R
2	0.28	12.3	11.8	0.5	11.3	0.4	1.2	10.6	96.4
	0.28	12.3	11.8	0.5	11.3	0.4	1.3	11.4	96.4
1.5	0.27	15.3	14.6	0.6	14.2	0.4	1.6	11.4	97.2
	0.29	15.7	15.1	0.6	14.7	0.4	1.9	12.7	97.2
1.2	0.28	18.9	18.2	0.7	9.1	9.1	2.2	24.2	50.0
	0.28	18.9	18.2	0.7	9.1	9.1	2.2	24.2	50.0

Эволюцию функциональных свойств исследуемого сплава с рекристаллизованной структурой В2–аустенита в зависимости от величины наводимой деформации позволяют проследить кривые, представленные на рисунках 2.10–2.15.

При использовании схемы наведения 1 увеличиваются значения двух параметров: наведенной деформации ε_i с 6% до 12% и остаточной деформации ε_f с 1.5% до 8.5%. Упругая отдача ε_{el} и обратимая деформация ε_r практически не изменяются – ~7% и 11.5% соответственно, величина ОЭПФ не превышает 2.5% (табл. 2.11, рис. 2.10 а). Критерий η не выходит за пределы диапазона 41–53%, критерий R снижается с 72 до 30%.

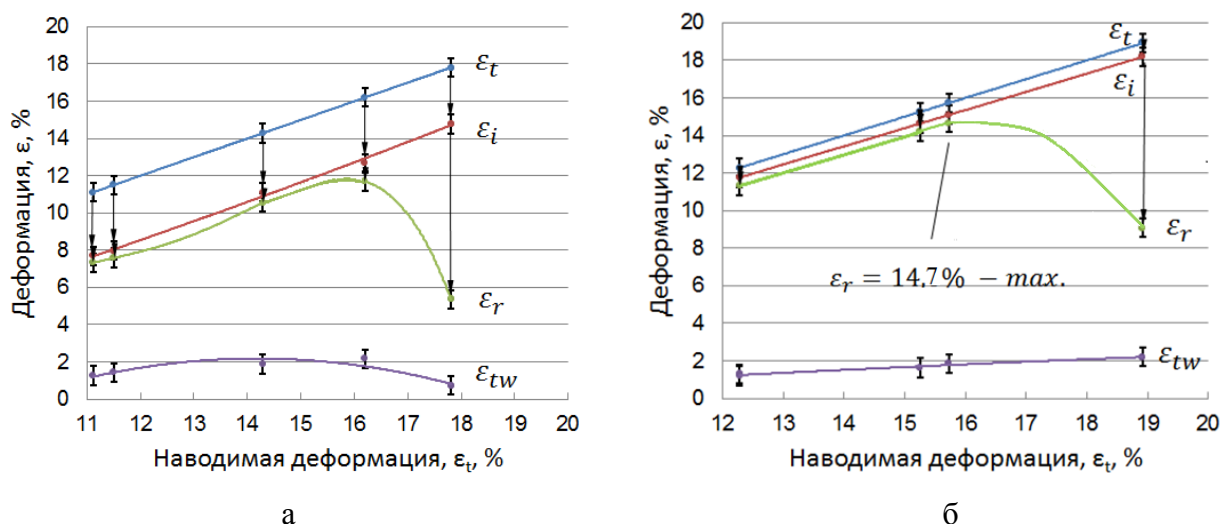


Рисунок 2.9 – Изменение функциональных свойств в зависимости от степени наводимой деформации: а) при наведении по схеме 7 (деформирование с охлаждением через B2→R→B19'–превращение); б) при наведении по схеме 8 (деформирование с охлаждением через R→B19'–превращение)

Таблица 2.11 – Функциональные свойства сплава Ti–50,7ат.%Ni с рекристаллизованной структурой при наведении ЭПФ по схеме 1 (температура деформирования 65°C)

Параметры наведения ЭПФ			Функциональные свойства, ε%						
d _{опр} , мм	d _{обр} , мм	ε _t , %	ε _i	ε _{el}	ε _r	ε _f	ε _{tw}	η	R
2	0.27	11.7	5.6	6.1	4.0	1.5	2.1	52.5	72.4
	0.265	11.9	5.7	6.2	4.1	1.6	2.2	52.5	72.4
1.5	0.26	14.8	8.0	6.8	4.4	3.6	2.5	57.4	55.1
	0.27	15.3	8.3	7.0	4.5	3.7	1.9	42.8	55.0
1.2	0.285	19.2	12.5	6.7	3.8	8.7	1.6	41.0	30.4
	0.285	19.2	12.5	6.7	3.8	8.7	1.6	41.0	30.4

Переход к схеме 2, отличающейся тем, что за разгрузкой следует охлаждение до температуры жидкого азота, не сопровождается видимыми изменениями в характере эволюции и уровне значений измеряемых параметров (табл. 2.12, рис. 2.10 б). Величина обратимой деформации ϵ_{tw} , реализуемая в результате охлаждения после первого нагрева, остается на более высоком уровне по сравнению со значениями $\epsilon_{tw(ex)}$ после охлаждения непосредственно после разгрузки.

При использовании схемы 3, предусматривающей деформирование в области существования метастабильного R-мартенсита, изменение обратимой деформации ϵ_r и ОЭПФ ϵ_{tw} носят экстремальный характер; максимальные значения реализуются при $\epsilon_t = 14.8\%$ и составляют 4.7% и 2.7% соответственно. Аналогичный характер изменения

отмечается и для величины упругой отдачи ε_{el} , максимальное значение которой 7,2 % определяется при $\varepsilon_t = 15.7\%$ (табл. 2.12, рис. 2.10 б).

Величина дополнительной деформации реализуемой при охлаждении непосредственно после разгрузки $\varepsilon_{TW(ex)}$ имеет слабо выраженный экстремальный характер с максимумом 1.8 %.

Таблица 2.11. Функциональные свойства сплава Ti–50,7ат. %Ni с рекристаллизованной структурой при наведении ЭПФ по схеме 2 (температура деформирования 65°C)

Параметры наведения ЭПФ			Функциональные свойства, %						
$d_{опр}$, мм	$d_{обр}$, мм	ε_t , %	ε_i	ε_{el}	ε_r	ε_f	ε_{TW}	η	R
2.0	0.275	12.1	5.8	6.3	4.2	1.6	2.5	59.5	72.4
	0.28	12.3	5.9	6.4	4.2	1.6	2.5	59.5	71.2
1.5	0.28	15.7	8.5	7.2	4.7	3.8	2.7	57.4	55.3
	0.28	15.7	8.5	7.2	4.7	3.8	2.3	48.9	55.3
1.2	0.27	18.4	11.9	6.5	3.6	8.3	1.9	52.8	30.3
	0.28	18.9	12.3	6.6	3.7	8.5	1.9	51.4	30.1

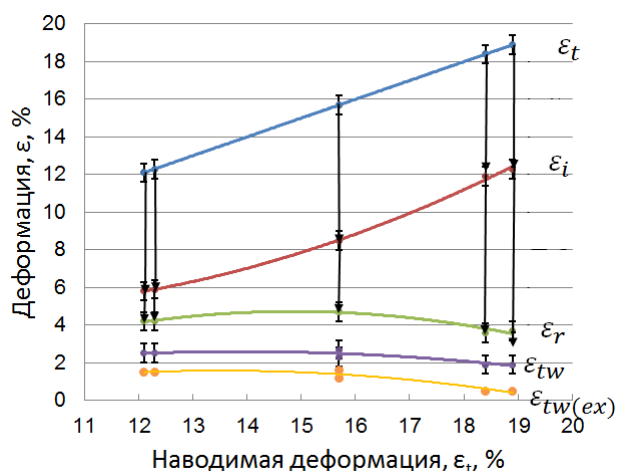
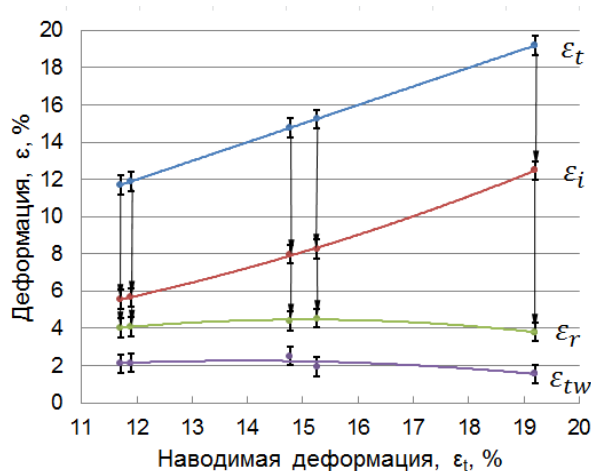


Рисунок 2.10 – Изменение функциональных свойств сплава Ti–50,7ат. %Ni с рекристаллизованной структурой в зависимости от степени наводимой деформации при наведении в области существования метастабильного B2–аустенита: а) по схеме 1 (с нагревом после разгрузки); б) по схеме 2 (с охлаждением после разгрузки)

Таблица 2.12 – Функциональные свойства сплава Ti–50,7ат. %Ni с рекристаллизованной структурой при наведении ЭПФ по схеме 3 (температура деформирования 48°С)

Параметры наведения ЭПФ			Функциональные свойства, ε%						
d _{опр} , мм	d _{обр} , мм	ε _t , %	ε _i	ε _{el}	ε _r	ε _f	ε _{tw}	η	R
2	0.27	11.9	6.3	5.6	5.6	0.7	1.5	26.6	88.8
	0.27	11.9	6.3	5.6	5.7	0.7	1.4	24.1	89.4
1.5	0.25	14.3	7.7	6.6	3.7	4.0	2.3	63.1	48.0
	0.255	14.5	7.8	6.7	4.3	3.5	2.5	57.4	55.1
1.2	0.28	18.9	11.8	7.2	3.7	8.0	3.2	87.2	31.6
	0.285	19.2	11.9	7.2	3.8	8.2	3.3	87.3	31.6

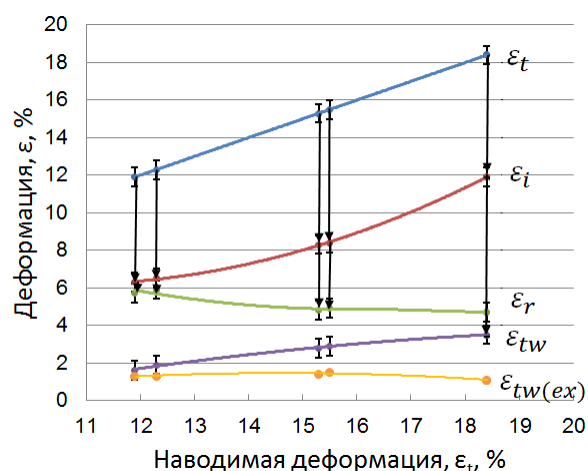
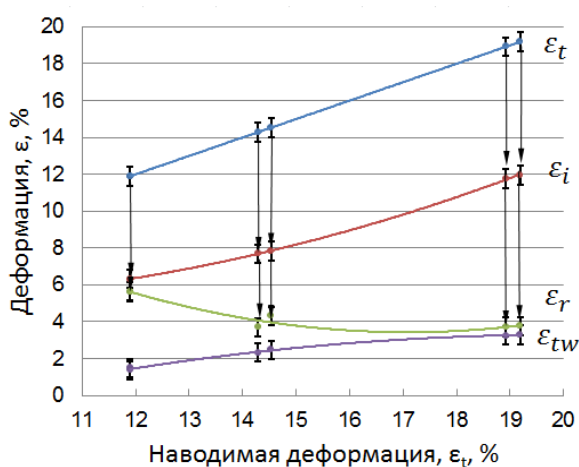


Рисунок 2.11 – Изменение функциональных свойств сплава Ti–50,7ат. %Ni с рекристаллизованной структурой в зависимости от степени наводимой деформации при наведении в области существования метастабильного R–мартенсита: а) по схеме 3 (с нагревом после разгрузки); б) по схеме 4 (с охлаждением после разгрузки)

Таблица 2.13 – Функциональные свойства сплава Ti–50,7ат. %Ni с рекристаллизованной структурой при наведении ЭПФ по схеме 4 (температура деформирования 48°С, с охлаждением после разгрузки)

Параметры наведения ЭПФ			Функциональные свойства, ε%						
d _{опр} , мм	d _{обр} , мм	ε _t , %	ε _i	ε _{el}	ε _r	ε _f	ε _{tw}	η	R
2.0	0.27	11.9	6.3	5.6	5.7	0.7	1.6	28.1	90.5
	0.28	12.3	6.5	5.7	5.9	0.7	1.9	32.2	90.8
1.5	0.27	15.3	8.3	7.0	4.8	3.5	2.8	58.3	57.8
	0.28	15.5	8.4	7.1	4.9	3.5	2.9	59.2	58.3
1.2	0.27	18.4	11.9	6.5	4.7	7.2	3.5	74.5	39.5
	0.27	18.4	11.9	6.5	4.7	7.2	3.5	74.5	39.5

При наведении по схеме 4 величина наводимой деформации ε_i возрастает с 6.3 до 11.9%, упругая отдача ε_{el} – с 5.6 до 6.5%, остаточная деформация ε_f с 0.7 до 8.2 %, ОЭПФ ε_{TW} – 1.6 до 3.5% (что является максимальным значением ε_{TW} для рекристаллизованной структуры), критерий эффективности ОЭПФ η с 28.1 до 74.5 %. Обратимая деформация ε_r и критерий R снижаются с 5.7 до 4.7 % и с 90.5 до 39.5% соответственно (табл. 2.13, рис. 2.11 б).

При переходе к схеме 5 (деформирование и разгружение в области существования стабильного В19'–мартенсита) все параметры памяти формы кроме критерия R (который остается в диапазоне 93–95%) возрастают с ростом величины наводимой деформации до значения ε_t , = 15.7%: наводимая деформация ε_i возрастает с 6.7 до 8,5%, упругая отдача ε_{el} – с 3.6 до 7.0%, обратимая деформация ε_r – с 6.4 до 7.8% остаточная деформация ε_f с 0.3 до 0.6 %, ОЭПФ ε_{TW} – с 0.8 до 1.9%, критерий эффективности ОЭПФ η – с 13.3 до 26.8 %. При достижении значений ε_t = 17–19% происходило разрушение образцов (табл. 2.14, рис. 2.12 а).

Таблица 2.14 – Функциональные свойства сплава Ti–50,7ат.%Ni с рекристаллизованной структурой при наведении ЭПФ по схеме 5 (температура деформирования минус 196°С)

Параметры наведения ЭПФ			Функциональные свойства, ε%						
$d_{опр}$, мм	$d_{обр}$, мм	ε_t , %	ε_i	ε_{el}	ε_r	ε_f	ε_{TW}	η	R
2	0.23	10.3	6.7	3.6	6.4	0.3	0.8	13.3	94.8
	0.26	11.5	8.0	3.5	7.6	0.4	1.0	12.6	95.1
1.5	0.27	15.3	8.5	7.2	7.9	0.6	2.1	26.8	93.1
	0.28	15.7	8.3	7.0	7.7	0.5	1.9	24.1	93.5
1.2	0.28	18.9	Разрушение образца						
	0.26	17.8							

Таблица 2.15 – Функциональные свойства сплава Ti–50,7ат.%Ni с рекристаллизованной структурой при наведении ЭПФ по схеме 6 (температурный режим наведения: деформирование при 55°С – охлаждение под нагрузкой до 45°С – разгружение)

Параметры наведения ЭПФ			Функциональные свойства, ε%						
$d_{опр}$, мм	$d_{обр}$, мм	ε_t , %	ε_i	ε_{el}	ε_r	ε_f	ε_{TW}	η	R
2	0.27	11.9	6.3	5.6	5.5	0.8	1.6	29.0	87.5
	0.275	12.1	6.4	5.7	5.7	0.7	1.6	27.1	89.4
1.5	0.25	14.3	7.7	6.6	5.3	2.4	1.6	29.7	68.3
	0.27	15.3	8.3	7.0	5.6	2.6	1.4	24.2	68.2
1.2	0.275	18.6	12.1	6.6	5.7	6.4	2.0	34.7	46.8
	0.285	19.2	12.5	6.7	5.5	7.0	2.3	41.1	44.1

Переход к схеме 6, предусматривающей деформирование в области существования метастабильного В2-аустенита при температуре $A_f + 5$ с последующим охлаждением под нагрузкой до температуры T_R , сопровождается изменением характера закономерности изменения функциональных свойств. Поскольку температурно-деформационные особенности схемы 6 представляют собой комбинацию схем 1 и 3, то и наблюдаемый характер изменения и уровень значений всех исследуемых характеристик аналогичен представленным на рисунках 41 а и 42 а соответственно.

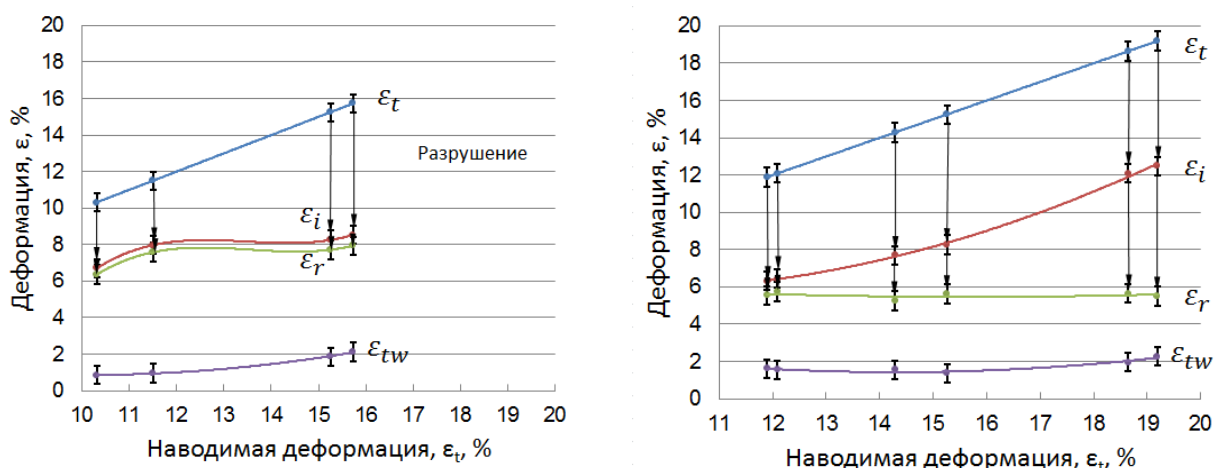


Рисунок 2.12 – Изменение функциональных свойств в зависимости от степени наводимой деформации: а) при наведении по схеме 5 в области существования стабильного В19'-мартенсита; б) при наведении по схеме 6 (деформирование в области существования метастабильного В2-аустенита при температуре $A_f + 5$ – выдержка под нагрузкой – охлаждение под нагрузкой до температуры T_R – выдержка под нагрузкой – разгрузка – нагрев)

Наведение эффектов памяти формы по схеме 7 (деформирование при температуре $A_f + 5^\circ\text{C}$ с последующим охлаждением под нагрузкой до температуры -196°C) приводит к росту величины наведенной деформации ϵ_i с 10.9 до 17.7%, остаточной деформации ϵ_f – с 0.8 до 11.5%, критерия η – с 18.6 до 31.4 % и снижению величины критерия R с 91.7 до 32.7%. Величина упругой отдачи не превышает 0.5–0.7% во всем интервале степеней наводимой деформации. Изменение обратимой деформации ϵ_r и ОЭПФ ϵ_{tw} носит экстремальный характер: $\epsilon_r = 11.1\%$ и $\epsilon_{tw} = 3.2\%$ при значениях ϵ_t в интервале 14–15% (табл. 2.16, рис. 2.13 а).

Понижение температуры деформирования до температуры T_R при переходе к схеме 8 сопровождается некоторым повышением величины обратимой деформации в диапазоне значений $\epsilon_t = 16$ –19% и некоторым снижением величины ОЭПФ (табл. 2.17, рис. 2.13 б).

Таблица 2.16 – Функциональные свойства сплава Ti–50,7ат. %Ni с рекристаллизованной структурой при наведении ЭПФ по схеме 7 (температурный режим наведения: деформирование при 55°C – охлаждение под нагрузкой до минус 196°C – разгрузка)

Параметры наведения ЭПФ			Функциональные свойства, ε%						
d _{опр} , мм	d _{обр} , мм	ε _t , %	ε _i	ε _{el}	ε _r	ε _f	ε _{tw}	η	R
2	0.24	10.7	10.3	0.5	9.4	0.8	1.7	18.6	91.7
	0.26	11.5	11.0	0.5	10.1	1.0	2.0	20.0	91.3
1.5	0.25	14.3	13.7	0.6	11.1	2.6	3.2	28.6	81.0
	0.25	14.3	13.7	0.6	11.1	2.6	3.2	28.6	81.0
1.2	0.26	17.8	17.1	0.7	5.6	11.5	1.8	31.4	32.7
	0.24	17.8	17.1	0.7	5.6	11.5	1.8	31.4	32.7

Таблица 2.17 – Функциональные свойства сплава Ti–50,7ат. %Ni с рекристаллизованной структурой при наведении ЭПФ по схеме 8 (температурный режим наведения: деформирование при 45°C – охлаждение под нагрузкой до минус 196°C – разгрузка)

Параметры наведения ЭПФ			Функциональные свойства, ε%						
d _{опр} , мм	d _{обр} , мм	ε _t , %	ε _i	ε _{el}	ε _r	ε _f	ε _{tw}	η	R
2	0.24	10.7	10.3	0.5	9.5	0.8	1.7	17.7	92.3
	0.25	11.1	10.6	0.5	9.8	0.8	1.9	19.1	92.2
1.5	0.24	13.8	13.2	0.6	10.6	2.6	2.0	18.7	80.4
	0.25	14.3	13.7	0.6	11.0	2.7	2.1	18.7	80.3
1.2	0.26	17.8	17.1	0.7	7.7	9.4	2.1	27.1	44.9
	0.28	18.9	18.2	0.7	7.3	10.9	1.4	19.5	40.3

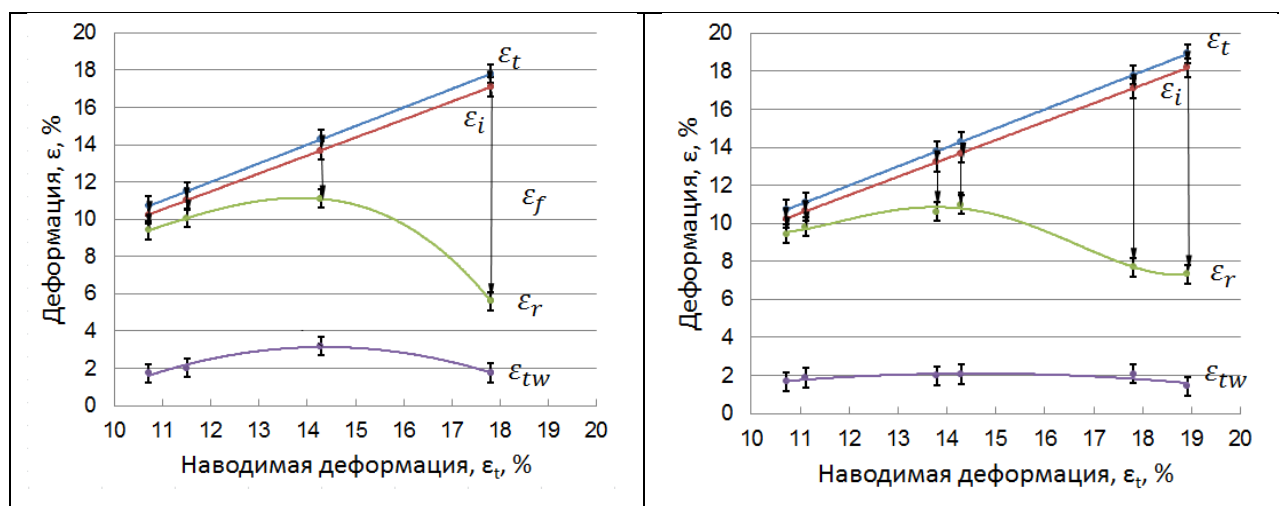


Рисунок 2.13 – Изменение функциональных свойств в зависимости от степени наводимой деформации: а) при наведении по схеме 7 (деформирование с охлаждением через B2→R→B19'–превращение); б) при наведении по схеме 8 (деформирование через R→B19'–превращение)

Полученные результаты позволяют заключить, что исходное фазовое состояние и структура сплава Ti–Ni оказывают выраженное влияние на функциональные свойства, наведенные деформацией изгибом (см. рис. 2.5–2.13). В работах [14, 138] было показано, что выделение частиц фазы Ti_3Ni_4 в заэкваторных по содержанию никеля сплавах влияет на формирование функциональных свойств. Известно, что образование ориентированного мартенсита определяют ориентированные напряжения вокруг когерентных частиц фазы Ti_3Ni_4 [12, 27]. Эти же напряжения определяют реализацию ЭПФ и ОЭПФ, максимальные значения которых реализуются в сплаве со смешанной наноструктурой B2–аустенита, полученной в результате отжига при 430°C, 10 ч после холодной деформации с накопленной деформацией $\epsilon = 0.6$.

В случае рекристаллизованной структуры средний размер частиц фазы Ti_3Ni_4 достигает 230 нм (как было показано в разделе 1.1.3): при этом происходит потеря их когерентной связи с B2–матрицей [15, 139] и напряжения на границе раздела частицы с матрицей падают до нуля [140]. Из этого следует, что некогерентные выделения частиц утрачивают свою способность создавать ориентированные поля напряжений, которые определяют реализацию эффектов памяти формы, что обуславливает наблюдаемую деградацию функциональных свойств.

Кроме того, в работе [141] было установлено, что размер зон, обедненных никелем в результате старения, может превышать 100 нм. Как следствие, в структуре появляются зоны близкие по составу к экваторному сплаву, функциональные свойства которого значительно ниже, чем в сплаве Ti – 50.7 ат.%Ni с такой же структурой (это будет показано в разделе 2.2.2).

Полученные результаты представляются в целом вполне закономерными. Более наглядно они иллюстрируются диаграммами, представленными на рисунках 2.14 и 2.15. Анализ диаграмм позволяет выделить области преимущественного влияния тех или иных факторов, превалирующих в управлении параметрами ЭПФ в различных исходных фазовых состояниях.

При анализе изменения характеристик формовосстановления необходимо учитывать следующие обстоятельства: способность к формовосстановлению по механизмам памяти формы оценивается по суммарной обратимой деформации за реализации счет ЭПФ и сверхупругости, т.е. суммарному значению $\epsilon_t + \epsilon_r^{se}$. Поскольку выделить ϵ_r^{se} из ϵ_{el} не представляется возможным, оценивать способность к формовосстановлению следует по величине полной обратимой деформации:

$$\epsilon_r^{tot} = \epsilon_t - \epsilon_f \quad (2.8)$$

и полной степени восстановления формы:

$$R_{tot} = \varepsilon_r^{tot} / \varepsilon_t \quad (2.9)$$

При этом величина обратимой деформации ЭПФ (ε_r) и наведенной деформации (ε_t) не теряют своей важности, т.к. описывают формовосстановление именно за счет ЭПФ, а величина обратимой деформации ОЭПФ (ε_{TW}) косвенно указывает на развитие наклепа и/или старения.

В соответствии со схемами 1 и 2 (см. рис. 35) деформирование при наведении ЭПФ происходит в области существования В2–аустенита, который при заданной температуре является метастабильной фазой. Деформация набирается за счет ориентации сначала В2–аустенита и затем R–фазы и формирования ориентированного мартенсита напряжений В19' при достижении фазового предела текучести. Деформирование в диапазоне $\varepsilon_t = 16\text{--}20\%$ сопровождается резким уменьшением упругой отдачи и ростом остаточной деформации (см. рис. 2.6 и 2.10), что указывает на вовлечение пластической деформации В19'–мартенсита, остаточного В2–аустенита и R–фазы и связано с достижением и превышением дислокационного предела текучести. Это происходит после исчерпания ресурса В2→R→В19'–превращения кристаллографической решетки никелида титана. Наличие ОЭПФ косвенно подтверждает наличие пластической деформации.

При температуре разгрузки (которая в соответствии со схемами 1 и 2 равна температуре деформирования) образовавшийся мартенсит напряжений нестабилен и при снятии нагрузки он практически в полном объеме превращается в аустенит по механизму сверхупругого возврата за счет протекания обратного мартенситного превращения. Поэтому в сплаве реализуются высокие значения упругой отдачи в диапазоне $\varepsilon_t = 12\text{--}16\%$. Полная обратимая деформация ε_r^{tot} при этом составляет $11.5\text{--}15.4\%$.

Как было отмечено выше, в исследуемом диапазоне значений ε_t величина ОЭПФ ε_{TW} несколько превышает значения обратимой деформации ε_r . Поскольку известно, что за возникновение и реализацию ОЭПФ отвечают внутренние напряжения, можно предположить, что наиболее благоприятные условия для возникновения внутренних напряжений складываются в диапазоне значений наводимой деформации $12\text{--}17\%$, когда остаточная деформация присутствует, но ее значения не превышают 4% .

Охлаждение после разгрузки в соответствии со схемой 2 не влияет на описанные закономерности изменения параметров ЭПФ и ОЭПФ при наведении по схеме 1.

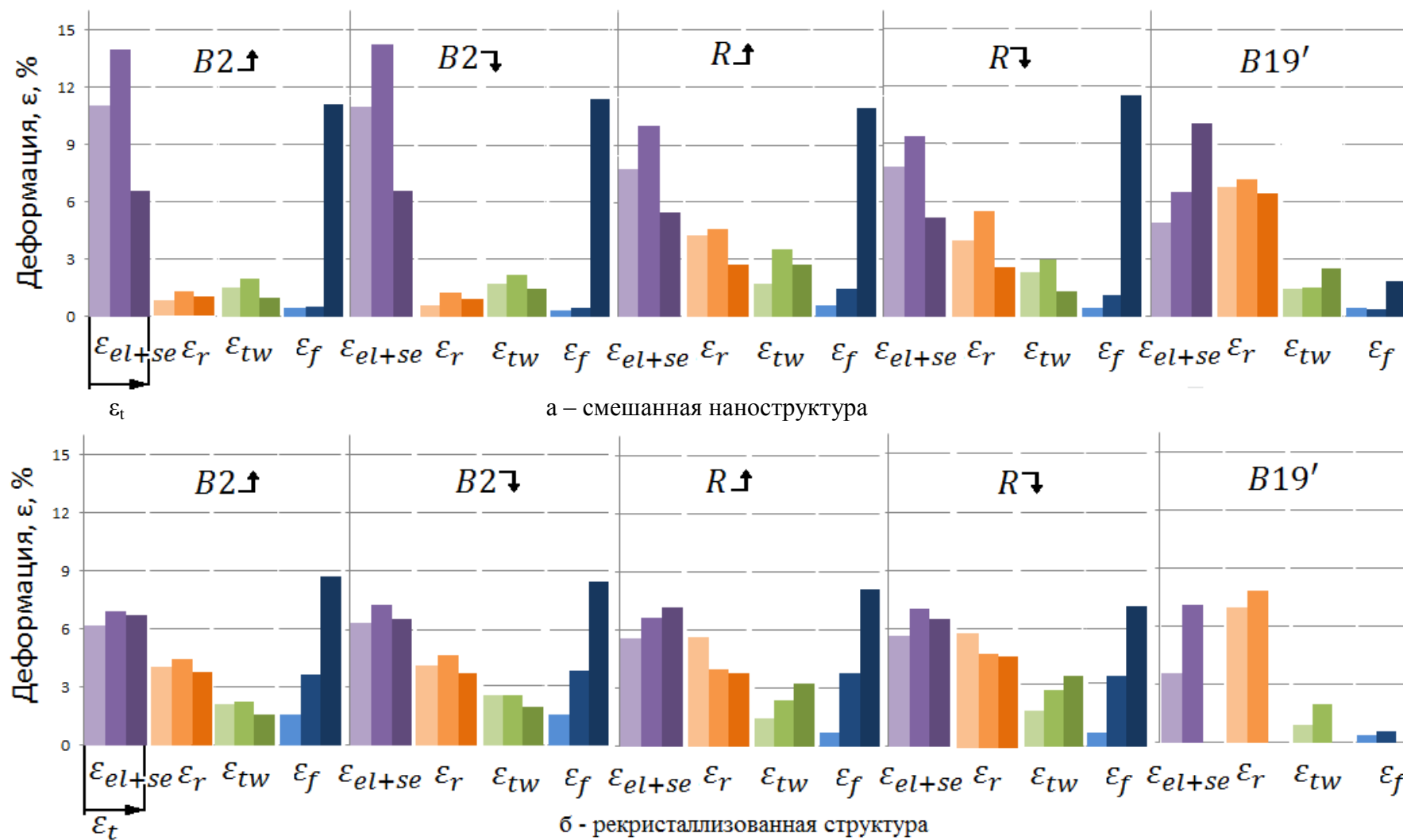


Рисунок 2.14 – Параметры ЭПФ и ОЭПФ в зависимости от степени наводимой деформации с использованием изотермических схем наведения

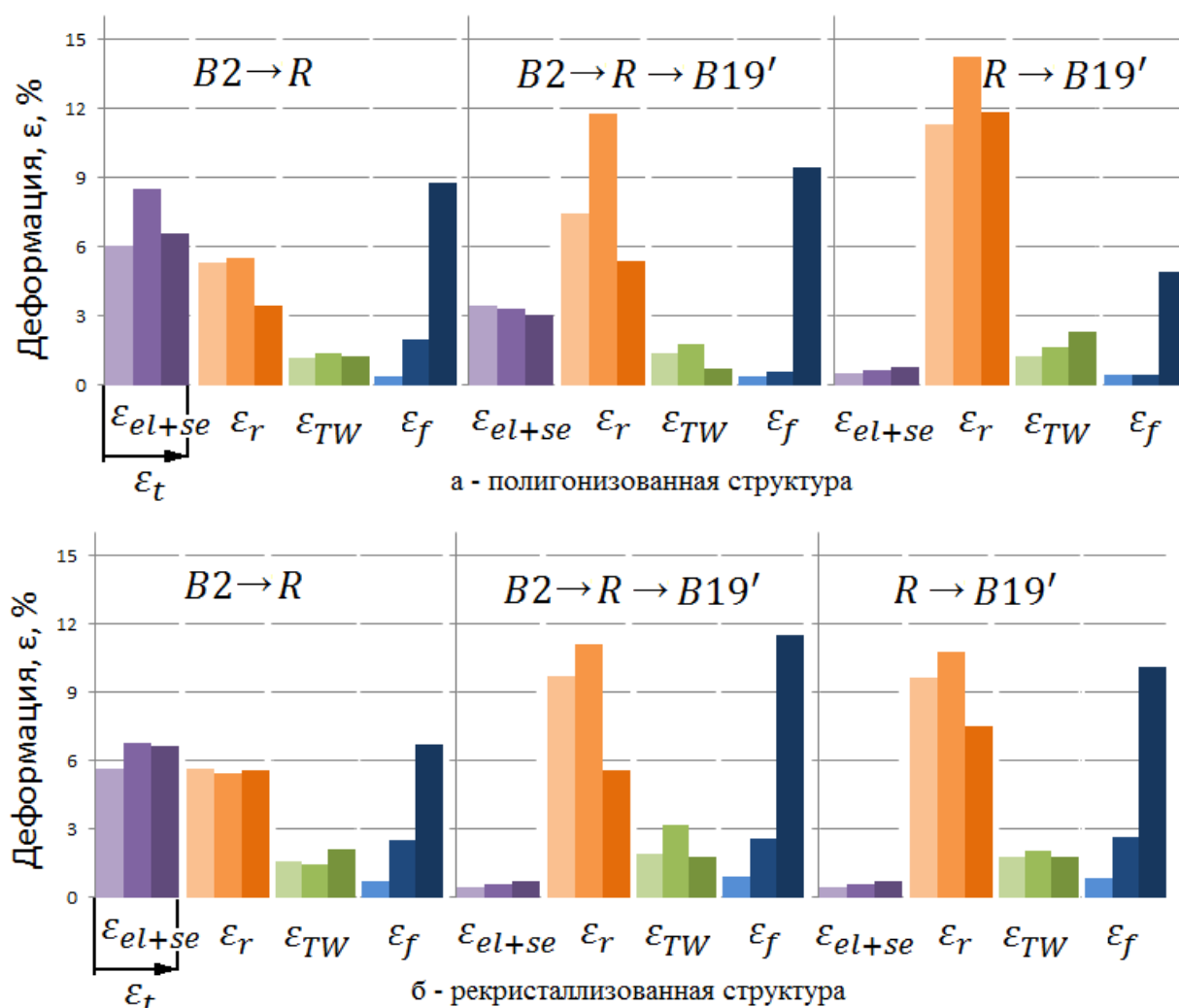


Рисунок 2.15 – Параметры ЭПФ и ОЭПФ в зависимости от степени наводимой деформации и схемы наведения (неизотермическое наведение)

При использовании схем наведения 3 и 4 в отсутствии нагрузки метастабилен R-мартенсит, поэтому деформация набирается за счет ориентации R-мартенсита, переориентации образовавшегося R-мартенсита охлаждения, остаточного аустенита и образования ориентированного мартенсита напряжений, который (в отличие от предыдущего случая) более стабилен, поскольку температура деформирования и разгрузки ниже A_k . Поэтому величина упругой отдачи остается значительной, но меньше, чем при деформировании и разгрузке в состоянии метастабильного B2-аустенита. Как следствие, величина наведенной деформации несколько выше во всем исследуемом диапазоне $\varepsilon_t = 12\text{--}18\%$ (см рис. 2.7). О стабилизации B19'-мартенсита свидетельствует увеличение наведенной и обратимой деформации ε_r до 6% и 4.6% соответственно при $\varepsilon_t = 16\%$, в то время как величина ε_r^{tot} остается неизменной. Значения остаточной деформации не изменяются по сравнению с предыдущим случаем, что позволяет заключить, что описанные закономерности остаются справедливыми и для схем 3 и 4. Следует заметить, что значения ОЭПФ достигают максимума 3.5% в материале со

смешанной наноструктурой В2–аустенита при использовании наведения в R–мартенсите с последующим нагревом.

При наведении ЭПФ и ОЭПФ по схеме 4 характер изменения функциональных свойств аналогичен наблюдаемому при наведении по схеме 3, однако величина обратимой деформации ε_t в диапазоне $\varepsilon_t = 15,3\text{--}19,2\%$ немного выше. Охлаждение после снятия нагрузки при наведении в R–фазе (схема 4) позволяет получить несколько бóльшие значения обратимой деформации, чем при наведении без предварительного охлаждения перед нагревом (см. рис. 2.7 б), что может быть следствием сохраняющихся внутренних напряжений после снятия нагрузки, которые при последующем нагреве после снятия нагрузки релаксируют.

При наведении по схеме 5 (деформирование при -196°C), стабильной фазой является В19'–мартенсит охлаждения. В этом случае деформация при нагружении набирается за счет его переориентации и дальнейшей пластической деформации, которая значительно ниже, чем для описанных выше случаев при использовании схем 1–4; это подтверждается более низкими значениями остаточной деформации (см. рис. 2.8 а). Формоизменение при разгрузке происходит за счет обратной переориентации В19'–мартенсита, поэтому уменьшение величины обратимой деформации с ростом наводимой деформации логично связать с увеличением вклада пластической деформации.

При наведении ЭПФ и ОЭПФ через В2→R–превращение (схема 6, рис. 2.4) характер эволюции и реализуемые значения всех исследуемых параметров практически не отличаются от полученных при наведении по схемам 3 и 4 (в области существования R–фазы (см. рис. 2.6 а, 2.7 а, 2.8 б), что вполне логично, поскольку схема 6 представляет собой комбинацию схем 1 и 3.

Переход к неизотермическим схемам наведения, захватывающим мартенситное превращение, сопровождается заметным изменением характера эволюции и уровня значения всех исследуемых параметров.

При наведении ЭПФ и ОЭПФ через В2→R→ В19'–превращение (схема 7, рис. 2.4) деформация набирается за счет переориентации аустенита, ориентации R–фазы, образования ориентированного мартенсита напряжений, который при охлаждении под нагрузкой стабилизируется за счет релаксации напряжений, частично включающей пластическую деформацию (что подтверждается увеличением остаточной деформации ε_r) и дополнительного двойникования мартенсита по системе плоскостей $\{113\}_{В19'}$ и $\{201\}_{В19'}$ [142, 143].

При температуре разгрузки минус 196°C стабилен В19'–мартенсит. При снятии нагрузки реализуется упругая отдача, которая практически постоянна во всем

исследуемом диапазоне. Значения обратимой деформации увеличиваются с ростом наводимой деформации до 16%; наблюдаемый рост связан с вкладом новых образовавшихся кристаллов мартенсита по дополнительным системам двойникования [142, 143] их обратной переориентации. Рост значений ОЭПФ коррелирует с ростом величины обратимой и остаточной деформации (см. рис. 2.9 а). Обратимая деформация достигает максимального значения 12% при $\varepsilon_t = 16\%$; ее рост в диапазоне $\varepsilon_t = 11\%–16\%$ обусловлен стабилизацией мартенсита, а последующее падение при $\varepsilon_t = 18\%$ является следствием развития пластической деформации (что подтверждается резким увеличением остаточной деформации). Значения полной обратимой деформации ε_r^{tot} и наводимой деформации ε_t практически совпадают в диапазоне $15\%–16\%$ и отличаются на величину остаточной деформации, которая в этом диапазоне менее 1%.

Аналогичные закономерности наблюдаются при наведении эффектов памяти формы через $R \rightarrow B19'$ –превращение (схема 8). Деформация набирается за счет переориентации образовавшегося R –мартенсита охлаждения под напряжением, ориентации R –мартенсита, и далее – образования ориентированного мартенсита напряжений, стабилизация которого при охлаждении происходит по такому же механизму, как в предыдущем случае при использовании схемы наведения через $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ –превращение.

Применение этой схемы позволяет достичь максимального значения обратимой деформации $\varepsilon_r = 14.7\%$ при $\varepsilon_t = 15.7\%$ в сплаве со смешанной наноструктурой. Значения полной обратимой деформации ε_r^{tot} изменяются также, как и в предыдущем случае, но несколько на более высоком уровне (на $0.5\%–0.7\%$ больше); максимальное значение 15.3% , практически равно наводимой деформации ε_t . Полученный результат позволяет заключить, что характер внутренних напряжений, генерируемый при использовании схемы наведения ЭПФ через $R \rightarrow B19'$ –превращение, является наиболее благоприятным для реализации максимальной обратимой деформации. Максимальное значение полной обратимой деформации $\varepsilon_r^{tot} = 15.3\%$, которое может быть реализовано в сплаве $Ti–50.7 \text{ ат.\%Ni}$ в виде суммарного вклада ЭПФ и сверхупругости, является аномально высоким, поскольку он превышает кристаллографический ресурс обратимой деформации при мартенситном превращении который составляет 10.5% для исследуемого сплава [138].

Реализация аномально высоких значений обратимой и полной обратимой деформации (как было сказано выше) обусловлен дополнительным двойникованием мартенсита по системе плоскостей $\{113\}_{B19'}$ и $\{201\}_{B19'}$ [144, 145]. Полученные эффекты могут быть также объяснены с привлечением симметричной модели крестообразного

сочленения мартенситных кристаллов, развитой в [146]. Не исключено, что их причиной может быть дополнительное мартенситное превращение – образование из B19'-мартенсита другого мартенсита с отличной от B19'-решеткой (подобно тому, как это наблюдается в медных сплавах с памятью формы [147], однако соответствующие эксперименты не проведены.

После рекристаллизационного отжига при 700°C, когда размер рекристаллизованного зерна аустенита достигает 11 мкм, дислокационный предел текучести снижается, и развитие пластической деформации аустенита становится определяющим фактором в управлении функциональными свойствами. Полнота формовосстановления определяется разницей между дислокационным и фазовым пределом текучести [12, 14] которая в сплаве с нанозеренной структуре значительно выше, чем в сплаве с рекристаллизованной структурой с размером зерна 11 мкм. Сильное разупрочнение при 700°C предотвращает проявление сверхупругости (см. рис. 2.15). Это, в конечном итоге, приводит к снижению обратимой деформации ЭПФ до 11 % и росту остаточной деформации до 2.7%.

Анализ полученных закономерностей позволяет выделить три группы по преимущественному влиянию тех или иных факторов, превалирующих в управлении параметрами ЭПФ в различных исходных фазовых состояниях.

Для первых двух групп характерна большая величина сверхупругой отдачи. К первой из них следует отнести схемы 1–4 и 6 (см. рис. 2.4, 2.14, 2.15): во всех случаях наблюдаемая упругая отдача реализуется за счет обратной переориентации мартенсита напряжения в аустенит.

Вторая группа представлена единственной схемой 5 (см. рис. 2.4), при использовании которой упругая отдача реализуется за счет обратной переориентации деформированного мартенсита охлаждения, при этом вклад обратимой деформации увеличивается (см. рис. 2.8 а; 2.12 а; 2.14).

Для 3-й группы характерна ярко выраженная экстремальная зависимость обратимой деформации ε_r (в зависимости от полной обратимой деформации ε_i). В этой группе вклад обратимой деформации ε_r достигает максимума 11.7–14.7%, а вклад упругой отдачи ε_{el} снижается до 0,5% (см. рис. 2.9, 2.13, 2.15).

Полученные закономерности позволяют заключить, что наведение ЭПФ и ОЭПФ в сплаве со смешанной наноструктурой обеспечивает более уверенное регулирование (в более широких интервалах) реализации эффектов памяти формы и сверхупругости. Деформирование и разгрузка при более высоких температурах (при использовании схем 1–4 и 6) вклад суммарной величины упругой отдачи и сверхупругого возврата ε_{el+se} в

величину ε_r^{tot} повышается. При снижении температуры деформирования и разгрузки (схема 5) вклад упругой отдачи уменьшается, а вклад ЭПФ растет (см. рис. 2.8 а и 2.12 а). При этом остаточная деформация остается на достаточно низком уровне до тех пор, пока не происходит передеформация.

В случае же, когда деформирование осуществляется при более высоких температурах, а разгрузка происходит при более низких, то вклад суммарной величины ε_{el+se} снижается, а вклад обратимой деформации растет до максимальных значений до тех пор, пока не происходит передеформация (см. рис. 2.9 и 2.13).

Анализ полученных закономерностей позволяет заключить, что неизотермические схемы наведения с вовлечением R– и B19'–превращения (схемы 7 и главным образом 8) могут быть рекомендованы как наиболее структурно-чувствительные для изучения функционального отклика никелида титана на эволюцию структуры. Использование этих схем позволяет достигнуть наиболее высокого уровня значений обратимой деформации ε_r и полной обратимой деформации ε_r^{tot} : в случае смешанной нанозеренной структуры $\varepsilon_r^{tot}=15.2–15.3\%$ и в случае рекристаллизованной структуры $\varepsilon_r^{tot} = 11.6–11.7\%$ с преобладающим вкладом ε_r (11.7–14.7% и 11.0% соответственно). Наиболее высокий уровень полной обратимой деформации $\varepsilon_r^{tot} = 14.6–15.0\%$ реализуется также в сплаве с нанозеренной структурой при использовании схем 1–4 и 6, но с преобладающим вкладом упругой отдачи $\varepsilon_{el} = 9–14\%$.

В сплаве с рекристаллизованной структурой аустенита, хотя и реализуется максимальный уровень значений ОЭПФ $\varepsilon_{tw} = 3.5\%$ (в условиях данного эксперимента) наведение ЭПФ и ОЭПФ не дает возможности варьирования функциональных свойств в таких широких пределах как в сплаве со смешанной нанозеренной структурой. Суммарная величина упругой отдачи и сверхупругого возврата ε_{el} не превышает 7%, а величина обратимой деформации ε_r изменяется в пределах до 11%.

Полученные результаты позволяют заключить, что исходное фазовое состояние при наведении эффектов памяти формы оказывает выраженное влияние на функциональные свойства и позволяют регулировать их в широких пределах при одновременном варьировании наводимой деформации в диапазоне 11–20%. Выявлены схемы деформации, использование которых позволяет повысить величину обратимой и полной обратимой деформации в 1.5–2 раза. Полученные закономерности в целом укладываются в систему знаний о механизмах и способах управления эффектами памяти формы и конкретизируют ее.

2.2. Сравнительные исследования функциональных свойств никелида титана с разным структурным состоянием

2.2.1. Исследование влияния времени выдержки при изотермическом старении на функциональные свойства сплава Ti–50.7 ат.% Ni

Все функциональные свойства СПФ являются структурно-чувствительными, поэтому эффективным инструментом управления ими служит холодная деформация в сочетании с последеформационным отжигом (ПДО) [17, 18, 21, 23]. В результате холодной деформации с умеренными степенями деформациями ($\epsilon = 0.6$) % формируется смешанная структура, состоящая из развитой дислокационной субструктуры и частично аморфизированной структуры. ПДО сопровождается развитием процессов разупрочнения в аустените: возврата, полигонизации и кристаллизации.

В сплавах с содержанием Ni более 50% одновременно с процессами разупрочнения протекает процесс старения. Основную роль в формировании комплекса функциональных свойств в результате старения играют следующие факторы:

- концентрационные изменения в твердом растворе;
- изменения в дефектной структуре;
- возникновение ориентированных полей внутренних напряжений в связи с выделением частиц, когерентных с матрицей, и их релаксация в связи с нарушением когерентности при росте частиц.

При исследовании влияния исходного фазового состояния на функциональные свойства в сплаве Ti–50.7 ат.% Ni со смешанной наноструктурой (средний размер зерна 90 нм) сформировавшейся в результате холодной прокатки с накопленной деформацией $\epsilon = 0.6$ и последеформационного отжига (ПДО) при 430°C, 10 ч, была получена максимальная обратимая деформация $\epsilon_r = 14.7\%$ (см. раздел 2.1).

Структурообразование при изотермическом старении подробно описано в разделе 1.2. Было установлено, что в результате старения в течение 1 ч и 3 ч формируется смешанная наноструктура B2–аустенита с размером структурных элементов 30 нм и 60 нм соответственно. Поскольку известно, что размер зерна/субзерна влияет на механические и функциональные свойства, проследить влияние размера структурных элементов на эффекты памяти формы с применением наиболее структурно-чувствительной схемы наведения (деформирование через $R \rightarrow B19'$ превращение в диапазоне значений наводимой 12–20%) представляет безусловный интерес. Эта схема будет использована в качестве основной для проведения дальнейших исследований.

Температуры наведения, соответствующие пику превращения R→B19' определяли для каждого структурного состояния в соответствии с результатами ДСК, приведенными в разделе 1.2 (см. рис. 1.18, табл.1.9).

После ПДО в течение 1 ч (размер зерен/субзерен $d=30$ нм) при увеличении ε_t от 12 до 19% наблюдается рост ε_i от 8.5 до 12.3%. Величина ε_{el} практически не изменяется в диапазоне $\varepsilon_t = 12-15\%$, не превышая 4%, а при $\varepsilon_t = 19\%$ увеличивается до 7%. Величина ε_r растет от 8 до 12%, ε_{TW} при этом изменяется слабо и остается в пределах 1.5 –2%. Остаточная деформация ε_f во всем исследуемом интервале остается на уровне 0.4% (табл. 2.18, рис.2.16 а). Коэффициент η несколько снижается с 18.5% до 16.8%

Температура формовосстановления во всем исследуемом диапазоне не превышает 40°C.

При увеличении времени ПДО до 3 ч двукратный рост размера зерен/субзерен до 60 нм практически не приводит к изменению ФС и характера их зависимости от наводимой деформации (табл. 2.19, рис. 2.16 б).

Таблица 2.18 – Функциональные свойства сплава Ti–50.7 ат.%Ni после холодной деформации и ПДО 430 °С, 1 ч (температурный режим наведения: деформирование при 35°C охлаждение по нагрузкой до минус 196°C–разгружение)

Параметры наведения ЭПФ			Функциональные свойства, %							
$d_{опр}$, мм	$d_{обр}$, мм	ε_t	ε_i	ε_{el}	ε_r	ε_f	ε_{TW}	ε_r^{tot}	η	R
2.0	0.28	12.3	8.5	3.8	8.1	0.4	1.5	11.9	18.5	95.3
	0.28	12.3	8.5	3.8	8.1	0.4	1.5	11.9	18.5	95.3
1.5	0.27	15.3	11.9	3.4	11.5	0.4	1.8	14.9	15.6	96.6
	0.27	15.3	11.9	3.4	11.5	0.4	1.8	14.9	15.6	96.6
1.2	0.28	18.9	12.3	6.6	11.9	0.4	2.0	18.5	16.8	96.7
	0.28	18.9	12.3	6.6	11.9	0.4	2.0	18.5	16.8	96.7

Дальнейший рост размера структурных элементов до 90 нм (ПДО до 10 ч) характер изменения обратимой деформации ЭПФ ε_r меняется на выражено экстремальный, достигая максимального значения $\varepsilon_r = 14.7\%$ при $\varepsilon_t = 16\%$. (см. табл. 2.10, раздел 2.1; рис. 2.16 в дублирует рис. 2.9 б из раздела 2.1 и приводится для сравнения). Величина ε_{el} уменьшается во всем диапазоне ε_t до 0.5–0.7%. При увеличении наводимой деформации до $\varepsilon_t = 19\%$ остаточная деформация ε_f резко возрастает до 9%, а величина ε_{TW} ОЭПФ при этом достигает максимального значения 2,2%. Коэффициент η возрастает до 24%, а критерий R практически не изменяется по сравнению с предыдущим случаем. Температура формовосстановления во всех рассмотренных случаях остается на уровне 40°C.

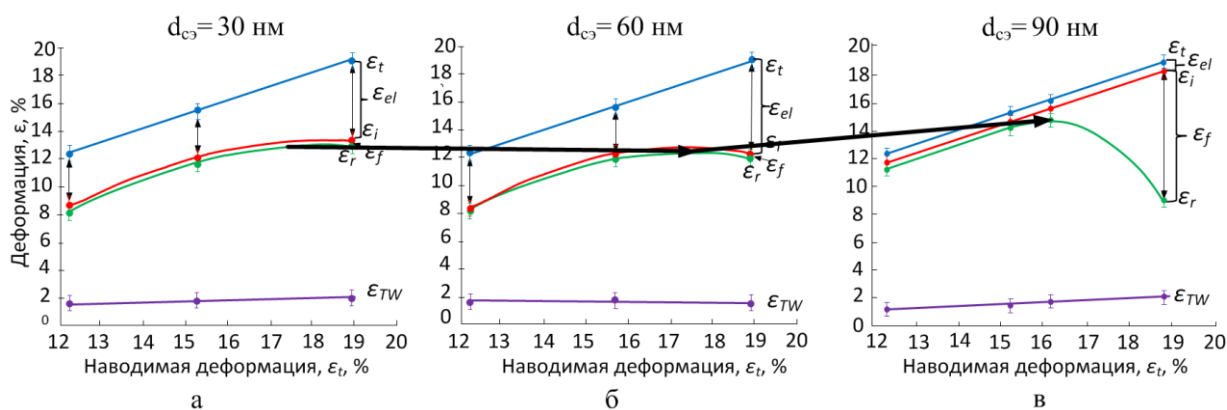


Рисунок 2.16 – Эволюция характеристик формовосстановления сплава Ti–50.7ат.%Ni с разным размером структурных элементов (после старения при 430 °С: 1 ч (а); 3 ч (б) и 10 ч (в) в зависимости от степени наводимой деформации и размера структурных элементов (d_{c3}): 30 нм (а); 60 нм (б); 90 нм (в)

Таблица 2.19 – Функциональные свойства сплава Ti–50.7 ат.%Ni после холодной деформации и ПДО 430 °С, 3 ч (температурный режим наведения: деформирование при 36°С охлаждение по нагрузкой до минус 196°С–разгрузка)

Параметры наведения ЭПФ			Функциональные свойства, %							
d_{opr} , мм	$d_{обр}$, мм	ϵ_t , %	ϵ_i	ϵ_{el}	ϵ_r	ϵ_f	ϵ_{TW}	ϵ_r^{tot}	η	R
2.0	0.28	12.3	8.5	3.8	8.4	0.1	1.8	12.2	21.4	98.8
	0.28	12.3	8.5	3.8	8.4	0.1	1.8	12.2	21.4	98.8
1.5	0.28	15.7	12.3	3.4	11.9	0.4	1.9	15.3	16.0	96.7
	0.28	15.7	12.3	3.4	11.9	0.4	1.9	15.3	16.0	96.7
1.2	0.28	18.9	12.3	6.6	12.0	0.3	1.6	18.6	13.3	97.5
	0.28	18.9	12.3	6.6	12.0	0.3	1.6	18.6	13.3	97.5

Полученные результаты представляются в целом закономерными. При достаточно малом размере элементов структуры с 30–60 нм величина обратимой деформации остается на уровне 12–13% и увеличивается до 15% при росте структурных элементов до 90 нм.

При анализе выявленных закономерностей следует учитывать, что в результате одновременного протекания процессов разупрочнения и старения, формирующаяся наносубзеренная полигонизованная субструктура и рекристаллизованные наноразмерные зерна, создают большое количество мест преимущественного зарождения фазы Ti_3Ni_4 , которая вносит вклад в формирование комплекса функциональных свойств, но этот вклад носит выраженный неоднозначный характер. С одной стороны, выделившиеся частицы оказывают ориентирующее влияние, создавая дополнительные мощные поля внутренних напряжений, которые «работают» на увеличение значений характеристик, связанных с протеканием мартенситных превращений. С другой стороны, частицы фазы Ti_3Ni_4 ,

выделяясь на субграницах субзерен, тем самым декорируют их, препятствуя их росту. Нанометрический размер зерен (30–60 нм), способствует подавлению образования B19'–мартенсита, что подтверждается результатами ДСК (см. рис. 1.18, табл. 1.9 в разделе 1.2) и связанных с ним функциональных характеристик (см. рис. 2.16 а, б).

Можно полагать, что наилучшие характеристики формовосстановления, реализуемые после старения в течение 10 ч в исследуемом сплаве обусловлены влиянием двух доминирующих факторов: появлением мартенситного превращения $R \rightarrow B19'$ и благоприятно ориентированными полями внутренних напряжений в матрице при наведении по выбранной схеме, оказывается наиболее благоприятным для реализации максимальных значений ЭПФ и ОЭПФ. Резкое падение величины обратимой деформации при $\varepsilon_t = 19\%$ может быть связано с превышением дислокационного предела текучести, вовлечением пластической деформации и, как следствие, увеличением остаточной деформации.

Результаты проведенных экспериментов позволяют заключить следующее:

1. Размер структурных элементов в смешанной структуре, состоящей из наноразмерных зерен и наносубзерен, оказывает выраженное влияние на характер эволюции и реализуемые значения функциональных характеристик сплава Ti–50.7 ат.%Ni.
2. Максимальное значение обратимой деформации 14.7% реализуется при увеличении размера структурных элементов до 90 нм, после ПДО при 430 °С в течение 10 ч и наводимой деформации 16%.
3. Максимальное значение ОЭПФ 2.2% реализуется в сплаве с размером структурных элементов 90 нм (ПДО 430 °С, 10 ч) и наводимой деформации 19%.

Результаты исследований, приведенные в настоящем разделе, получены в рамках совместной работы [148].

2.2.2. Влияние неизотермического отжига на функциональные свойства никелида титана

При исследовании функциональных свойств заэквиатомных по содержанию никеля сплавов имеет место наложение «структурного» и «морфологического» факторов (имеется в виду структура матрицы и морфология частиц выделений соответственно). Проследить и проанализировать раздельное влияние этих факторов на функциональные свойства в случае деформационного старения не представляется возможным.

Методологически это возможно осуществить при параллельном исследовании стареющего сплава Ti–50.7 ат.% Ni (с содержанием никеля выше эквиатомного – сплав № 1) и эквиатомного нестареющего сплава Ti–50.0 ат.% Ni (сплав № 2).

Варьируя температуру и время отжига после холодной деформации, можно получить полный спектр структурных состояний сплава на разных стадиях разупрочнения. Эти исследования были проведены в работах [10, 113].

Как было отмечено выше, в сплаве № 1 в процессе ПДО разупрочнение и старение (с выделением фазы Ti_3Ni_4) протекают одновременно. При этом, если процессы разупрочнения при повышении температуры развиваются, то интенсивность процессов старения отличается экстремальным характером, нарастая при повышении температуры до 430°C и затухая при последующем ее повышении (см. разделы 1.1 и 1.2).

В нестареющем сплаве № 2 можно проследить эволюцию структуры при развитии разупрочнения «в чистом виде», т.е. в отсутствии фазы Ti_3Ni_4 .

На основании анализа результатов структурных исследований, приведенных в разделе 1.3 и [113] были определены режимы холодной деформации и ПДО для выбранных сплавов для получения всего спектра структурных состояний на разных стадиях разупрочнения (таблица 2.20).

Таблица 2.20 – Режимы отжига после холодной деформации $\epsilon = 0.6$ (исходное состояние: дислокационная и частично аморфизированная структура)

Стадии разупрочнения	Режимы ПДО	
	Ti–50.7 ат.% Ni (сплав 1)	Ti–50.0 ат.% Ni (сплав 2)
Возврат, начальная стадия полигонизации и кристаллизация	350°C – 20 мин	250°C – 1 ч
Смешанная наноструктура*	430°C – 1 ч	300°C – 1 ч
Смешанная наноструктура, рост структурных элементов	500°C – 20 мин	350°C – 1 ч
Рекристаллизация	600°C – 20 мин	450°C – 30 мин
Рекристаллизация, рост зерна	600°C – 1 ч	500°C – 1 ч
Рекристаллизация, рост зерна	700°C – 20 мин	700°C – 30 мин
*Смешанная наноструктура состоит из субзерен наносубзеренной субструктуры и зерен нанокристаллической структуры (см. раздел 1.2)		

Следует заметить, что для заэквиатомного сплава Ti–50.7 ат.% Ni характерно «запаздывание» перехода из одного структурного состояния в другое по сравнению с эквиатомным сплавом Ti–50.0 ат.% Ni в интервале температур отжига 300–500°C (см. табл. 32). По данным [10, 113] это обусловлено выделением частиц фазы Ti_3Ni_4 в стареющем сплаве, препятствующих миграции дислокаций, дислокационных субграниц и границ зерен.

Как было установлено в разделе 2.1, схема наведения ЭПФ через $R \rightarrow B19'$ –превращение является наиболее структурно-чувствительной, она была выбрана для проведения сравнительных исследований сплавов с разным структурным состоянием.

2.2.2.1. Функциональные свойства стареющего сплава Ti–50.7 ат.% Ni

Исследования проводили на проволоке диаметром 0.3 мм (ЗАО «Промышленный центр МАТЭКС») с накопленной деформацией $\epsilon = 0.6$, полученной холодным волочением в соответствии с технологической схемой, приведенной на рисунке 12 в разделе 1.2.

Полученную проволоку подвергали последеформационному отжигу в диапазоне температур 350–600°C в течение 20 мин – 10 ч для получения разных структурных состояний B2–аустенита (см. табл. 2.19). В качестве контрольной обработки была выбран рекристаллизационный отжиг при 700°C, 20 мин с последующей закалкой (средний размером зерна 9–11 мкм, см. раздел 1.3). Калориметрические исследования мартенситных превращений проводили с использованием калориметра «Perkin Elmer» по методике, описанной в разделе 1.1.

Наведение ЭПФ и ОЭПФ осуществляли изгибом по схеме 8 (см. раздел 2.1, рис. 2.4), предусматривающей деформирование при температуре T_R (температура пика $B2 \rightarrow R$ превращения), выдержку под нагрузкой, охлаждение под нагрузкой до температуры –196°C, разгрузку, нагрев.

Схема изгиба и формулы для расчета параметров ЭПФ и ОЭПФ приведены в разделе 2.1. Величину наводимой деформации ϵ_d варьировали в интервале 10–18%. Следует заметить, что реальный диаметр образцов имел некоторый разброс в диапазоне значений 0.27–0.32 мм из-за колебаний исходного диаметра проволоки, а также вследствие травления для снятия оксидного слоя.

Температуры деформирования при наведении ЭПФ выбирали по калориметрическим кривым мартенситных превращений, полученных методом ДСК (рис. 1.23, табл. 1.15, раздел 1.2.3). В таблице 2.21 приведены температуры деформирования при наведении ЭПФ в соответствии с данными, полученными в разделе 1.2.3.

Таблица 2.21 – Температуры наведения эффектов памяти формы сплава Ti–50.7 ат.%Ni в разных структурных состояниях (соответствуют пику B2→R превращения)

Режим ПДО	350°C, 20 мин	430°C, 1 ч	500°C, 20 мин	600°C, 20 мин	600°C, 1 ч	700°C, 20 мин
Т-ра пика B2→R превращения, °C	–	32	10	–18	–18	–21

В таблице 2.22 и на рисунке 2.17 представлены результаты функциональных испытаний сплава Ti–50.7 ат.%Ni в разных структурных состояниях.

ПДО при 350°C, 20 мин. (структура возврата с начальной стадией полигонизации и кристаллизацией, размер структурных элементов 10–20 нм¹): поскольку в этом структурном состоянии все мартенситные превращения подавлены (см. рис. 1.23, табл. 1.15, раздел 1.2), определить температуру наведения ЭПФ не представляется возможным. Поэтому учитывая тенденцию к смещению температуры пика B2→R–превращения в область более низких температур при развитии процессов разупрочнения (см. рис. 1.23), для наведения ЭПФ по схеме R→B19' была выбрана температура деформирования 50°C. При увеличении наводимой деформации ε_t с 10.7% до 19.5 % величина упругой отдачи ε_{el} монотонно увеличивается с 1.6 до 6.8 % (см. рис. 2.17). Наведенная деформация ε_i изменяется с 9.1% до 12.7%, а обратимая деформация ЭПФ ε_r достигает максимального значения 10.6% при $\varepsilon_t = 15\%$. Полная обратимая деформация ε_r^{tot} достигает 15% при $\varepsilon_t = 15\%$. Величина ОЭПФ ε_{TW} изменяется незначительно: с 0.9 до 1.3 %. Максимальные значения критериев η и R составляют 18 % и 99% соответственно.

ПДО при 430°C, 20 мин (смешанная нанозеренная структура аустенита, состоящая из субзерен наносубзеренной структуры и нанокристаллических зерен, размер структурных элементов 15–30 нм): развитие процессов полигонизации, рекристаллизации и старения при повышении температуры ПДО до 430°C оказывает влияние на все исследуемые параметры (рис. 2.17 б). При увеличении наводимой деформации ε_t до 20.5% упругая отдача ε_{el} изменяется с 5% до 6.3%; величина наведенной деформации ε_i – с 6% до 4%; обратимая деформация ε_r во всем исследуемом интервале меньше значений ε_i примерно на 0,1 %. Остаточная деформация ε_f становится значимой (2.7%) при $\varepsilon_t = 20.5\%$. Полная обратимая деформация ε_r^{tot} не изменяется по сравнению с предыдущим случаем и

¹ Приводимые здесь и далее в тексте размеры структурных элементов определены по данным работ [10, 106, 113]) и результатам, полученным в разделе 1.2.1

увеличивается только при максимальном значении ε_t . Величина ОЭПФ ε_{TW} не изменяется по сравнению с более ранней стадией разупрочнения. Критерий η не превышает 14%, а критерий R остается на прежнем уровне.

ПДО при 500°C, 20 мин. (смешанная нанозеренная структура аустенита, размер структурных элементов 80–120 нм): совершенствование полигонизованной субструктуры аустенита, рост субзерен и рекристаллизованных зерен сопровождается некоторым повышением значений исследуемых параметров.

В исследуемом диапазоне наводимой деформации ε_{el} увеличивается с 3.7% до 9.8%; величина наведенной деформации ε_i – с 7% до 11 %, обратимой деформации ε_r – с 7% до 10.5%; величина ε_{TW} остается в диапазоне 2–2.6%. Максимальная полная обратимая деформация ε_r^{tot} достигает 20.3%. Критерий η повышается до 25%, а критерий R остается практически таким же.

ПДО при 600°C, 20 мин. (рекристаллизованная структура, средний размер зерна 1.3–1.8 мкм): завершение рекристаллизации приводит к дальнейшему повышению всех исследуемых характеристик (за исключением ε_{el}). Так, при увеличении наводимой деформации ε_t с 11 до 19 %, наведенная деформация ε_i увеличивается с 10 до 19 %, обратимая деформация ЭПФ ε_r – с 9.4 до 14.3 %, при этом остаточная деформация ε_f увеличивается с 0.6% до 4.5%. При увеличении наводимой деформации ε_t с 15% до 19% величина ε_{TW} практически не изменяется (2.4–2.1). Максимальное значение полной обратимой деформации ε_r^{tot} снижается до 14.4%. Максимальные значения критериев η и R достигают 40% и 94%.

ПДО при 600°C, 1 ч (рекристаллизованная структура аустенита, средний размер зерна аустенита 3–5 мкм): дальнейшее развитие и завершение процесса рекристаллизации при увеличении времени выдержки до 1 ч обеспечивает достижение обратимой деформации ЭПФ $\varepsilon_r = 15.0$ %, которое практически совпадает с величиной ε_r^{tot} при $\varepsilon_t = 15.3$ %. Эти значения обратимой и полной обратимой деформации более, чем в 2 раза превышает достигнутую на этом сплаве величину обратимой деформации [10, 18, 21, 23, 149] и является рекордно высоким (рис. 2.17 д).

Таблица 2.22 – Функциональные свойства сплава Ti–50.7 ат.% в разных структурных состояниях

Режим т/о	Структура	Функциональные свойства, %								
		ϵ_t , %	ϵ_i	ϵ_{el}	ϵ_T	ϵ_r^{tot}	ϵ_f	ϵ_{TW}	η	R
Температура наведения 50°C → −196°C										
350°C, 20мин	Возврат, начальная стадия полигонизации и кристаллизация	10.7	9.1	1.6	9.0	10.6	0.1	0.9	9.9	98.9
		13.0	9.1	4.0	9.0	12.9	0.1	1.1	12.1	98.9
		15.0	10.7	4.3	10.6	14.9	0.1	1.3	12.1	99.1
		19.5	12.7	6.8	7.2	14.0	5.5	1.3	18.1	56.7
Температура наведения 32°C → −196°C										
430°C, 30 мин	Смешанная наноструктура	10.7	5.7	5.1	5.6	10.6	0.1	0.8	14.2	98.2
		13.0	7.0	6.1	6.9	12.9	0.1	1.0	14.4	98.6
		15.0	9.1	5.9	9.0	14.9	0.1	0.6	6.6	98.9
		20.5	14.2	6.3	11.5	17.8	2.7	1.0	8.7	81.0
Температура наведения 10°C → −196°C										
500°C, 20 мин	Смешанная наноструктура, рост структурных элементов	10.7	7.0	3.7	6.9	10.6	0.1	1.9	27.1	98.6
		13.0	9.1	4.0	8.9	12.8	0.2	2.0	23.0	97.8
		15.0	10.0	5.0	9.8	14.8	0.2	1.9	19.0	98.0
		17.6	9.6	8.0	9.2	17.2	0.4	1.8	19.6	95.8
		21.1	11.3	9.8	10.5	20.3	0.8	2.6	24.8	92.9
Температура наведения −18°C → −196°C										
600°C, 20 мин	Рекристаллизация	10.7	10.0	0.7	9.4	10.1	0.6	1.7	17.6	94.0
		13.0	10.9	2.2	10.2	12.3	0.7	1.4	13.4	93.6
		15.0	13.6	1.4	11.7	13.0	2.0	2.4	20.9	85.6
		16.2	16.1	0.1	12.1	12.2	4.0	2.4	20.7	75.2
		16.2	16.1	0.1	12.6	12.7	3.5	2.0	15.9	78.3
		18.9	18.8	0.1	14.3	14.4	4.5	2.1	14.7	76.1
Температура наведения −18°C → −196°C										
600°C, 1 ч	Рекристаллизация, рост зерна	10.7	9.7	1.0	9.5	10.5	0.2	1.8	18.6	97.9
		12.3	12.2	0.1	11.2	11.3	1.0	2.4	21.4	91.8
		12.3	12.2	0.1	12.1	12.2	0.1	1.8	14.9	99.2
		13.0	12.5	0.5	11.7	12.2	0.8	1.5	12.4	93.7
		15.0	15.0	0.0	14.0	14.0	1.0	2.6	18.4	93.4
		15.3	15.2	0.1	15.0	15.1	1.0	1.0	6.7	98.7
		15.7	15.6	0.1	14.2	14.3	1.4	1.0	7.0	91.0
		18.9	18.8	0.1	14.3	14.4	4.5	1.0	7.0	76.1
Температура наведения −21°C → −196°C										
700°C, 20 мин	Рекристаллизация, рост зерна	10.7	10.7	0.0	6.0	6.0	4.8	2.2	37.2	55.6
		13.0	13.0	0.0	8.3	8.3	4.8	2.2	26.7	63.5
		15.0	14.3	0.7	9.5	10.2	4.8	3.2	33.1	66.7
		18.9	18.8	0.1	10.4	10.5	4.5	3.2	7.0	76.1

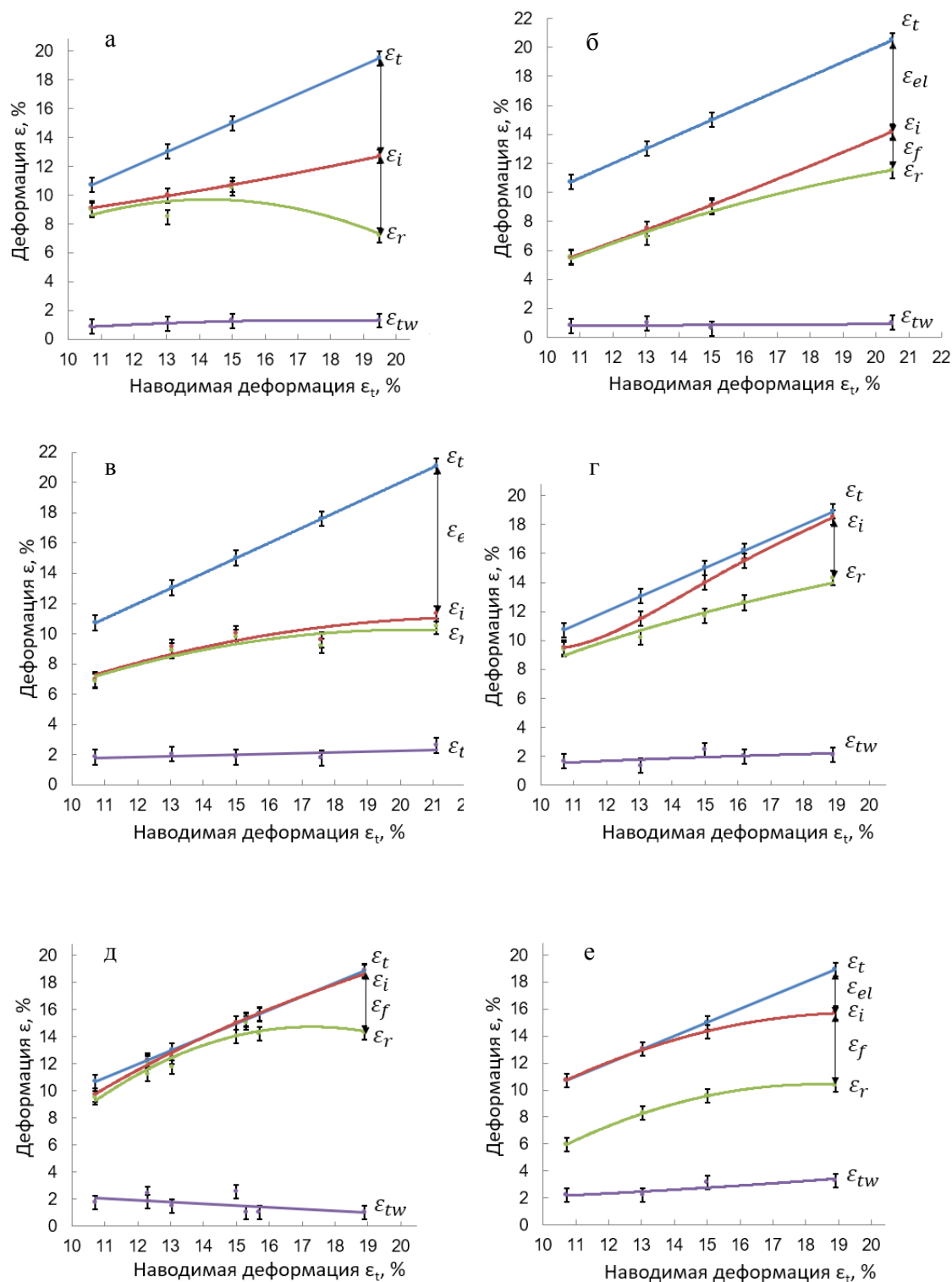


Рисунок 2.17 – Функциональные свойства сплава Ti–50.7 ат.%Ni на разных стадиях разупрочнения после холодного волочения с накопленной деформацией $\epsilon = 0.6$:

а) 350°C, 20 мин; б) 430°C, 1 ч; в) 500°C, 20 мин;
г) 600°C, 20 мин; д) 600°C, 1 ч; е) 700°C, 20 мин

ПДО 700°C 20 мин (рекристаллизованная структура аустенита, средний размер зерна 9–11 мкм): повышение температуры отжига до 700°C и как следствие рост рекристаллизованного зерна аустенита сопровождается деградацией всех основных

характеристик формозменения, вследствие увеличения остаточной деформации ε_f до 4.8–5.3%, за исключением величины ОЭПФ и критерия η , максимальное значение которого составляет до 37.2%.

Данный режим ПДО обеспечивает максимальный уровень ОЭПФ ($\varepsilon_{TW} = 3.2\%$) в интервале $\varepsilon_t = 15\text{--}19\%$, что свидетельствует о повышении уровня остаточных напряжений, связанном с развитием пластической деформации.

Таким образом, наибольшее разупрочнение, достигаемое при ПДО 700°C вследствие роста рекристаллизованного зерна до 9–11 мкм, приводит к резкому ухудшению большинства функциональных свойств сплава Ti–50.7 ат.% Ni: значительному росту остаточной деформации ε_f , уменьшению обратимой деформации ЭПФ и степени восстановления формы; обратимая деформация ОЭПФ при этом увеличивается.

Полученные результаты позволяют заключить следующее.

Наименьшие значения обратимой деформации ЭПФ и наибольшая величина упругой (включающей сверхупругую) отдачи во всем исследованном диапазоне ε_t наблюдаются в сплаве со смешанной структурой с размером зерна/субзерна до 120 нм (отжиг $350\text{--}500^\circ\text{C}$).

Задаваемые при наведении ЭПФ и ОЭПФ деформации, по-видимому, недостаточны для достижения дислокационного предела текучести, поэтому при разгрузке наведенная деформация упруго и частично сверхупруго возвращается. В пользу данного предположения свидетельствует также очень малая величина остаточной деформации ε_f .

В результате низкотемпературного ПДО при 350°C плотность дислокаций в аустените остается весьма высокой, и это способствует подавлению мартенситных превращений (см. рис. 1.23, раздел 1.2.3). Однако, относительно высокие значения обратимой деформации 9–10.6% свидетельствуют о том, что реализация мартенситных превращений становится возможной под нагрузкой с последующей стабилизацией образовавшегося мартенсита напряжений при охлаждении. Задаваемые при наведении ЭПФ и ОЭПФ значения наводимой деформации до 15%, по-видимому, недостаточны для достижения дислокационного предела текучести, поэтому при разгрузке наведенная деформация упруго и частично сверхупруго возвращается. В пользу данного предположения свидетельствует также очень малая величина остаточной деформации ε_f . При увеличении наводимой деформации до 20% остаточная деформация резко возрастает до 5.5%, а обратимая деформация снижается до 7.2%, что свидетельствует о превышении дислокационного предела текучести и вовлечении пластической деформации. В то же время величина полной обратимой деформации ε_r^{tot} снижается незначительно (с 15 % до 14%) за счет увеличения вклада упругой отдачи до 6.8% (см. рис. 2.17 а, табл. 2.21).

При температуре 430°C процессы старения протекают наиболее интенсивно, причем это происходит при одновременном развитии процессов полигонизации и рекристаллизации. Плотность дислокаций при этом снижается, но выделение частиц фазы Ti_3Ni_4 в процессе старения оказывают упрочняющее действие на матрицу, что влечет за собой повышение дислокационного предела текучести, и как следствие, величину упругой отдачи, что свидетельствует о дестабилизации мартенсита напряжений, образующегося под нагрузкой. Дислокационный предел текучести при наводимой деформации до 20.5% уже достигается, о чем свидетельствует повышение остаточной деформации до 2.7% по сравнению с меньшими значениями наводимой деформации (см. рис. 2.17 б, табл. 2.21). $B2 \rightarrow R$ –превращение при охлаждении уже реализуется, но образование $B19'$ –мартенсита остается подавленным (см. рис. 1.23, раздел 1.2.3). Полная обратимая деформация ε_r^{tot} увеличивается до 17.8%.

Рост размера структурных элементов до 80–120 нм (ПДО 500°C, 20 мин) сопровождается уменьшением плотности дислокаций. Превращение $R \rightarrow B19'$ остается подавленным (см. рис. 1.23, раздел 1.2.3). Интенсивность процесса старения при этой температуре снижается, а размер структурных элементов еще достаточно мал. Предположительно, этот фактор при условии декорирования субграниц частицами фазы старения оказывается определяющим для характеристик формовосстановления: величина ε_r остается относительно невысокой в исследуемом диапазоне значений ε_t . Наводимая ε_r^{tot} остается такой же высокой 17.8% как на более ранних стадиях разупрочнения (см. рис. 2.17 в, табл. 2.21).

Повышение температуры ПДО до 600°C, 20 мин приводит к завершению процесса рекристаллизации и связанному с этим дальнейшему уменьшению плотности дислокаций. Появление $R \rightarrow B19'$ –превращения приводит к заметному росту обратимой деформации и ОЭПФ. Уменьшение максимальной упругой отдачи ε_{el} до 2%, (см. рис. 2.17 г, табл. 2.21) и снижению значений полной обратимой деформации ε_r^{tot} до 14.4%, что логично связать со стабилизацией $B19'$ –мартенсита при разгрузке. При температуре 600°C процессы старения практически затухают, и фактор влияния снижения плотности дислокаций становится лидирующим в управлении характеристиками формовосстановления, что подтверждается уменьшением вклада упругой составляющей.

Эти изменения облегчают протекание мартенситных превращений, и обратимая деформация ε_r достигает значения 14.3%, которое превышает теоретический ресурс деформации кристаллической решетки 10.5 % исследуемого сплава.

Рост рекристаллизованного зерна В2-аустенита до 3–5 мкм при увеличении времени выдержки при 600⁰С до 1 ч приводит к дальнейшему уменьшению плотности дислокаций и дислокационного предела текучести. Полностью рекристаллизованная структура аустенита с размером зерна 3–5 мкм обеспечивает максимальные значения обратимой деформации ЭПФ 14.0 – 15.0% в интервале значений наводимой деформации $\varepsilon_t = 15 - 19\%$. Величина обратимой деформации $\varepsilon_r = 15.0 \%$ является аномально высокой и максимальной по сравнению с ранее достигнутыми для сплава Ti–50.7 ат.%Ni; полученное значение в 2 раза превышает ранее достигнутый уровень значений [10, 18, 21, 23, 149] и в 1.5 раза превосходит теоретический (кристаллографический) ресурс деформации решетки при мартенситном превращении в исследуемом сплаве. Этот результат обеспечивается при наводимой деформации 15.3%. Вклад упругой отдачи еще более снижается, что влечет за собой снижение полной обратимой деформации ε_r^{tot} до 15.1%. Величина остаточной деформации ε_f при этом достигает 1%, что свидетельствует о протекании пластической деформации аустенита

Рост рекристаллизованного зерна аустенита до 9–11 мкм (ПДО 700⁰С, 20 мин) приводит к снижению обратимой деформации ЭПФ до 6 – 10 % и полной обратимой деформации ε_r^{tot} до такого же уровня за счет уменьшения вклада упругой отдачи. Рост остаточной деформации до 5% является следствием дальнейшего снижения предела текучести и увеличением вклада пластической деформации. По-видимому, эти факторы становятся определяющими при отсутствии старения, которое при этой температуре не идет. Как было отмечено выше, данный режим и полученная в результате структура обеспечивают максимальный уровень значений ОЭПФ $\varepsilon_{TW} = 3.2 \%$ (в условиях данного эксперимента), что также подтверждает роль остаточных напряжений в управлении ОЭПФ.

Выявленные закономерности позволяют проследить эволюцию параметров ЭПФ и ОЭПФ в зависимости от размера структурных элементов на разных стадиях разупрочнения. На рисунке 2.18 приведены диаграммы, построенные при значениях наводимой деформации ε_t 15–16% и 19–20%.

Характер эволюции обратимой деформации ЭПФ и полной обратимой деформации имеет выраженный экстремальный характер. При наводимой деформации $\varepsilon_t = 15.0-16.0\%$ максимальная обратимая деформация $\varepsilon_r = 15.0 \pm 0.7\%$ реализуется в диапазоне значений размеров рекристаллизованного зерна 2–7 мкм (рис. 2.18 а). Максимальная полная обратимая деформация ε_r^{tot} на таком же уровне значений реализуется в этом же диапазоне значений размеров зерна, а также в диапазоне значений 15–120 нм. Минимальные

значения остаточной деформации ε_f , не превышающие 0.2%, соответствуют области существования смешанной наноструктуры (до 0.1 мкм включительно), и приближаются к 5% при максимальном размере рекристаллизованного зерна 7–9 мкм. Величина ОЭПФ ε_{TW} монотонно увеличивается с 1% в материале с минимальным размером структурных элементов смешанной наноструктуры до 2.6% при развитии рекристаллизации.

При увеличении наводимой деформации до 19–20% диапазон значений структурных элементов, в котором реализуется максимальная обратимая деформация ε_r , расширяется до 1–7 мкм.

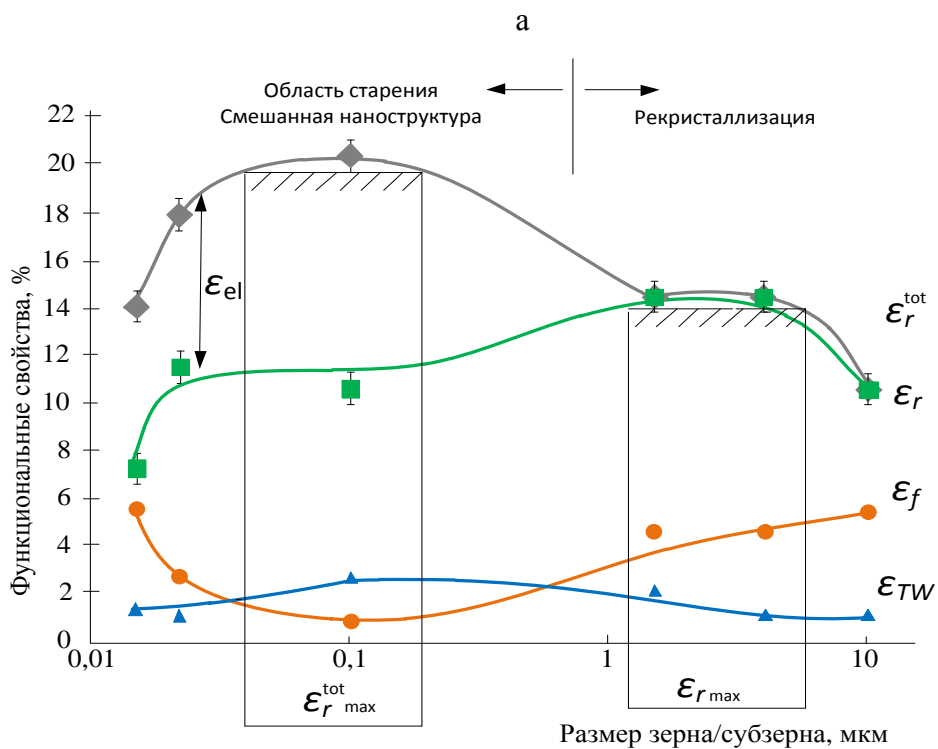
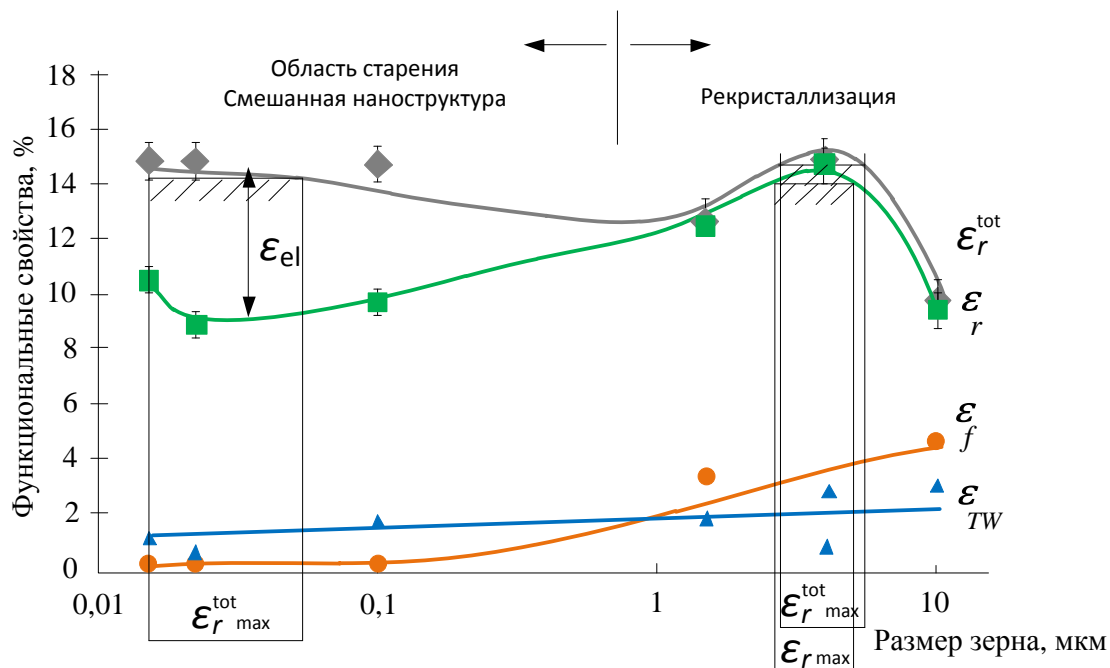
При этом диапазон значений структурных элементов, в котором реализуются максимальные значения $\varepsilon_r^{tot} = 20 \pm 1\%$, смещается в область значений размеров зерна/субзерна $\sim 30\text{--}150$ нм (рис. 2.18 б).

Максимальные значения остаточной деформации ε_f в обоих случаях приходятся на область существования рекристаллизованной структуры и на узкую область смешанной наноструктуры с размером структурных элементов 10–20 нм, формирующейся на самой начальной стадии разупрочнения.

Таким образом, проведенные эксперименты позволяют определить условия реализации максимальных значений параметров ЭПФ и ОЭПФ в сплаве Ti–50.7 ат.% Ni: аномально высокую величину обратимой деформации $\varepsilon_r = 15 \pm 0.7\%$ обеспечивает рекристаллизованная структура с мелким зерном (2 – 7 мкм), полученная в результате ПДО при температуре 600°C, 1 час, при наводимой деформации $\varepsilon_t = 15\text{--}16\%$; наибольшую величину $\varepsilon_{TW} = 3.2\%$ обеспечивает рекристаллизованная структура аустенита с более крупным зерном 8–10 мкм (в результате отжига при 700°C, 20 мин) при той же наводимой деформации.

Аномально высокие величины полной обратимой деформации $\varepsilon_r^{tot} = 20 \pm 1\%$ реализуются при развитии процессов полигонизации и рекристаллизации в диапазоне размеров структурных элементов 30–150 нм при наводимой деформации 19–20%.

Анализ диаграмм позволяет выделить области преимущественного влияния тех или иных факторов, превалирующих в управлении параметрами ЭПФ. На ранних стадиях разупрочнения (ПДО 350 – 500°C), когда высокая плотность дефектов структуры обуславливает высокий дислокационный предел текучести, вклад упругой (сверхупругой) составляющей в формовосстановление максимален, общее формовосстановление наиболее полное, остаточная деформация ε_f пренебрежимо мала. Высокий дислокационный предел текучести в интервале температур ПДО 350–500°C обуславливает широкий температурный интервал сверхупругости.



б

Рисунок 2.18 – Эволюция характеристик формовосстановления сплава Ti–50.7ат. % Ni в зависимости от размера зерна/субзерна на разных стадиях разупрочнения в диапазоне значений $\epsilon_t = 15\text{--}16\%$ (а) и $\epsilon_t = 19\text{--}20\%$ (б). Диапазон значений структурных элементов, соответствующий максимальным значениям ϵ_r и ϵ_r^{tot} , выделен штриховкой

Снижение дислокационного предела текучести в результате завершения рекристаллизации при 600°C выводит сплав из интервала проявления сверхупругости в интервал наведения ЭПФ что проявляется в резком снижении упругой отдачи при разгрузке и росту обратимой деформации до аномально высоких значений 14–15%, Полная обратимая деформация несколько снижается за счет роста остаточной деформации ε_f до 3 – 4.5 %.

После отжига при 700°C, когда размер рекристаллизованного зерна аустенита достигает 8–10 мкм, развитие пластической деформации аустенита становится определяющим фактором в управлении характеристиками формовосстановления вследствие снижения дислокационного предела текучести. Сильное разупрочнение предотвращает сверхупругость. Рост остаточной деформации до 5% приводит к снижению обратимой деформации ЭПФ до 8–10%, и достижению максимального уровня значений ОЭПФ $\varepsilon_{tw} = 3.2$ % (в условиях данного эксперимента). Величина полной обратимой деформации снижается до 10.5%.

Определен диапазон размеров зерна/субзерна В2-аустенита сплава Ti–50.7%Ni (3–5 мкм) при котором реализуется максимальная обратимая и полная обратимая деформация.

2.2.2.2. Функциональные свойства нестарееющего сплава Ti–50.0 ат.% Ni

Сплав Ti–50.0 ат.%Ni был получен вакуумно-индукционной плавкой (печь ОППФ – 3М) в ЗАО «Промышленный центр МАТЭКС». Исследования проводили на проволоке диаметром 0.3 мм с накопленной деформации $\varepsilon = 44\%$ ($e = 0.6$). Технологическая схема получения проволоки приведена на рисунке 1.12 и подробно описана в разделе 1.2.

Последеформационный отжиг проводили в интервале температур 250–700°C для получения спектра структурных состояний от стадии возврата до полностью рекристаллизованной структуры аустенита (с последующим охлаждением в воде). При выборе режимов термообработки руководствовались данными, полученными в работах [113, 118]. Режимы термообработки и соответствующие им структурные состояния приведены в таблице 2.19 (см. раздел 2.2.2). В качестве контрольной обработки был выбран рекристаллизационный отжиг при 700°C (30 мин).

Наведение ЭПФ и ОЭПФ осуществляли изгибом по схеме 8 (см. раздел 2.1, рис. 2.4), предусматривающей деформирование при температуре T_R (температура пика В2→R превращения), выдержку под нагрузкой, охлаждение под нагрузкой до температуры ниже окончания мартенситного превращения разгрузку, нагрев. Температуры

деформирования при наведении ЭПФ, которые приведены в таблице 2.23, выбирали по калориметрическим кривым мартенситных превращений, полученным методом ДСК в работе [113, 118].

Схема изгиба и формулы для расчета параметров ЭПФ и ОЭПФ приведены в разделе 2.1 (см. рис. 2.3). Величину наводимой деформации ϵ_t варьировали в интервале 10 – 18%. Методика наведения и измерения функциональных характеристик подробно описана в разделе 2.1

Нагрев образцов после снятия нагрузки осуществляли последовательно до 100 и 200°C. Следует заметить, что температура нагрева при формовосстановлении может влиять только на параметры, измеряемые по завершении нагрева: ϵ_t , ϵ_f , на производные от этих параметров η и R , а также ϵ_{TW} , измеряемых при повторном охлаждении в отсутствии нагрузки.

Таблица 2.23 – Температуры наведения эффектов памяти формы сплава Ti–50.0 ат.%Ni в разных структурных состояниях (соответствуют пику B2→R превращения; определены по калориметрическим кривым, приведенным в [113])

Режим ПДО	250°C, 1 ч	300°C, 1 ч	350°C, 1 ч	450°C, 30 мин	500°C, 1 ч	700°C, 30 мин
Т-ра пика B2→R превращения, °C	50	45	45	45	42	40*

*При отсутствии B2→R–превращения наведение ЭПФ осуществляли при температуре начала мартенситного превращения B2→(R)→B19'

Функциональные свойства сплава Ti–50.0 ат.%Ni в разных структурных состояниях в диапазоне наводимой деформации ϵ_t от 10 до 18% приведены в таблицах 2.24 и 2.25 и на рисунках 2.19 и 2.20.

ПДО при 250°C, 1 ч (дислокационная субструктура возврата с начальной стадией полигонизации, кристаллизация аморфной составляющей; средний размер структурных элементов 50 нм²): в интервале значений $\epsilon_t = 10\text{--}13\%$ величина упругой отдачи ϵ_{el} увеличивается с 8.5% до 11.6%. Значения ϵ_i и ϵ_r изменяются экстремально и практически совпадают: их максимальные значения достигают 3.8% и 3.6% соответственно при $\epsilon_t = 12.3\%$ при нагреве до 100°C; (см. рис. 2.19 а), а затем снижаются более чем в 2 раза при $\epsilon_t = 13.3\%$. Величина наводимой деформации $\epsilon_r^{tot} = 13\%$ достигает максимального значения при $\epsilon_t = 13.3\%$. Величина ОЭПФ (ϵ_{TW}) незначительна и не превышает 0.8%. Критерий

² Приводимые здесь и далее в тексте размеры структурных элементов были определены в работе [113, 118].

эффективности ОЭПФ достигает максимального значения $\eta_{\max} = 39\%$ при $\varepsilon_t = 13.3\%$. Изменение степени восстановления формы R носит экстремальный характер: $R_{\max} = 95\%$ при $\varepsilon_t = 12.3\%$.

При повышении температуры нагрева до 200°C уровень значений и закономерности изменения параметров ЭПФ и ОЭПФ, реализуемые после нагрева до 100°C , в целом сохраняются (рис. 2.20 а). Отмечается уменьшение ε_f до 0.1% при $\varepsilon_t = 13.3\%$ и, как следствие, рост ε_{TW} до 0.8% . Критерии η и R увеличиваются во всем диапазоне ε_t . Критерий η достигает максимального значения 50% при $\varepsilon_t = 13.3\%$; критерий R сохраняется на уровне $93 - 97\%$.

ПДО 300°C , 1 ч (смешанная наноструктура, средний размер структурных элементов ~ 70 нм): развитие процесса полигонизации и рекристаллизации при повышении температуры отжига сопровождается изменением характера эволюции функциональных свойств (рис.2.19 б).

Изменение ε_i и ε_r коррелирует с изменением ε_f , которая до достижения $\varepsilon_t = 13.3\%$ не превышает 0.1% , а при $\varepsilon_t = 14.8\%$ увеличивается до 1.4% . Величина ОЭПФ ε_{TW} во всем исследуемом интервале ε_t незначительна и не превышает 0.7% ; критерий η при этом увеличивается с 2.4 до 12.3% . Максимальное значение критерия R достигает 98.4% в диапазоне значений $\varepsilon_t = 11.7 - 13.3\%$. При повышении температуры нагрева до 200°C значения и закономерности изменения параметров ЭПФ и ОЭПФ остаются такими же (см. рис. 2.20 б).

ПДО 350°C , 1 ч (смешанная наноструктура, средний размер структурных элементов 200 нм): повышение температуры ПДО до 350°C и связанное с этим совершенствование полигонизованной субструктуры, рост субзерен и зерен сопровождается дальнейшим изменением характера эволюции исследуемых параметров (рис.2.19 в). Диапазон изменения ε_{cl} по сравнению с предыдущим режимом не изменяется. Наведенная ($\varepsilon_i = 8 - 8.5\%$) и обратимая деформация ($\varepsilon_r = 8\%$) реализуется в диапазоне значений ($\varepsilon_t = 9 - 15.3\%$). Величина ε_{TW} незначительна; как следствие, максимальное значение критерия η составляет всего 8.6% при $\varepsilon_t = 13.7\%$; критерий R остается на высоком уровне значений $95 - 99\%$ в исследуемом диапазоне ε_t . При повышении температуры нагрева до 200°C закономерности изменения параметров ЭПФ и ОЭПФ и их значения, реализуемые после нагрева до 100°C , сохраняются (рис. 2.20 в).

Таблица 2.24 – Функциональные свойства сплава Ti–50.0ат.% в разных структурных состояниях; после нагрева до 100°C

Режим т/о	Структура	ε_t . %	ε_i .	ε_{el}	ε_f	ε_r	ε_r^{tot}	ε_{TW}	η	R
Температура наведения 50°C→ 0°C										
250°C. 1 ч	Возврат. начальная стадия полигонизации и кристаллизация	10.1	1.6	8.5	0.2	1.4	9.9	0.2	14.5	87.3
		12.3	3.8	8.4	0.2	3.6	12.1	0.2	5.5	94.8
		13.3	1.7	11.6	0.4	1.3	12.9	0.5	38.8	76.2
Температура наведения 45°C → 0°C										
300°C. 1 ч	Смешанная наноструктура	9.7	1.6	8.2	0.1	1.5	9.6	0.0	0.0	93.7
		11.7	6.2	5.5	0.1	6.1	11.6	0.4	6.5	98.4
		13.3	6.1	7.2	0.1	6.0	13.2	0.4	6.6	98.4
		14.8	6.9	7.9	1.4	5.5	13.4	0.7	12.3	80.0
Температура наведения 45°C → 0°C										
350°C. 1 ч	Смешанная наноструктура. рост структурных элементов	9.1	4.0	5.1	0.1	3.9	9.0	0.3	7.6	97.5
		12.3	8.5	3.8	0.4	8.1	11.9	0.4	4.9	95.3
		13.7	8.3	5.4	0.2	8.1	13.5	0.7	8.6	97.6
		14.8	8.0	6.8	0.1	7.9	14.7	0.2	2.5	98.8
		15.3	7.1	8.1	0.1	7.0	15.2	0.2	2.8	98.6
Температура наведения 45°C → 0°C										
450°C. 30 мин	Рекристаллизация	9.7	5.0	4.7	2.3	2.7	7.4	1.9	69.6	53.4
		11.5	8.3	3.2	1.3	7.0	10.2	3.0	43.3	84.5
		13.3	11.3	2.0	3.5	7.8	9.8	2.5	32.6	69.2
		15.3	9.7	5.5	2.7	7.0	12.5	2.2	31.6	72.1
Температура наведения 42°C → 0°C										
500°C. 1 ч	Рекристаллизация. рост зерен	10.1	8.5	1.6	4.5	4.0	5.6	1.3	33.6	47.2
		11.1	8.3	2.9	2.3	5.9	8.8	2.8	47.0	71.6
		13.7	9.7	4.0	3.3	6.5	10.4	3.0	46.0	66.3
Температура наведения 40°C → 0°C										
700°C. 30 мин	Рекристаллизация. рост зерен	9.7	9.9	0.0	5.7	4.2	4.2	0.7	16.6	42.9
		10.3	10.5	0.0	6.2	4.3	4.3	1.0	24.4	40.9
		11.5	10.6	0.9	7.2	3.3	4.2	1.4	40.9	31.4

Тенденция, выявленная в ходе развития процессов разупрочнения В2–аустенита при повышении температуры ПДО с 250°C до 350°C, заключается в понижении вклада упругой отдачи и увеличении вклада обратимой деформации ЭПФ в суммарное формоизменение. При этом остаточная деформация остается весьма малой, а степень восстановления формы высокой.

ПДО при 450°C, 30 мин (полностью рекристаллизованная структура аустенита, средний размер зерен 5.5 мкм): завершение процесса рекристаллизации при повышении температуры ПДО до 450°C сопровождается качественными и количественными изменениями всех исследуемых параметров (рис. 2.19 г), которые заключаются в следующем:

Таблица 2.25 – Функциональные свойства сплава Ti–50.0ат.% в разных структурных состояниях; после нагрева до 200°C

Режим т/о	Структура	ε_t . %	ε_i .	ε_{el}	ε_f	ε_r	ε_r^{tot}	ε_{TW}	η	R
Температура наведения 50°C→ 0°C										
250°C. 1 ч	Возврат. начальная стадия полигонизации и кристаллизация	10.1	1.7	8.4	0.1	1.6	10.0	0.3	19.0	94.0
		12.3	3.8	8.4	0.1	3.7	12.2	0.3	8.0	97.4
		13.3	1.7	11.6	0.1	1.6	13.1	0.8	49.8	92.8
Температура наведения 45°C → 0°C										
300°C. 1 ч	Смешанная наноструктура	9.7	1.6	8.2	0.1	1.5	9.6	0.0	0.0	93.7
		11.5	6.2	5.3	0.2	6.0	11.3	0.5	8.3	96.8
		13.3	6.1	7.2	0.1	6.0	13.2	0.6	9.9	98.4
		14.8	6.9	7.9	1.5	5.4	13.3	0.7	12.5	78.6
Температура наведения 45°C → 0°C										
350°C. 1 ч	Смешанная наноструктура. рост структурных элементов	9.1	4.0	5.1	0.1	3.9	9.0	0.3	7.6	97.5
		12.3	8.5	3.8	0.4	8.1	11.9	0.4	4.9	95.3
		13.7	8.3	5.4	0.1	8.2	13.6	0.8	9.7	98.8
		14.8	8.0	6.8	0.1	7.9	14.7	0.2	2.5	98.8
		15.3	7.1	8.1	0.1	7.0	15.2	0.2	2.8	98.6
Температура наведения 45°C → 0°C										
450°C. 30 мин	Рекристаллизация	9.7	5.0	4.7	1.3	3.7	8.5	1.3	35.9	74.5
		11.5	8.3	3.2	1.2	7.1	10.3	1.7	24.4	85.6
		13.3	11.3	2.0	2.2	9.0	11.0	1.1	12.6	80.0
		15.3	9.7	5.5	2.0	7.8	13.3	1.0	12.2	79.9
Температура наведения 42°C → 0°C										
500°C. 1 ч	Рекристаллизация. рост зерна	10.1	8.5	1.6	4.5	4.0	5.6	1.3	33.6	47.2
		11.1	8.3	2.9	2.2	6.1	9.0	2.2	35.3	73.9
		13.7	9.7	4.0	2.6	7.1	11.1	2.0	28.7	73.0
Температура наведения 40°C → 0°C										
700°C. 30 мин	Рекристаллизация. рост зерна	9.7	9.7	0.0	5.7	4.2	4.2	0.7	16.6	42.9
		10.3	10.3	0.0	6.2	4.3	4.3	1.0	24.4	40.9
		11.5	10.6	3.9	7.2	3.3	7.2	1.4	40.9	31.4

Величина упругой отдачи ε_{el} значительно снижается (по сравнению с более ранними стадиями разупрочнения) и достигает минимального значения 2.0% при $\varepsilon_t = 13.3\%$.

1. Экстремальный характер изменения величин ε_i и ε_r становится ярко выраженным, при этом параметры ε_i и ε_r достигают максимальных для этого сплава значений 11.3% и 9.0 после нагрева до 200°C (по сравнению с предшествующими результатами) и заметно различаются между собой за счет увеличения вклада остаточной деформации ε_f (см. рис. 2.20 г).

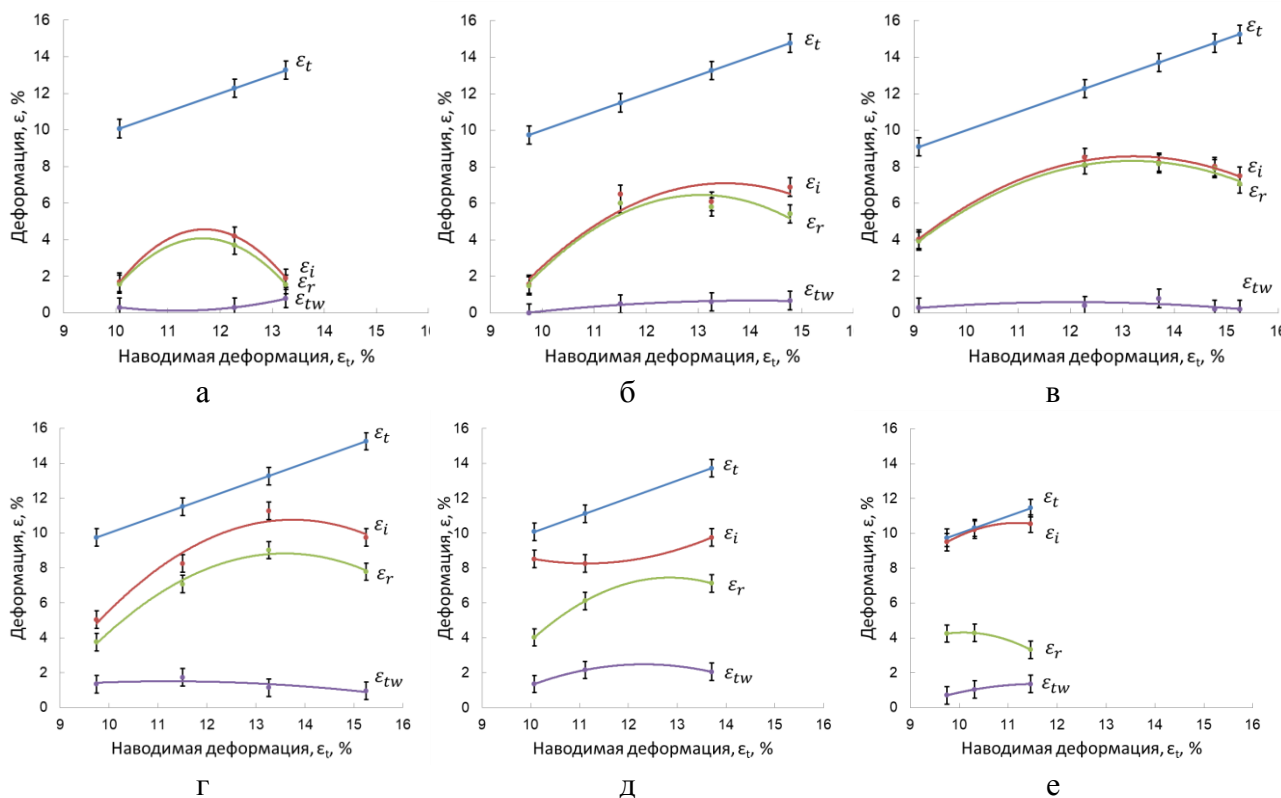


Рисунок 2.19 – Эволюция параметров ЭПФ и ОЭПФ сплава Ti–50.0 ат.% Ni в зависимости от степени наводимой деформации режима после различных режимов ПДО: а) 250°C, 1 ч; б) 300°C, 1 ч; в) 350°C, 1 ч; г) 450°C, 30 мин; д) 500°C, 1 ч; е) 700°C, 30 мин; после нагрева при восстановлении формы до 100°C

2. Величина ОЭПФ ε_{TW} также достигает наибольших значений 3% снижается (по сравнению с более с ранними стадиями разупрочнения).
3. Критерий η также значительно превышает ранее полученные значения и достигает 69% при $\varepsilon_t = 10.5\%$. Критерий R напротив, заметно уменьшается во всем диапазоне до 53.4% при $\varepsilon_t = 9.7\%$ и увеличивается до 85 % при $\varepsilon_t = 11.5\%$.
4. Повышение температуры нагрева до 200°C сопровождается явными изменениями значений параметров, определяемых после восстановления формы: (см. рис. 2.20 г): ε_r возрастает до 9%, ε_t и ε_{TW} синхронно снижаются. Соответственно снижается критерий η снижается до 12 – 36%, а R повышается до 75 – 85%.

Таким образом, развитие разупрочнения, обусловленное завершением рекристаллизации В2-фазы при повышении температуры ПДО от 250°C до 450° приводит к еще большему уменьшению вклада упругой отдачи в общее формовосстановление (за счет уменьшения или исчезновения ее сверхупругой составляющей), дополнительному увеличению обратимой деформации ЭПФ ε_r , а также обратимой деформации ОЭПФ (ε_{TW}).

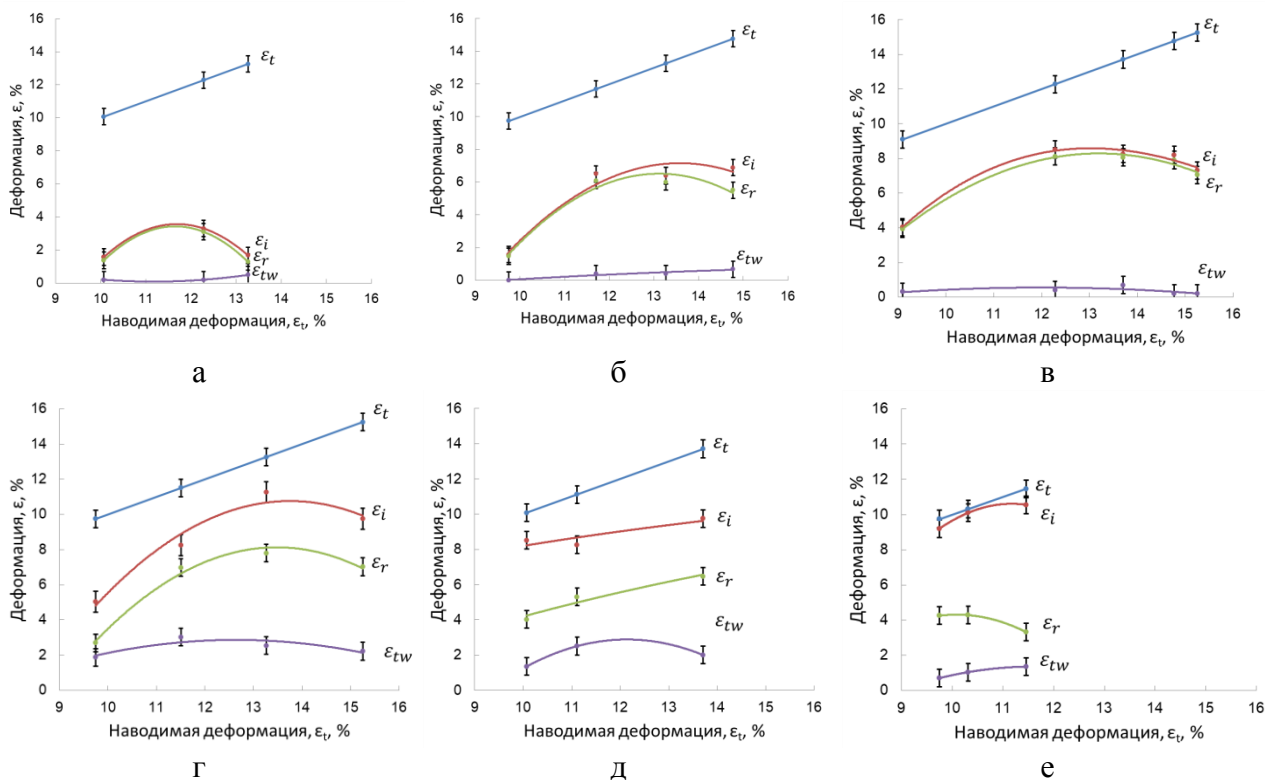


Рисунок 2.20 – Эволюция параметров ЭПФ и ОЭПФ сплава Ti–50.0 ат.% Ni в зависимости от степени наводимой деформации режима после различных режимов ПДО: а) 250°C, 1 ч; б) 300°C, 1 ч; в) 350°C, 1 ч; г) 450°C, 30 мин; д) 500°C, 1 ч; е) 700°C, 30 мин; после нагрева при восстановлении формы до 200°C

ПДО при 500°C, 1 ч (рекристаллизованная структура аустенита, средний размер зерна 10 мкм): рост рекристаллизованного зерна приводит к качественным и количественным изменениям параметров ЭПФ и ОЭПФ по сравнению с более мелкозернистой структурой (ПДО 430°C, 30 мин).

Увеличение упругой отдачи ε_{el} носит монотонный характер: ее значение увеличивается с 1.6% до 4%; изменение ε_r утрачивает экстремальный характер изменения, но заметно более сглаженным (рис.2.19 д). Критерий η относительно высок и составляет 33–47%. Критерий R увеличивается с 47%, достигает максимума 71.6% при $\varepsilon_t = 11\%$, затем немного снижается (до 66.3% при $\varepsilon_t = 13.7\%$).

При повышении температуры нагрева до 200°C характер эволюции исследуемых параметров сохраняется. При этом отмечается некоторое повышение ε_r (до 7%), и снижение ε_f до 2.7 и ε_{TW} до 2.2 % при $\varepsilon_t = 16\%$ (рис. 2.20 д). Как и в предыдущих случаях, отмечается корреляция в снижении ε_f и ε_{TW} , что свидетельствует о роли ориентированных остаточных напряжений в управлении величиной ОЭПФ. Критерий η снижается с 33.6 до 28.7%, а критерий R увеличивается с 47% до 74% при $\varepsilon_t = 11\%$.

Важно отметить, что значение $\varepsilon_{TW} = 3.0\%$ после нагрева до 100°C, является максимальным для экваторного никелида титана.

ПДО 700°C, 30 мин (рекристаллизованная структура аустенита, размер зерен 7–9 мкм): рост зерна аустенита с повышением температуры рекристаллизации с 500 до 700°C приводит к существенному изменению характера эволюции параметров ЭПФ и ОЭПФ. Упругая отдача ϵ_{el} практически не определяется при значениях ϵ_t до 10% (рис. 2.19 е). Величина наведенной деформации ϵ_i по сравнению с предыдущими режимами обработки несколько выше (~10%), что является следствием уменьшения упругой отдачи. Величина ОЭПФ невелика (1.4% при $\epsilon_t = 11.5\%$). Максимальное значение обратимой деформации ϵ_r не превышает 4.3% (при нагреве до 100°C). В то же время величина остаточной деформации ϵ_f достаточно велика и изменяется от 5.7% до 7.2%. Критерий η увеличивается с 16% до 41%, а степень восстановления формы R очень мала и снижается с 43.4% до 31.4%. При повышении температуры нагрева до 200°C значения всех параметров остаются неизменными (см. рис. 2.20 е).

Таким образом, наибольшее разупрочнение, достигаемое при ПДО 700°C, приводит к резкому ухудшению функциональных свойств сплава Ti–50,0 ат.% Ni: значительному увеличению остаточной деформации ϵ_f , уменьшению обратимой деформации ЭПФ, ОЭПФ и степени восстановления формы.

Полученные результаты представляются в целом вполне закономерными.

На начальной стадии разупрочнения (ПДО 250°C) плотность дислокаций в аустените остается достаточно высокой и, как следствие, дислокационный предел текучести также достаточно высок. Задаваемые при наведении ЭПФ и ОЭПФ деформации, по-видимому, являются недостаточными для достижения дислокационного предела текучести, поэтому при разгрузке наведенная деформация упруго и частично сверхупруго возвращается. В пользу данного предположения свидетельствует также очень малая величина остаточной деформации ϵ_f .

Мартенситное превращение $R \rightarrow B19'$ в сплаве с такой структурой подавлено [113, 118], и поскольку именно полнота протекания этих превращений отвечает за реализацию ЭПФ и ОЭПФ, эти характеристики оказываются незначительными. Уменьшение характеристик формовосстановления при увеличении наводимой деформации ϵ_t с 12% до 13%, очевидно, связано с еще большим повышением плотности дислокаций в структуре при увеличении наводимой деформации и вклада сверхупругого возврата.

Развитие процессов формирования субзерен при полигонизации и развитие рекристаллизации (ПДО при 300–350°C, 1 ч) сопровождается уменьшением плотности свободных дислокаций. Мартенситное превращение $R \rightarrow B19'$ после ПДО при 300°C остается подавленным и реализуется после ПДО при 350°C, что сопровождается ростом обратимой деформации до 7–8%. Предел текучести с повышением температуры ПДО в

этом интервале снижается, но остается еще достаточно высоким, поэтому и величина упругой (и, частично, сверхупругой отдачи) хотя и снижается, но еще остается достаточно большой (5–8%).

Следует заметить, что в рассмотренных случаях (при температурах ПДО до 350°C) величины ε_f и ε_{TW} весьма невелики (см. рис. 2.19 а–в, 2.20 а–в), что подтверждает роль остаточных напряжений в управлении параметрами ОЭПФ: усилия, развиваемые при наведении ЭПФ и ОЭПФ, в такой сильно упрочненной структуре оказываются недостаточными для генерации требуемого уровня остаточных напряжений.

Повышение температуры ПДО до 450°C, 30 мин приводит к завершению рекристаллизации и заметному росту всех (кроме ε_{el}) исследуемых параметров ЭПФ и ОЭПФ. Уменьшение величины упругой отдачи ε_{el} (см. рис. 2.19 г, 2.20 г) связано, по-видимому, со снижением плотности дислокаций на порядок. Эти изменения облегчают протекание фазовых превращений, и обратимая деформация ЭПФ ε_r достигает максимального значения (9%), близкого к теоретическому ресурсу деформации кристаллической решетки поликристаллического сплава Ti–50.0 ат.% Ni (11.2 %) [150].

Предел текучести в таком материале еще заметнее снижается, поэтому, усилия, развиваемые при наведении ЭПФ и ОЭПФ, оказываются достаточными для начала процессов пластической деформации в этих объемах. Об этом свидетельствует скачкообразный рост остаточной деформации ε_f (до 1.3–3.5%, см. рис. 2.19 г), которая несколько уменьшается при повышении температуры нагрева до 200°C (см. рис. 2.20 д). Последнее свидетельствует о стабилизации мартенсита в процессе деформирования при наведении ЭПФ, поскольку для окончания обратного мартенситного превращения (и связанного с ним восстановления формы) требуется дополнительный нагрев. Изменение величины ОЭПФ при этом коррелирует одновременно с величиной остаточной деформации (достигая значений 2 – 3% после нагрева до 100°C, и затем снижаясь до 1.0–1.7% после нагрева до 200°C), что подтверждает определяющую роль остаточных напряжений в управлении ОЭПФ.

Рост зерна при повышении температуры ПДО до 500°C приводит к дальнейшему снижению плотности дислокаций и дислокационного предела текучести, что проявляется в довольно высоких значениях ε_f (2.3–4.5%), вследствие пластической деформации В2–аустенита. Соответственно обратимая деформация ЭПФ уменьшается по сравнению с уровнем, достигнутым в сплаве с более мелкозернистой структурой (ПДО 450°C).

Необходимо заметить, что в данном эксперименте удалось достичь весьма высокого значения величины ОЭПФ 3.0% после нагрева до 100°C (см. рис. 2.19 г, д), которое, по-видимому, является максимальным достигнутым к настоящему времени для

эквИАтомного сплава. Повышение температуры нагрева до 200°C приводит к одновременному снижению параметров ϵ_f и ϵ_{TW} . Это еще раз подчеркивает роль остаточных напряжений (оставшихся в данном случае после обратного «допревращения» стабилизированного пластической деформацией мартенсита [151]) в управлении ОЭПФ.

Рост рекристаллизованного зерна аустенита в результате ПДО при 700°C, 30 мин приводит к еще большему уменьшению характеристик формовосстановления и росту остаточной деформации, что является следствием дальнейшего снижения предела текучести и увеличением вклада пластической деформации при наведении ЭПФ и ОЭПФ.

Закономерности изменения остаточной деформации ϵ_f (см. рис. 2.19 е, 2.20 е) коррелируют с изменением предела текучести (или с температурой ПДО) как это было описано выше.

Результаты проведенных исследований позволяют заключить, что характер эволюции и реализуемый уровень значений параметров ЭПФ и ОЭПФ при их наведении в эквИАтомном сплаве Ti-Ni определяется структурным состоянием сплава на разных стадиях разупрочнения.

Проследить изменение функциональных свойств в зависимости от размера структурных элементов позволяют диаграммы, приведенные на рисунке 2.21. Для построения диаграмм были выбраны максимальные значения ϵ_r (рис. 2.21 а, в) и ϵ_r^{tot} (рис. 2.21 б, г), полученные в диапазоне значений $\epsilon_t = 13\text{--}15\%$ (см. табл. 2.23, 2.24). Поскольку максимальные значения ϵ_r и ϵ_r^{tot} не во всех случаях реализуются при строго одинаковых значениях ϵ_t , диаграммы строили отдельно для максимальных значений каждого из этих параметров и соответствующих им значений всех характеристик формоизменения.

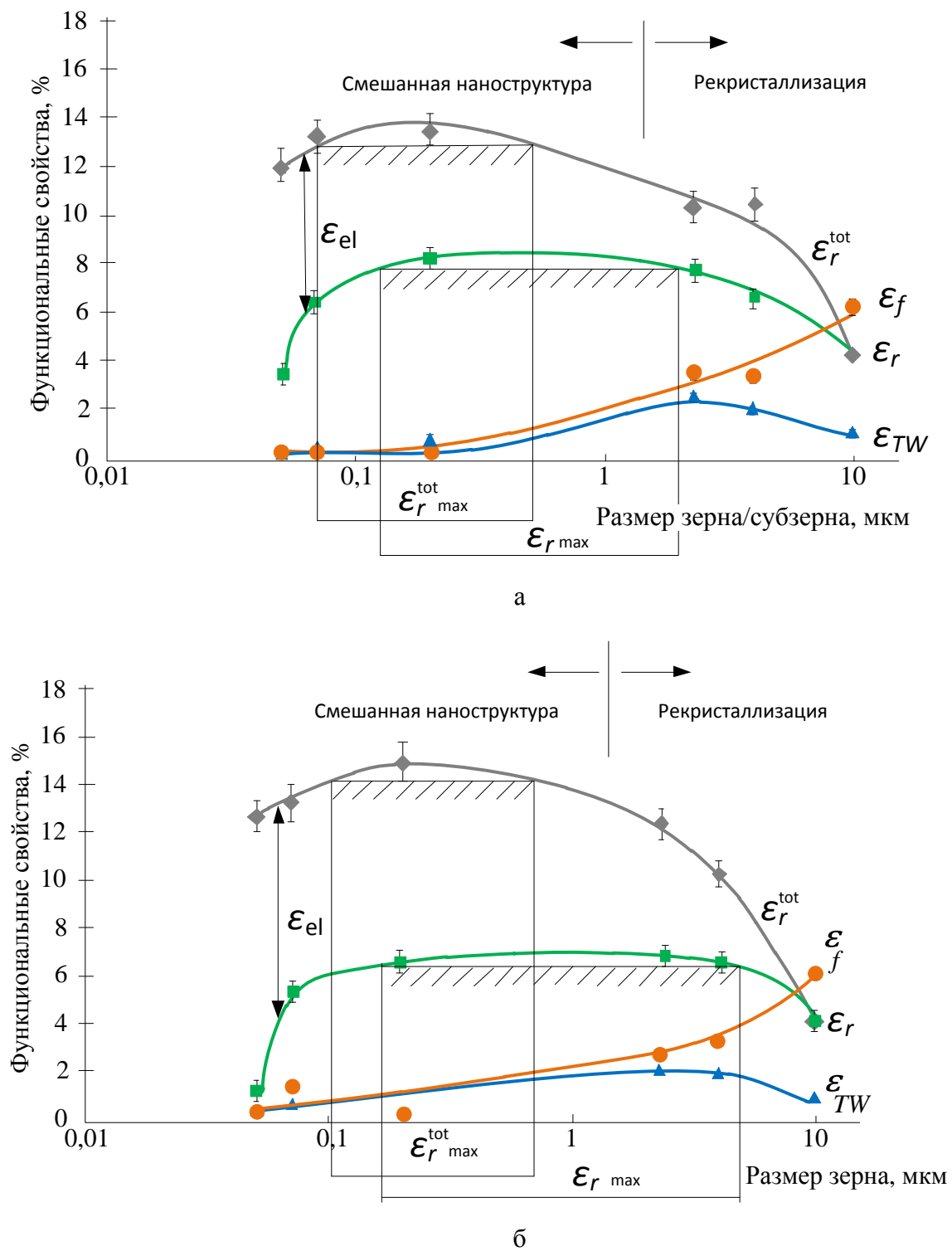
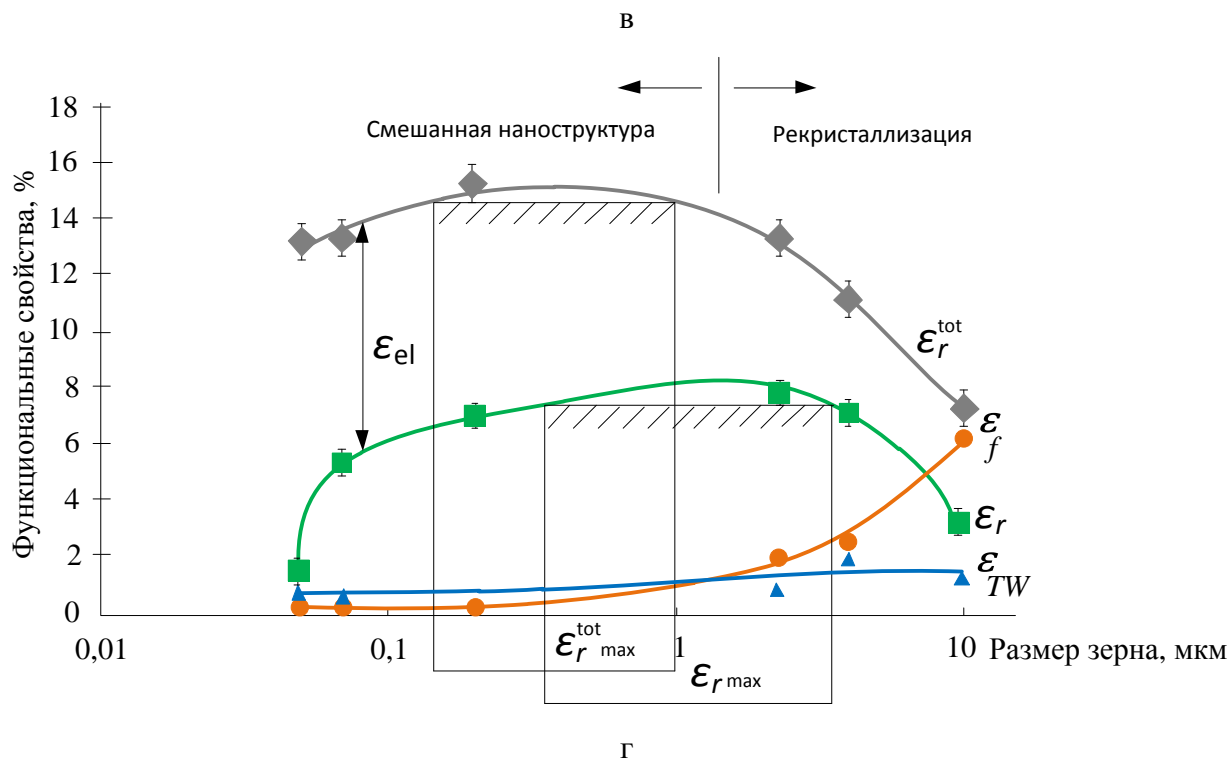
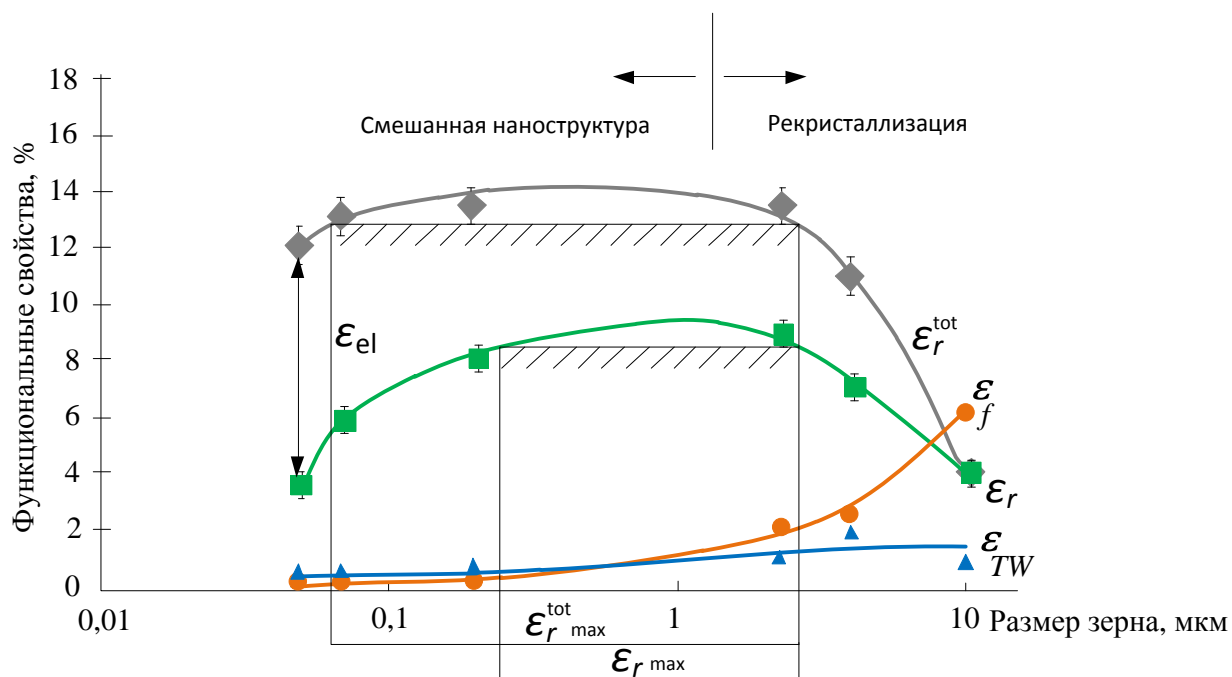


Рисунок 2.21 – Эволюция функциональных свойств сплава Ti–50.0 ат.% Ni в диапазоне значений $\epsilon_t = 12\text{--}15\%$ в зависимости от размера структурных элементов:
а, б) после нагрева до 100°C; в, г) после нагрева до 200°C;
а, в) при максимальных значениях ϵ_r ; б, г) при максимальных значениях ϵ_r^{tot}



Продолжение рисунка 2.21

Для эволюции максимальных значений обратимой деформации ЭПФ характерно наличие протяженного стабильного максимума при $\epsilon_r = 8 \pm 0.5\%$ в диапазоне значений размера структурных элементов 0.07–2.3 мкм (см. рис. 2.21 а). При измельчении смешанной структуры менее 0.07 мкм снижение обратимой деформации связано с подавлением мартенситного превращения $R \rightarrow B19'$ вследствие высокой дефектности

микроструктуры; при росте размера рекристаллизованного зерна более 2.3 мкм – со снижением дислокационного предела текучести и его сближении с фазовым пределом текучести [118]. Для эволюции соответствующих значений \mathcal{E}_r^{tot} в исследуемом диапазоне характерно наличие выраженного максимума $\mathcal{E}_r^{tot} = 13.5 \pm 0.7\%$, которое реализуется в материале со смешанной структурой с размером структурных элементов 0.07–0.7 мкм. В этом диапазоне отмечается наиболее весомый вклад упругой (сверхупругой) отдачи ε_{el} , характерный для структуры с высокой плотностью дефектов ($\rho \approx 10^{10} - 10^{11} \text{ см}^{-2}$) [113]. Следует заметить, что указанный максимальный уровень значений \mathcal{E}_r^{tot} реализуется в более узком диапазоне размеров структурных элементов, смещенном в область меньших значений.

Остаточная деформация ε_f остается на минимальном уровне в сплаве со смешанной ультрамелкозернистой структурой, а ее рост коррелирует с развитием рекристаллизации и уменьшением дефектности структуры. Изменение ОЭПФ коррелирует с изменением остаточной деформации в диапазоне значений размера структурных элементов 0.2–6.0 мкм, но с развитием рекристаллизации и связанной с ним резким увеличением вклада пластической деформации, снижается синхронно со значениями ε_f и \mathcal{E}_r^{tot} .

На диаграммах, построенных для максимальных значениях полной обратимой деформации \mathcal{E}_r^{tot} и соответствующих им прочих характеристик формовосстановления (см. рис. 2.21 б) характер эволюции данного параметра сохраняется, но на более высоком уровне значений, максимальное из которых достигает $15.2 \pm 0.7\%$ примерно в том же диапазоне размеров структурных элементов (0.1 – 0.8 мкм). Максимальному уровню значений \mathcal{E}_r^{tot} соответствует более низкий уровень значений обратимой деформации $\varepsilon_f = 7 \pm 0.3\%$; соответственно, вклад упругой/сверхупругой отдачи увеличивается по сравнению с предыдущим случаем. Закономерности изменения остаточной деформации и ОЭПФ остаются такими же.

После нагрева при формовосстановлении до 200°C область максимальных значений на кривой ε_f соответствует выраженным при $9 \pm 0.5\%$ в диапазоне размеров структурных элементов 0.12–1.2 мкм. При этом область существования максимальных значений \mathcal{E}_r^{tot} значительно расширяется до 0.8–1.2 мкм.

Остальные характеристики меняются незначительно (см. рис. 2.21 в). При максимальных значениях \mathcal{E}_r^{tot} общий уровень значений ε_f несколько снижается до $8 \pm 0.5\%$.

Различие между размерными диапазонами структурных элементов для области максимальных значений ε_r^{tot} и обратимой деформации ε_r в целом сохраняется по сравнению с данными, полученными после нагрева при формовосстановлении до 100°C.

Полученные диаграммы однозначно иллюстрируют, что падение величины ε_r^{tot} совпадает с развитием процессов рекристаллизации, а параметры ε_{tw} и ε_f достигают максимальных значений при переходе к рекристаллизованной структуре с мелким зерном (ε_{tw}) и крупным зерном (ε_f) соответственно. Максимальный уровень значений полной обратимой деформации $\varepsilon_r^{tot} = 15.2 \pm 0.7\%$ реализуется в результате нагрева до 200°C при формовосстановлении в материале со смешанной наноструктурой 0.1–0.9 мкм, захватывая область существования рекристаллизованной структуры, а максимальный уровень значений ε_r сдвигается в область более высоких значений размеров структурных элементов, захватывая область рекристаллизованной структуры с размером зерна до 7 мкм.

Таким образом, полученные результаты позволяют заключить следующее. Наибольшая величина упругой отдачи, т.е. вклада сверхупругой обратимой деформации (см. рис. 2.19 а) и наименьшие значения обратимой деформации ε_r и во всем исследованном диапазоне ε_t наблюдаются в сплаве, находящемся в начальной стадии разупрочнения: перехода от возврата к полигонизации и кристаллизации аморфной составляющей (ПДО при 250°C, 1 ч).

Варьирование температуры нагрева при формовосстановлении позволяет оценить влияние полноты протекания обратного мартенситного превращения на параметры ЭПФ и ОЭПФ, а также выявить роль остаточных напряжений в наведении ОЭПФ. Так, для реализации максимальной величины обратимой и полной обратимой деформации ЭПФ целесообразно проводить нагрев до 200°C; для реализации максимальной величины обратимой деформации ОЭПФ предпочтителен нагрев до более низких температур (100°C), при которых еще не получил развитие процесс релаксации остаточных напряжений, управляющих ОЭПФ, приводящей к уменьшению обратимой деформации ОЭПФ.

Поставленный эксперимент позволил определить условия, при которых в сплаве Ti–50.0 ат.% Ni реализуются максимальные значения параметров ЭПФ и ОЭПФ: наибольшую величину обратимой деформации ЭПФ $\varepsilon_r = 9\%$ обеспечивает мелкозернистая рекристаллизованная структура с размером зерна 1.5–3.5 мкм (ПДО при 450°C, 30 мин), при наводимой деформации $\varepsilon_t = 13.3\%$ и температуре нагрева при формовосстановлении 200°C; наибольшую величину $\varepsilon_{tw} = 3\%$ обеспечивает рекристаллизованная структура

аустенита с размером зерна 1.5–8 мкм (ПДО 430 °С 30 мин и 500 °С, 30 мин) после нагрева для восстановления формы 100 °С.

Таким образом, в эквиатомном сплаве никелида титана максимальный уровень значений обратимой деформации ϵ_r не выходит за пределы кристаллографического ресурса решетки при мартенситном превращении. При этом уровень значений полной обратимой деформации ϵ_r^{tot} превышает этот ресурс в 1.5 раза. Схема наведения ЭПФ с вовлечением R→B19'–превращения в диапазоне величин наводимой деформации 11–15% позволяет прецизионно регулировать характеристики формовосстановления.

2.2.2.3. Функциональные свойства слабостареющего сплава Ti–50.2 ат.% Ni

В разделах 2.2.2.1 и 2.2.2.2 исследованы функциональные свойства стареющего сплава Ti–50.7 ат.%Ni и эквиатомного нестареющего сплава Ti–50.0 ат.%Ni. Заэквиатомный слабостареющий сплав Ti–50.2 ат.%Ni общетехнического назначения, широко применяемого для актуаторов [115, 116], является промежуточным по своему химическому составу.

В разделе 1.2.4 было показано, что в сплаве Ti–50.2 ат.%Ni в процессе отжига при температуре 430 °С (которая на основании результатов, полученных в разделах 1.1. и 1.2, была выбрана как температура, определяющая наибольшую интенсивность протекания процессов старения) частицы фазы Ti_3Ni_4 не выделяются. Тем не менее выдержка при температуре 430 °С в течение 1 ч и 10 ч после предварительного рекристаллизационного отжига при 700 °С оказывает влияние на калориметрические эффекты мартенситных превращений (см. раздел 1.2.4), что свидетельствует о протекании процессов предвыделения, описанных в монографии [119]. Логично ожидать, что протекание этих процессов будет влиять на функциональные свойства.

Процессы структурообразования, протекающие в сплаве Ti–50.2 ат.%Ni, достаточно полно изучены в работах [106, 118], что позволило определить режимы последеформационного отжига на разных стадиях разупрочнения для исследования его функциональных свойств.

Сплав Ti–50.2 ат.%Ni был получен вакуумно-индукционной плавкой (печь ОППФ – 3М) в ЗАО «Промышленный центр МАТЭКС». Исследования проводили на проволоке диаметром 0.3 мм с накопленной деформацией $\epsilon = 0.6$. Технологическая схема получения проволоки приведена на рисунке 1.12 и подробно описана в разделе 1.2.

Последеформационный отжиг проводили в интервале температур 400–700 °С для получения спектра структурных состояний на разных стадиях разупрочнения. После

контрольной обработки (700°C, 30 мин) проводили дополнительный отжиг при температуре 430°C, 10 ч для определения вклада процессов предвыделения в функциональные свойства. Наведение ЭПФ и ОЭПФ осуществляли изгибом по схеме 8 (см. раздел 2.1, рис. 2.4), предусматривающей деформирование при температуре T_R (температура пика B2→R-превращения), выдержку под нагрузкой, охлаждение под нагрузкой до температуры ниже окончания мартенситного превращения разгрузку, нагрев до 80°C. В соответствии с данными, полученными в разделе 2.1, выбранная схема обеспечивает реализацию максимального уровня обратимой и полной обратимой деформации. Режимы термообработки и соответствующие им структурные состояния приведены в таблице 2.26.

Таблица 2.26 – Режимы ПДО после холодного волочения; размеры структурных элементов приводятся в соответствии с данными [106, 118] и раздела 1.2.4

	Стадии разупрочнения	Параметры структуры	Режимы ПДО
1	Исходное (развитая дислокационная субструктура), после волочения $\epsilon = 0.6$	–	–
2	Смешанная наноструктура*	20–30 нм	400 °C – 1 ч
3	Смешанная наноструктура, рост структурных элементов	30–40 нм	430 °C – 1 ч
4	Рекристаллизация	2 – 5 мкм	500 °C – 1 ч
5	Рекристаллизация, рост зерна	3–8	550 °C – 1 ч
6	Рекристаллизация, рост зерна	7 – 10 мкм **	700 °C – 30 мин

Температуры деформирования при наведении ЭПФ выбирали по калориметрическим кривым мартенситных превращений, полученных методом ДСК (см. раздел 1.2.4); они приведены в таблице 2.27).

Таблица 2.27 – Температуры наведения эффектов памяти формы сплава Ti–50.2 ат. %Ni в разных структурных состояниях (соответствуют пику B2→R превращения)

Режим ПДО	400°C, 1 ч	430°C, 1 ч	500°C, 1 ч	550°C, 1 ч	700°C, 30 мин	700°C, 30 мин + 400°C, 1 ч	700°C, 30 мин + 430°C, 10 ч
Т-ра пика превращения B2→R, °C	42	37	19	11	10	9	34

Схема изгиба и формулы для расчета параметров ЭПФ и ОЭПФ приведены в разделе 2.1 (см. рис. 2.3). Величину полной наводимой деформации ε_t варьировали в интервале 10 – 20%. Методика наведения и измерения функциональных характеристик подробно описана в разделе 2.1. Результаты экспериментов приведены в таблице 2.28 и на рисунке 2.22. Проведенные эксперименты позволяют выявить следующие закономерности.

ПДО 400°C, 1 ч (возврат, начальная стадия полигонизации и кристаллизации, размер структурных элементов 20–30 нм). При увеличении полной наводимой деформации ε_t с 11 до 20 % величина наведенной деформации ε_i увеличивается с 10 до 17.6% (см. рис. 2.22 а). Обратимая деформация ε_r растет с 10 до 16%; значения ε_r^{tot} – с 11% до 18.4%. Величина ОЭПФ ε_{TW} достигает 2.5% при максимальном значении наводимой деформации; критерий η при этом равен 15.4%; степень восстановления формы R снижается с 91% до 99 с увеличением ε_t .

ПДО 430°C, 1 ч (смешанная наноструктура, размер структурных элементов 30–40 нм). Развитие процессов полигонизации и рекристаллизации, протекающих параллельно с зонным старением при повышении температуры ПДО до 430°C не оказывает заметного влияния на исследуемые параметры (см. рис. 2.22 б). Температура окончания формовосстановления после максимальной наводимой деформации 19.5% составила 53°C.

ПДО 500°C, 1 ч (рекристаллизованная структура, размер зерна 2–5 мкм). Завершение рекристаллизации приводит к некоторому повышению основных параметров ЭПФ; величина ОЭПФ, повышается до 4% при $\varepsilon_t = 19.5\%$ (см. рис. 2.22 в).

ПДО 550°C, 1 ч (рекристаллизованная структура, размер зерна 3–8 мкм). Рост размера зерна приводит к снижению основных параметров ЭПФ: обратимой деформации ε_r – до 14%; ε_r^{tot} – до 17.4% при $\varepsilon_t = 19.5\%$ за счет увеличения вклада остаточной деформации ε_f до 2%. Максимальное значение ОЭПФ $\varepsilon_{TW} = 4.2\%$ реализуется при наводимой деформации $\varepsilon_t = 15\%$ (соответствующее значение критерия $\eta = 33.5\%$) (см. рис. 2.22 г).

ПДО 700°C, 30 мин (рекристаллизованная структура, размер зерна 7–10 мкм). Дальнейший рост зерна сопровождается деградацией основных функциональных характеристик: ε_r снижается до 12%; ε_r^{tot} – до 13.8% при $\varepsilon_t = 20\%$. Вклад остаточной деформации при этом увеличивается до 6.3%. Максимальное значение ОЭПФ $\varepsilon_{TW} = 4.2\%$ реализуется при наводимой деформации $\varepsilon_t = 15\%$ (соответствующее значение критерия $\eta = 43.7\%$) (см. рис. 2.22 д). Температура окончания формовосстановления после максимальной наводимой деформации 20% составила 62°C.

Таблица 2.28 – Функциональные свойства сплава Ti–50.2 ат.%Ni в разных структурных состояниях

Режим т/о	Структура	Функциональные свойства, %								
		ε_t , %	ε_i	ε_{el}	ε_r	ε_r^{tot}	ε_f	ε_{TW}	η	R
Температура наведения 42°C → −196°C										
400°C, 1ч	Возврат, начальная стадия полигонизации и кристаллизация	11.1	9.8	1.3	9.7	11.0	0.1	1.1	11.2	99.0
		13.2	11.5	1.7	11.4	13.1	0.1	1.3	11.2	99.1
		15.3	11.5	3.8	11.4	15.2	0.1	1.4	12.1	99.1
		20.0	17.6	2.4	16.0	18.4	1.6	2.5	15.4	90.7
Температура наведения 37°C → −196°C										
430°C, 1ч	Смешанная наноструктура	11.5	10.6	0.9	10.5	11.4	0.1	1.3	12.3	99.1
		13.2	10.6	2.6	10.4	13.0	0.2	1.2	11.4	98.1
		14.2	11.1	3.1	11.0	14.1	0.1	1.8	16.0	99.1
		14.8	13.0	1.8	12.6	14.4	0.5	3.3	25.9	96.5
		15.7	14.1	1.6	13.6	15.2	0.5	1.9	14.2	96.7
		17.8	15.7	2.1	15.2	17.3	0.5	2.0	13.4	96.8
		19.5	18.2	1.2	17.0	18.3	1.2	2.8	16.3	93.5
Температура наведения 19°C → −196°C										
500°C, 1ч	Рекристаллизованная структура	10.1	9.42	0.7	9.3	10.0	0.1	1.4	14.8	98.9
		12.7	11.6	1.0	11.5	12.5	0.1	2.2	19.4	99.0
		14.2	12.7	1.6	12.5	14.1	0.1	2.7	21.4	98.9
		15.8	15.3	0.4	15.2	15.6	0.2	3.0	19.5	99.0
		15.8	15.3	0.4	15.2	15.6	0.2	2.7	17.5	99.0
		18.4	17.2	1.2	16.8	17.9	0.4	3.0	18.1	97.5
		19.5	18.2	1.2	17.5	18.7	0.7	2.6	14.7	96.1
		19.5	16.2	3.3	15.7	18.9	0.5	4.1	26.0	96.7
		19.5	18.2	1.2	17.4	18.6	0.9	5.9	33.9	95.2
Температура наведения 11°C → −196°C										
550°C, 1ч	Рекристаллизация	10.8	10.3	0.5	10.1	10.6	0.2	2.3	23.1	98.1
		13.4	12.3	1.0	12.0	13.0	0.4	2.3	19.4	96.8
		15.0	13.0	2.0	12.4	14.4	0.6	4.2	33.5	95.4
		15.8	15.3	0.4	14.7	15.1	0.7	2.1	14.5	95.5
		15.8	15.3	0.4	14.7	15.1	0.7	1.4	9.4	95.7
		16.2	15.7	0.5	14.8	15.3	0.9	1.4	9.2	94.1
		19.5	16.2	3.3	14.1	17.4	2.1	1.4	9.9	87.0
Температура наведения 10°C → −196°C										
700°C, 30 мин	Рекристаллизация, рост зерна	10.7	9.83	0.9	9.7	10.6	0.1	3.7	38.5	99.0
		13.2	11.5	1.7	8.7	10.4	2.8	3.3	37.8	75.5
		13.8	12.8	0.9	9.7	10.6	3.2	4.2	43.7	75.2
		15.0	11.5	3.5	7.4	10.9	4.1	2.9	38.7	64.2
		16.7	15.3	1.3	9.9	11.2	5.5	3.3	33.8	64.3
		20.0	18.2	1.8	11.9	13.8	6.3	2.8	23.8	65.6

Продолжение таблицы 2.28

Температура наведения 34°C → -196°C										
700°C. 30 мин + 430°C, 10ч		12.7	11.6	1.0	10.8	11.8	0.9	2.3	20.9	92.5
		12.3	11.8	0.5	10.4	11.0	1.3	3.1	30.1	88.8
		16.2	14.9	1.3	9.6	10.9	5.3	3.2	33.7	64.4
		16.2	15.0	1.2	10.6	11.8	4.4	2.6	24.2	70.6
		19.5	17.2	2.3	11.7	14.0	5.5	3.3	28.5	68.1

Последующее старение сплава при 430°C, 10 ч с рекристаллизованной структурой (размер зерна 7–10 мкм) не сопровождается изменением основных функциональных характеристик за исключением величины ОЭПФ, которая увеличивается до 5.% при $\varepsilon_t = 16$ –19.5%. Температура окончания формовосстановления после максимальной наводимой деформации остается такой же, как после рекристаллизационного отжига без дополнительного старения.

Полученные закономерности позволяют определить диапазон размеров зерна/субзерна, при котором реализуются максимальные значения обратимой и полной обратимой деформации в исследуемом сплаве: $\varepsilon_r = 16$ –17.4% и $\varepsilon_r^{tot} = 18.3$ –18.6% реализуются в диапазоне размеров структурных элементов 30 нм – 5 мкм в интервале $\varepsilon_t = 19$ –20% (см. табл. 2.27 и рис. 2.23). Максимальные значения ОЭПФ 4% и 5% реализуются в рекристаллизованной структуре с размером зерна 2–5 мкм и в рекристаллизованной структуре с размером зерна 7–10 мкм после дополнительного старения. Снижение функциональных характеристик связано с ростом размера рекристаллизованного зерна более 5 мкм и связанного с этим увеличением вклада пластической деформации.

Известно [14], что величина обратимой деформации определяется разностью между дислокационным (обычным) и фазовым пределами текучести: чем ее значение больше, тем позже в процесс деформации при наведении ЭПФ включается необратимое пластическое течение по дислокационному механизму и тем выше уровень характеристик формовосстановления.

Испытания на растяжение проводили на проволочных образцах диаметром 0.3 мм, полученных в результате отжига при 500°C, 1 ч и 550°C, 1 ч. Растяжение до разрушения проводили на разрывной машине «Shimadzu AG-50kN», оснащенная криотермокамерой и видеоэкстензометром ³ (СПбГУ) со скоростью 1 мм/мин и 2 мм/мин при комнатной температуре до разрушения. Диаграммы деформации, приведенные на рисунке 2.24 позволяют заключить, что разница между дислокационным и фазовым пределом

³ Автор выражает благодарность проф., д.ф.-м.н. Н.Н. Ресниной за помощь в проведении испытаний на растяжение

текучести в образце с более мелкозернистой структурой (2–5 мкм) составляет 700 МПа; рост зерна до 3–8 мкм приводит к уменьшению этой разницы до 600 МПа.

Результаты проведенных исследований позволяют заключить, что мелкозернистая структура сплава Ti–50.2 ат.% Ni с размером структурных элементов в диапазоне 30 нм–5 мкм является наиболее предпочтительной для достижения аномально высоких характеристик формовосстановления. Уровень значений обратимой деформации ε_r и ОЭПФ ε_{TW} превосходит значения, достигнутые в сплавах с содержанием никеля 50.0 ат.% и 50.7 ат.%.

Можно предположить, что искажения кристаллической решетки B2–аустенита на зонной стадии старения создают наиболее благоприятные напряжения, управляющие ЭПФ и ОЭПФ.

Логично предположить, что обособление R–превращения в мелкозернистой структуре сплава с содержанием никеля 50.2 ат.% (см. рис. 1.26, раздел 1.24) может оказывать весомый вклад в повышение характеристик формовосстановления по сравнению со сплавом Ti–50.7 ат.% Ni, в котором превращения B2→R и R→B19' практически сливаются (см. рис. 1.23, раздел 1.23).

Выявлена решающая роль протекания мартенситного превращения через промежуточную R-фазу при наведении эффектов памяти формы в достижении максимального уровня функциональных характеристик никелида титана.

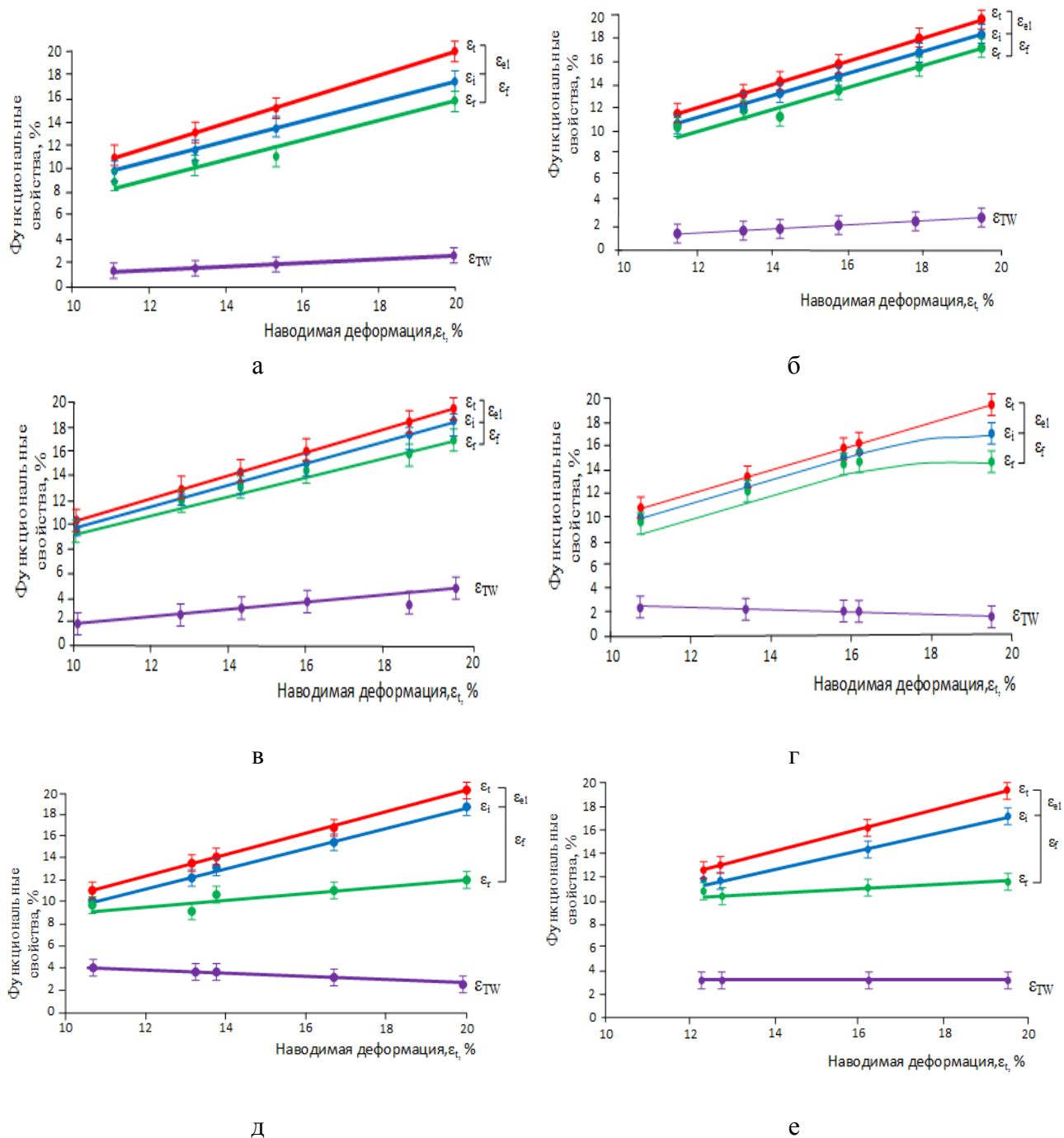


Рисунок. 2.22 – Функциональные характеристики сплава Ti–50.2 ат.%Ni в зависимости от степени наводимой деформации: а) 400°C, 1 ч; б) 430°C, 1 ч; в) 500°C, 1 ч; г) 550°C, 1 ч; д) 700°C, 30 мин; е) 700°C, 30 мин + 430°C, 10 ч

Результаты, полученные в настоящем разделе, позволили выявить закономерности эволюции функциональных свойств сплавов на основе никелида титана в процессе изотермического и неизотермического отжига, а также выявить условия реализации anomalно высоких значений характеристик формовосстановления.

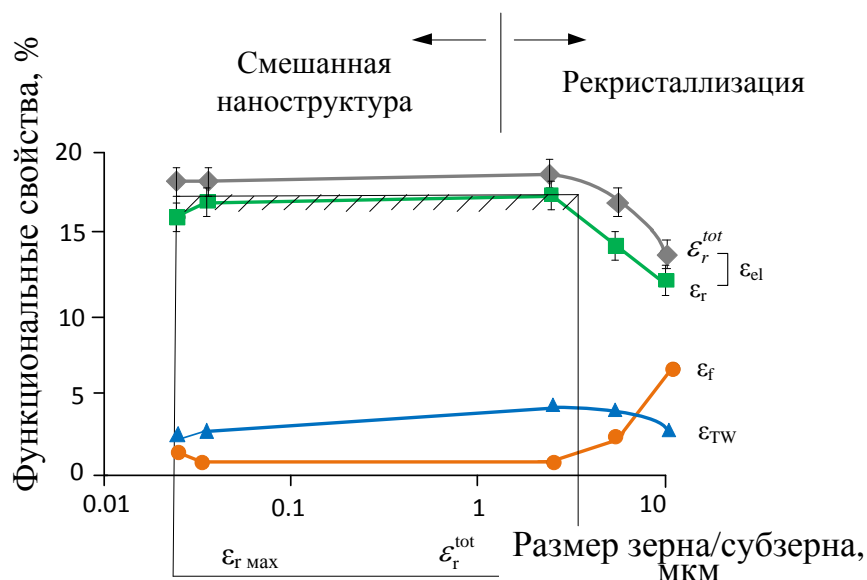


Рисунок 2.23 – Эволюция функциональных свойств сплава Ti–50.2 ат.% Ni в диапазоне значений $\varepsilon_r = 19\text{--}20\%$ в зависимости от размера структурных элементов

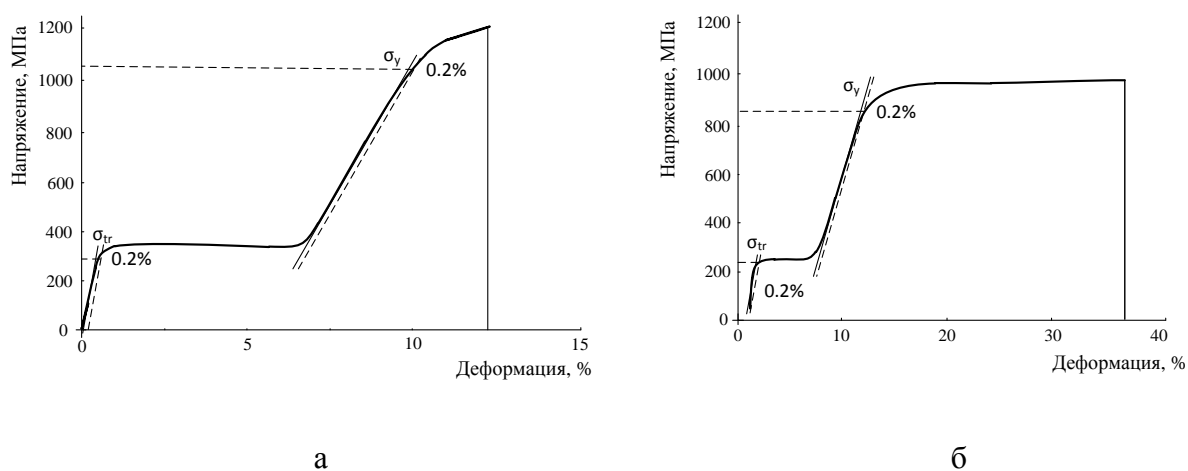


Рисунок 2.24 – Диаграммы деформации растяжением сплава при комнатной температуре Ti–50.2 ат.% Ni:
а) 500°C, 1 ч; б) 550°C, 1 ч

Наблюдаемые закономерности позволяют заключить, что характер эволюции функциональных свойств никелида титана с разным содержанием никеля, различаются.

Максимальный уровень значений обратимой деформации ε_r эквиатомного сплава никелида титана не выходит за пределы кристаллографического ресурса решетки при мартенситном превращении; при этом уровень значений полной обратимой деформации $\varepsilon_r^{\text{tot}}$ превышает этот ресурс в 1.3–1.5 раза.

Процессы старения, протекающие в сплаве Ti–50.7 ат.% Ni, накладывают отличия на процессы структурообразования и изменение параметров ЭПФ и ОЭПФ по сравнению с эквиатомным нестареющим сплавом Ti–50.0 ат.% Ni: максимальные значения обратимой

деформации ε_r и полной обратимой деформации ε_r^{tot} реализуются в сплаве с мелкозернистой рекристаллизованной структурой и достигают уровня 15.5% и 16.0% соответственно при наводимой деформации 16%.

Величина полной обратимой деформации ε_r^{tot} остается высокой – на уровне 14–19% при уменьшении размера рекристаллизованного зерна и в области существования смешанной наноструктуры.

В сплаве Ti–50.2 ат.% Ni максимальный уровень значений обратимой деформации $\varepsilon_r = 17.0 \pm 0.8\%$, полной обратимой деформации $\varepsilon_r^{tot} = 19.0 \pm 1\%$ и величины ОЭПФ $\varepsilon_{TW} = 4.0\%$ реализуется при наводимой деформации $\varepsilon_t = 19.5\text{--}20\%$. Дополнительный отжиг при 430°C (10 ч) сплава рекристаллизованной структурой (700°C, 30 мин) приводит к увеличению ОЭПФ до 5%.

Полученные закономерности позволяют заключить, что варьирование температуры нагрева при формовосстановлении позволяет оценить влияние полноты протекания обратного мартенситного превращения на параметры ЭПФ и ОЭПФ, а также выявить роль остаточных напряжений в наведении ОЭПФ. Так, для реализации максимальной величины обратимой и полной обратимой деформации ЭПФ целесообразно проводить нагрев до 200°C; для реализации максимальной величины обратимой деформации ОЭПФ предпочтителен нагрев до более низких температур (100°C), при которых еще не получил развитие процесс релаксации остаточных напряжений, управляющих ОЭПФ, приводящей к уменьшению обратимой деформации ОЭПФ.

Наблюдаемый характер эволюции функциональных свойств заэквивалентного никелида титана в зависимости от режима последеформационного отжига и соответствующего размера структурных элементов, а также величины наводимой деформации выявляют возможности прецизионного управления характеристиками формовосстановления и их реализации на уровне, превышающем ранее достигнутый в 2 раза.

2.3. Влияние размера рекристаллизованного зерна В2-аустенита, микроструктуры и стадийности мартенситных превращений на функциональные свойства

Результаты исследования влияния размера рекристаллизованного зерна В2-аустенита сплава Ti–50.7 ат.%Ni, подвергнутого холодной деформации на микроструктуру, формирующуюся в процессе старения и калориметрические эффекты мартенситных превращений подробно изложены в разделе 1.3.

Наведение эффектов памяти формы проводили с использованием схемы изгиба (см. рис. 2.3, раздел 2.1) при в диапазоне значений полной наводимой 12–20% с использованием схемы деформирования через R→B19'–превращение (см. рис. 2.4, раздел 2.1). Температуры наведения определяли для каждого структурного состояния по пику B2→R–превращения в соответствии с результатами ДСК, приведенными в разделе 1.3 (см. рис. 1.36, табл. 1.18, раздел 1.3).

В результате отжига в интервале температур 600–800°C⁴ формируется рекристаллизованная структура B2–аустенита с размерами зерна от 3–5 мкм до 13–15 мкм соответственно. Функциональные свойства в зависимости от величины полной наводимой деформации приведены на рисунке 2.25.

В сплаве с размером зерна 3–5 мкм (ПДО при 600°C, 1 ч) наблюдаются следующие закономерности (рис. 2.25, табл. 2.29). При увеличении ε_t упругая отдача ε_{el} растет от нуля до 3%, а наведенная деформация ε_i от 12% до 16%. Причем значения ε_i практически совпадают со значениями обратимой деформации ЭПФ ε_r , что обусловлено малой величиной деформацией ε_f , составляющей 0.2–0.6% во всем диапазоне ε_t . Полная обратимая деформация увеличивается от 12.3% до 18.7%. Обратимая деформация ОЭПФ ε_{TW} увеличивается от 0.2 до 4.0% (рис. 2.25 а). Степень восстановления формы R остается в диапазоне значений 96–100%. Температура формовосстановления изменяется с 50°C до 60°C при увеличении полной наводимой деформации.

Таблица 2.29 – Функциональные свойства сплава Ti–50.7 ат.% Ni с размером зерна 3–5 мкм (ПДО 600°C, 1 ч; деформирование при температуре минус 30°C с охлаждением под нагрузкой до минус 196°C)

Параметры наведения ЭПФ			Функциональные свойства, %								
$d_{опр}, \text{мм}$	$d_{обр}, \text{мм}$	$\varepsilon_t, \%$	ε_i	ε_{el}	ε_r	ε_f	ε_{TW}	ε_r^{tot}	$\eta, \%$	R, %	$A_k, ^\circ\text{C}$
2.0	0.28	12.3	12.3	0	12.3	0	0.2	12.3	1.6	100	50
	0.28	12.3	12.3	0	12.3	0	0.2	12.3	1.6	100	50
1.5	0.28	15.7	15.6	0.1	15.0	0.6	2.2	15.1	14.6	96.1	60
	0.28	15.7	15.6	0.1	15.0	0.6	2.2	15.1	14.6	96.1	60
1.2	0.28	18.9	15.7	3.2	15.5	0.2	4.0	18.7	14.2	98.7	60
	0.28	18.9	15.7	3.2	15.5	0.2	4.0	18.7	14.2	98.7	60

⁴ Функциональные свойства сплава Ti–50.7 ат.%Ni после отжига 600°C, 1 ч и 700°C, 20 мин были изучены и пранализированы в разделе 2.2 при исследовании влияния разупрочнения на эффекты памяти формы. Эксперименты, описанные в настоящем разделе, выполняли на другой плавке, поэтому эти режимы обработки необходимо было повторить.

Рост зерна аустенита до 9–11 мкм с повышением температуры отжига до 700°C сопровождается снижением всех основных функциональных свойств (рис. 2.25 б, табл. 2.30). Во всем диапазоне ε_i появляется упругая отдача ε_{el} , которая сохраняется на уровне значений 3.8–3.3%. Величина наведенной и обратимой деформации заметно снижается до 16.7% и 11% соответственно. Полная обратимая деформация изменяется от 12.1% до 14.3%. Величина остаточной деформации ε_f в диапазоне значений $\varepsilon_i=12–16\%$ мала и не превышает 0.2–0.6%, а при $\varepsilon_i=19\%$ увеличивается до 5.7%. Обратимая деформация ОЭПФ ε_{TW} не превышает 2.2%. Степень восстановления формы R уменьшается с 98 до 66%. Температура формовосстановления остается в диапазоне 60–70°C.

Таблица 2.30 – Функциональные свойства сплава Ti–50.7 ат.% Ni с размером зерна 9–11 мкм (ПДО 700°C, 20 мин; деформирование при температуре минус 25°C с охлаждением под нагрузкой до минус 196°C)

Параметры наведения ЭПФ			Функциональные свойства, %								
$d_{опр}, \text{мм}$	$d_{обр}, \text{мм}$	$\varepsilon_i, \%$	ε_i	ε_{el}	ε_r	ε_f	ε_{TW}	ε_r^{tot}	$\eta, \%$	R, %	$A_k, ^\circ\text{C}$
2.0	0.28	12.3	12.1	0.2	11.9	0.2	1.2	12.1	14.4	97.6	60
	0.28	12.3	12.0	0.2	11.8	0.2	1.2	12.1	14.4	97.6	60
1.5	0.28	15.7	15.3	0.4	14.5	1.2	1.9	15.1	16.2	95.1	70
	0.28	15.7	15.5	0.2	14.6	1.1	1.9	15.1	16.2	95.1	70
1.2	0.30	20.0	16.7	3.3	11.0	5.7	2.2	14.3	20.0	65.9	65
	0.30	20.0	16.7	3.3	11.0	5.7	2.2	14.3	20.0	65.9	60

Дальнейший рост зерна аустенита до 13–15 мкм (отжиг 800°C, 1 ч) приводит к еще большей деградации функциональных свойств (рис. 2.25 в, табл. 2.31). Обратимая деформация ЭПФ ε_r значительно уменьшается до 5–11% в исследуемом диапазоне значений ε_i . Полная обратимая деформация ε_r^{tot} увеличивается от 9% до 14.7% с ростом полной наводимой деформации. Величина ε_{TW} также уменьшается до 1.1–1.3%, что обуславливает низкие значения критерия η , которые не превышают 20%. Остаточная деформация значительно возрастает и составляет $\varepsilon_f=3,3–5,7\%$. Степень восстановления формы R уменьшается и составляет 57–66%. Температура окончания восстановления формы не превышает 70°C.

Полученные результаты позволяют заключить, что размер рекристаллизованного зерна аустенита оказывает выраженное влияние на функциональные свойства сплава Ti–50.7 ат.% Ni. Наиболее высокий уровень параметров формовосстановления реализуется в сплаве с мелкозернистой структурой; наиболее низкий – в сплаве с крупнозернистой структурой. Увеличением размера зерна сопровождается увеличением вклада упругой составляющей в формовосстановление и ростом остаточной деформации.

Таблица 2.31 – Функциональные свойства сплава Ti–50.7 ат.% Ni с размером зерна 11–13 мкм (ПДО 800°C, 1 час; деформирование при температуре минус 30°C с охлаждением под нагрузкой до минус 196°C)

Параметры наведения ЭПФ			Функциональные свойства, %								
$d_{\text{опр}}$, мм	$d_{\text{обр}}$, мм	ε_t , %	ε_i	ε_{el}	ε_r	ε_f	ε_{TW}	ε_r^{tot}	η , %	R , %	A_k , °C
2.0	0.28	12.3	8.5	3.8	5.2	3.3	1.1	9.0	21.1	61.1	70
	0.28	12.3	8.5	3.8	5.2	3.3	1.1	9.0	21.1	61.1	70
1.5	0.28	15.7	13.5	2.2	10.0	3.5	1.2	12.2	17.1	56.9	70
	0.28	15.7	13.6	2.3	10.0	3.6	1.2	12.3	17.1	56.9	70
1.2	0.30	20.0	16.7	3.3	11.0	5.7	1.3	14.7	11.8	66.0	60
	0.30	20.0	16.7	3.3	11.0	5.7	1.3	14.7	11.8	66.0	60

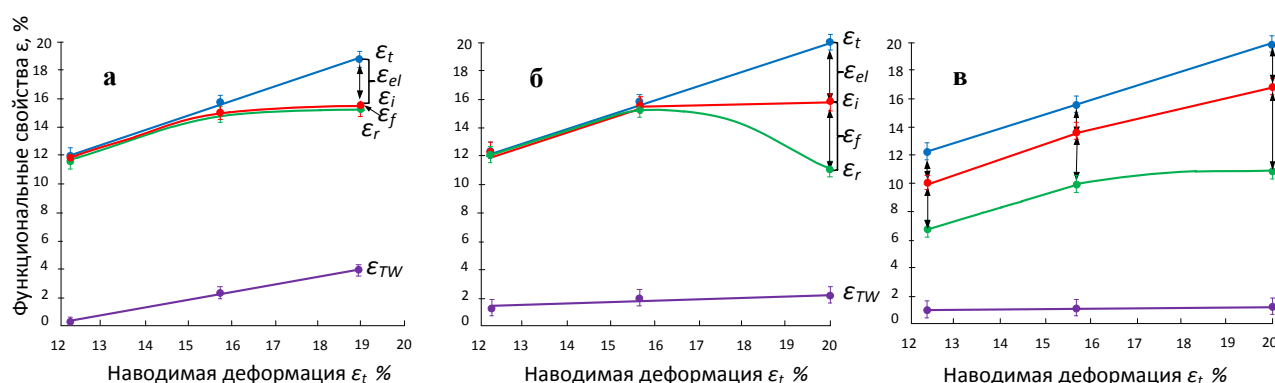


Рисунок 2.25 – Изменение функциональных свойств в зависимости от степени полной наводимой деформации после рекристаллизационного отжига
а) 600°C, 1 ч; б) 700°C, 20 мин; в) 800°C, 1 ч

Последующее старение при 430°C, 1 час приводит к изменению описанных закономерностей (рис. 2.26, табл. 2.32). В сплаве с мелкозернистой структурой появляется упругая отдача, которая в исходном гомогенизированном состоянии была значительной только в диапазоне относительно высоких значений $\varepsilon_t = 18\text{--}19\%$ (см. рис. 2.25 а). Значения ε_i практически совпадают со значениями обратной деформации ЭПФ ε_r в диапазоне $\varepsilon_t = 12\text{--}16\%$, что обусловлено отсутствием остаточной деформации ε_f , далее при увеличении ε_t до 19% остаточная деформация увеличивается до 4.6%. В результате значения полной обратной деформации ε_r^{tot} снижаются до 13–15%. Обратимая деформация ОЭПФ ε_{TW} с ростом полной обратной деформации не изменяется, оставаясь на уровне 2% (рис. 2.26 а). Степень восстановления формы $R = \varepsilon_r / \varepsilon_t$ снижается с 100 до 72%. Температура формовосстановления изменяется в диапазоне 60–70°C.

Таблица 2.32 – Функциональные свойства сплава Ti–50.7 ат.% Ni с размером зерна 3–5 мкм (ПДО 600°C, 1 ч + 430°C, 1 ч; деформирование при температуре минус 10°C с охлаждением под нагрузкой до минус 196°C)

Параметры наведения ЭПФ			Функциональные свойства, %								
d _{опр} , мм	d _{обр} , мм	ε _t , %	ε _i	ε _{el}	ε _r	ε _f	ε _{TW}	ε _r ^{tot}	η	R	A _к , °C
2.0	0.29	12.7	12.1	0.6	12.1	0	2.0	12.7	16.5	100	60
	0.29	12.7	12.1	0.6	12.1	0	2.0	12.7	16.5	100	60
1.5	0.29	16.2	12.7	3.5	12.6	0.1	2.0	16.1	15.9	99	70
	0.29	16.2	12.7	3.5	12.6	0.1	2.0	16.1	15.9	99	70
1.2	0.29	19.5	16.2	3.3	11.6	4.6	2.1	14.9	18.1	71.6	65
	0.29	19.5	16.2	3.3	11.6	4.6	2.1	14.9	18.1	71.6	65

Рост зерна В2–аустенита до 9–11 мкм сопровождается некоторыми изменениями характера зависимости основных функциональных свойств (рис. 2.26 б, табл. 2.33) по сравнению с исходным рекристаллизованным состоянием в отсутствии старения (см. рис. 2.25 б). В наибольшей степени выражено уменьшение упругой отдачи и увеличение остаточной деформации до 1.7–6.8% в исследуемом диапазоне.

По сравнению с мелкозернистой структурой после старения при 430°C, 1 ч (см. рис. 2.26 а) значения упругой отдачи ε_{el} также снижаются, а значения остаточной деформации ε_f растут. Наведенная деформация увеличивается, достигая 16% при ε_t = 19.5%. При этом обратимая деформация ε_r изменяется мало по сравнению со значениями, полученными в материале с мелкозернистой структуре за счет увеличения остаточной деформации, достигая минимума 8% при ε_t = 19,5%. Обратимая деформация ОЭПФ ε_{TW} увеличивается незначительно с 1.4 до 2.0%. Степень восстановления формы R снижается с 90 до 60% при увеличении наводимой деформации. Температура формовосстановления изменяется в диапазоне 50–60°C.

Таблица 2.33 – Функциональные свойства сплава Ti–50.7 ат.% Ni с размером зерна 9–11 мкм (ПДО 700°C, 20 мин + 430°C, 1 ч; деформирование при температуре 45°C с охлаждением под нагрузкой до минус 196°C)

Параметры наведения ЭПФ			Функциональные свойства, %								
d _{опр} , мм	d _{обр} , мм	ε _t , %	ε _i	ε _{el}	ε _r	ε _f	ε _{TW}	ε _r ^{tot}	η	R	A _к , °C
2.0	0.29	12.7	12.7	0	11.0	1.7	1.4	11.0	12.7	86.6	50
	0.29	12.7	12.7	0	11.0	1.7	1.4	11.0	12.7	86.6	50
1.5	0.29	16.2	16.2	0	12.7	3.5	2.0	12.7	15.7	78.3	60
	0.29	16.2	16.2	0	12.7	3.5	2.0	12.7	15.7	78.3	60
1.2	0.29	19.5	16.2	3.3	9.4	6.8	2.1	12.7	22.3	58.0	50
	0.29	19.5	16.2	3.3	9.4	6.8	2.1	12.7	22.3	58.0	55

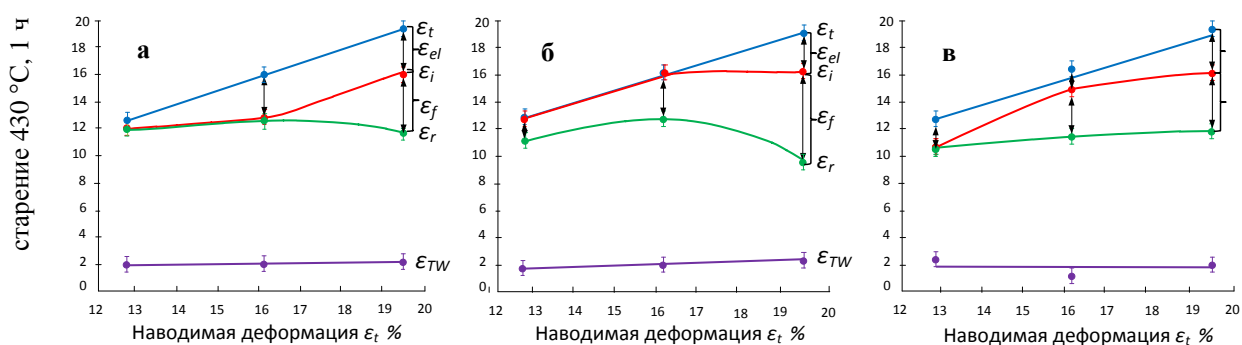


Рисунок 2.26 – Изменение параметров ЭПФ и ОЭПФ в сплаве с разным размером зерна а – 5 мкм; б – 11 мкм; в – 15 мкм (РО + старение 430 °С, 1 ч) в зависимости от степени полной наводимой деформации

При росте зерна аустенита до 13–15 мкм (отжиг 800°С, 1 ч) упругая отдача ε_{el} , уменьшается до 2–3% (рис. 2.26 в, табл. 2.34), по сравнению с исходным состоянием (см. рис. 2.25 в). Это сопровождается увеличением значений ε_i в диапазоне значений $\varepsilon_t = 12$ –17% и стабилизацией значений ε_r на уровне 10.4 – 11.6%. Полная обратимая деформация ε_r^{tot} растет от 12.7% до 15% в исследуемом диапазоне. Обратимая деформация ОЭПФ ε_{TW} не превышает 2.5%. Степень восстановления формы R составляет 70–100% в интервале $\varepsilon_t = 12$ – 19%. Температура формовосстановления изменяется в диапазоне 45–60°С.

Таблица 2.34 – Функциональные свойства сплава Ti–50.7 ат.% Ni с размером зерна 13–15 мкм (ПДО 800°С, 1 ч + 430°С, 1 ч; деформирование при температуре 45°С с охлаждением под нагрузкой до минус 196°С)

Параметры наведения ЭПФ			Функциональные свойства, %								
$d_{опр}$, мм	$d_{обр}$, мм	ε_t , %	ε_i	ε_{el}	ε_r	ε_f	ε_{TW}	ε_r^{tot}	η	R	A_K , °С
2.0	0.29	12.7	10.4	2.3	10.4	0	2.5	12.7	24.0	100	45
	0.29	12.7	10.4	2.3	10.4	0	2.5	12.7	24.0	100	45
1.5	0.29	16.2	15.0	1.7	11.4	3.6	1.1	13.1	9.6	76.0	60
	0.29	16.2	15.0	1.7	11.4	3.6	1.1	13.1	9.6	76.0	60
1.2	0.29	19.5	16.2	3.3	11.6	4.6	2.1	14.9	18.1	71.6	50
	0.29	19.5	16.2	3.3	11.6	4.6	2.1	14.9	18.1	71.6	55

При увеличении времени старения до 10 час наметившаяся тенденция к снижению функциональных свойств после старения в течение 1 ч развивается (рис. 2.27 а, табл. 2.35). В материале с мелкозернистой структурой (размер зерна 3–5 мкм) значения упругой отдачи ε_{el} и наведенной деформации практически не изменяется по сравнению со значениями, наблюдаемыми после старения в течение 1 ч. Обратимая деформация ε_r снижается до 8% за счет роста остаточной деформации, которая изменяется от 2% до 6% в

исследуемом диапазоне. Соответственно снижается полная обратимая деформация ε_r^{tot} до 10–12%. Значения ОЭПФ ε_{TW} практически не изменяются оставаясь на уровне 2–2.2%. Степень восстановления формы $R = \varepsilon_r / \varepsilon_i$ снижается с 73 до 53% с ростом полной наводимой деформации. Температура формовосстановления изменяется в диапазоне 65–80°C.

Таблица 2.35 – Функциональные свойства сплава Ti–50.7 ат.% Ni с размером зерна 3–5 мкм (ПДО 600°C, 1 ч + 430°C, 10 ч; деформирование при температуре 45°C с охлаждением под нагрузкой до минус 196°C)

Параметры наведения ЭПФ			Функциональные свойства, %								
$d_{опр}$, мм	$d_{обр}$, мм	ε_t , %	ε_i	ε_{el}	ε_r	ε_f	ε_{TW}	ε_r^{tot}	η	R	A_k , °C
2.0	0.29	12.7	10.4	2.3	7.6	2.8	1.8	9.9	23.7	73.0	80
	0.29	12.7	10.4	2.3	7.6	2.8	1.8	9.9	23.7	73.0	80
1.5	0.29	16.2	12.7	3.5	8.1	4.6	2.1	11.6	26.0	63.7	90
	0.29	16.2	12.7	3.5	8.1	4.6	2.1	11.6	26.0	63.7	90
1.2	0.29	19.5	16.2	3.3	8.5	7.7	2.7	11.8	31.7	52.5	65
	0.29	19.5	16.2	3.3	8.5	7.7	2.7	11.8	31.7	52.5	70

При росте зерна аустенита до 9–11 мкм упругая отдача ε_{el} и наведенная деформация ε_i по сравнению с мелкозернистым сплавом практически не меняются, а обратимая деформация увеличивается до 11% за счет уменьшения остаточной деформации до 4% (рис. 2.27 б, табл. 2.35). Полная обратимая деформация ε_r^{tot} соответственно повышается до 11.5–13.5%. Обратимая деформация ОЭПФ ε_{TW} имеет экстремальный характер и достигает 3.3% при $\varepsilon_t = 16\%$. Степень восстановления формы R снижается с 85% до 66%. Максимальная температура формовосстановления не превышает 80°C.

Дальнейший рост зерна аустенита до 13–15 мкм приводит к снижению упругой отдачи, которая практически не определяется в диапазоне $\varepsilon_t = 12–16\%$, и увеличивается до 3.3% при степени наводимой деформации $\varepsilon_t = 19\%$. Уровень значений наведенной деформации ε_i повышается во всем диапазоне (рис. 2.27 в, табл. 2.37). Обратимая деформация ε_r повышается по сравнению с наблюдаемой после старения 1 ч (в материале с тем же размером зерна). В то же время значения ε_r и ε_{TW} остаются на таком же уровне, как и в материале со средним размером зерна 9–11 мкм (в случае отжига при 700°C). Полная обратимая деформация ε_r^{tot} составляет 11–14%, что несколько меньше, чем ее значения после старения 1 ч (13–15%). Остаточная деформация $\varepsilon_f = 2–5\%$. Степень восстановления формы R увеличивается по сравнению со значениями, полученными для

структуры с зерном 11 мкм. Температура формовосстановления изменяется в диапазоне 70–90°C.

Таблица 2.36 – Функциональные свойства сплава Ti–50.7 ат.% Ni с размером зерна 9–11 мкм (ПДО 700°C, 20 мин + 430°C, 10 ч; деформирование при температуре 42°C с охлаждением под нагрузкой до минус 196°C)

Параметры наведения ЭПФ			Функциональные свойства, %								
d _{опр} , мм	d _{обр} , мм	ε _t , %	ε _i	ε _{el}	ε _r	ε _f	ε _{TW}	ε _r ^{tot}	η	R	A _к , °C
2.0	0.30	13.0	10.7	2.3	9.2	1.5	2.1	11.5	22.8	86.0	70
	0.30	13.0	10.7	2.3	9.2	1.5	2.1	11.5	22.8	86.0	70
1.5	0.30	16.7	14.0	2.7	11.4	2.6	3.3	14.1	27.2	81.4	80
	0.30	16.7	14.0	2.7	11.4	2.6	3.3	14.1	27.2	81.4	80
1.2	0.30	20.0	16.7	3.3	10.4	5.7	1.3	13.7	12.0	66.0	70
	0.30	20.0	16.7	3.3	10.4	5.7	1.3	13.7	12.0	66.0	70

Таблица 2.37 – Функциональные свойства сплава Ti–50.7 ат.% Ni с размером зерна 13–15 мкм (ПДО 800°C, 1 ч + 430°C, 10 ч; деформирование при температуре 40°C с охлаждением под нагрузкой до минус 196°C)

Параметры наведения ЭПФ			Функциональные свойства, %								
d _{опр} , мм	d _{обр} , мм	ε _t , %	ε _i	ε _{el}	ε _r	ε _f	ε _{TW}	ε _r ^{tot}	η	R	A _к , °C
2.0	0.29	12.7	12.7	0	10.8	1.9	2.1	10.8	19.3	100	80
	0.29	12.7	12.7	0	10.8	1.9	2.1	10.8	19.3	100	80
1.5	0.29	16.2	16.2	0	12.2	4.0	2.8	12.2	22.8	93.8	90
	0.29	16.2	16.2	0	12.2	4.0	2.8	12.2	22.8	93.8	90
1.2	0.29	19.4	16.7	3.3	11.0	5.5	1.3	14.3	11.9	65.9	70
	0.29	19.4	16.7	3.3	11.0	5.5	1.3	14.3	11.9	65.9	70

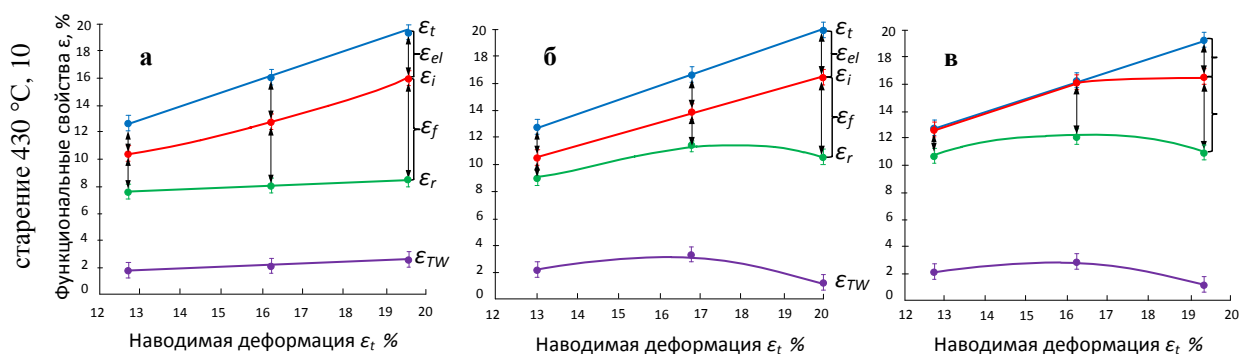


Рисунок 2.27 – Изменение параметров ЭПФ и ОЭПФ в сплаве с разным размером зерна (рекристаллизационный отжиг + старение 430 °C, 10 ч) в зависимости от степени полной наводимой деформации

Кривые формоизменения, представленные на рисунке 2.28 позволяют проследить изменение функциональных характеристик в зависимости от температуры.

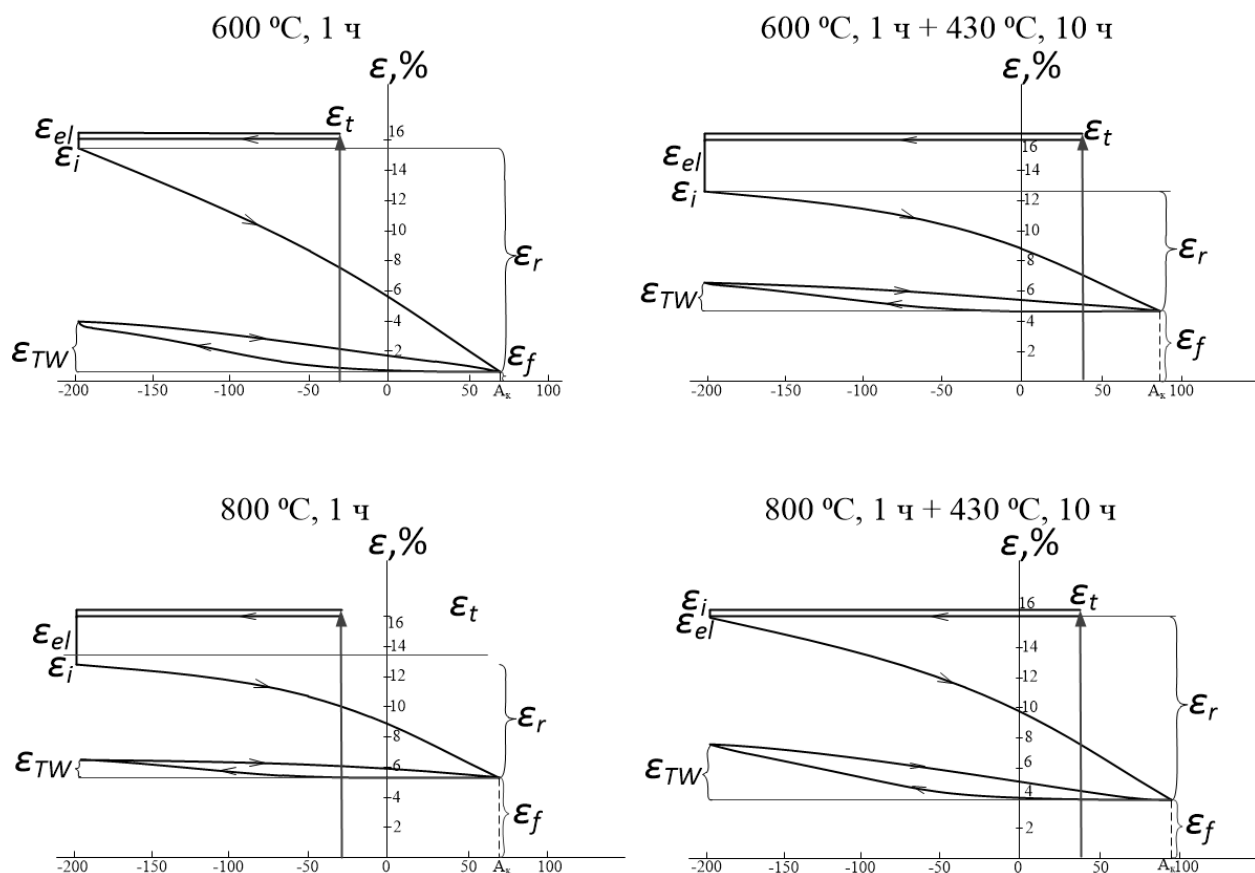


Рисунок 2.28 – Кривые формоизменения сплава Ti–50.7ат.% Ni с разным размером рекристаллизованного зерна В2–аустенита в исходном состоянии и после старения:

а, б) средний размер зерна 3–5 мкм; в, г) средний размер зерна 13–15 мкм;
а) 600°С, 1 ч; б) 600°С, 1 ч + 430°С, 10 ч; в) 800°С, 1 ч; г) 800°С, 1 ч + 430°С, 10 ч

Для сравнительного анализа полученных результатов построены диаграммы зависимости основных функциональных свойств от времени выдержки при старении в диапазоне значений полной наводимой деформации $\epsilon_t = 15\text{--}20\%$ (рис. 2.29).

Из приведенных на рисунке 51 следует, что максимальные значения $\epsilon_r^{\text{tot}} = 15.5\text{--}16\%$ соответствуют рекристаллизованной структуре с размером зерна 5 мкм в исходном состоянии и после старения 1 ч. В то же время такое старение приводит к снижению обратимой деформации ϵ_r до 13% по сравнению с исходным значением 15% (рис. 2.29 а). Еще бо́льшая продолжительность старения 10 ч приводит к деградации обеих характеристик до 12 и 8% соответственно и появлению значительной остаточной деформации 5%, которая не определялась в исходном материале и при старении 1 ч.

Интересно, что в материале с размером зерна 9–11 мкм влияние времени выдержки при старении выражено в меньшей степени: ε_r^{tot} монотонно снижается с 15% в исходном состоянии до 12.5% после старения 10 ч; ε_r при этом практически не изменяется после старения 1 ч (13%) по сравнению с исходным состоянием (12%) и снижается до 11% после выдержки 10 ч, а остаточная деформация увеличивается от 1 в исходном состоянии до 6% после 10 ч выдержки (рис. 2.29 б).

В материале с размером зерна 13–15 мкм величина ε_r^{tot} в исходном состоянии не превосходит 10%, после выдержки 1 ч она увеличивается до 13%, а после 10 ч выдержки снижается до 12%. Величина ε_r при этом монотонно растет с 7 до 12% и после выдержки 10 ч выравнивается со значением ε_r^{tot} . Остаточная деформация ε_f изменяется с максимального значения 5% в исходном состоянии до ~ 4% в результате старения (рис. 2.29 в).

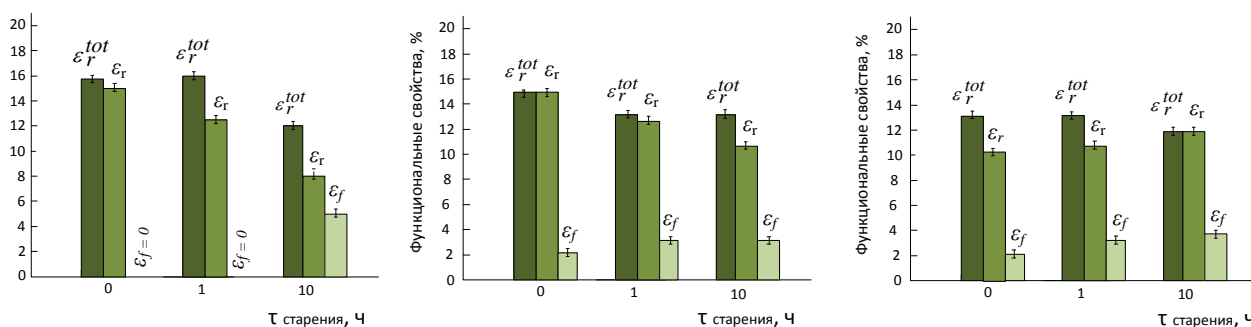


Рисунок 2.29 – Влияние времени старения на основные функциональные сплава Ti–50.7ат.% Ni свойства (в диапазоне значений $\varepsilon_t = 16\%$) с разным размером рекристаллизованного зерна B2–аустенита

Полученные результаты позволяют заключить, что влияние величины рекристаллизованного зерна и микроструктуры, формирующейся в процессе старения, на функциональные свойства можно определить как неоднозначное.

Наилучший комплекс свойств, реализуется в сплаве Ti–50.7ат.% с мелкозернистой рекристаллизованной структурой B2–аустенита со средним размером зерна 3–5 мкм в исходном состоянии (без последующего старения). Материал с более крупным зерном 13–15 мкм, обладающий наихудшим сочетанием функциональных свойств в исходном состоянии, напротив, целесообразно подвергать старению, при этом время выдержки определяется исходя из получения желаемого результата – соотношения вклада в формовосстановление упругой составляющей либо эффекта памяти формы (см. рис. 2.29 в).

Максимальные значения обратимой деформации ОЭПФ (3.3 %) реализуются при размере зерна 9–11 мкм после отжига при 430°C, 10 ч.

Температура окончания формовосстановления зависит от температуры окончания обратного мартенситного превращения, определяемой по калориметрическим кривым и величины наводимой деформации; ее варьирование в интервале 11–20% позволяет регулировать температуру формовосстановления в диапазоне 45–90°C. Увеличение остаточной деформации коррелирует с уменьшением интервала варьирования температуры формовосстановления и связано с уменьшением ресурса обратимой деформации.

При анализе полученных закономерностей следует учитывать одновременное влияние ряда конкурирующих факторов на характеристики формовосстановления.

1. Подавление мартенситного превращения вследствие выделения мелкодисперсных частиц фазы Ti_3Ni_4 в результате старения сопровождается снижением характеристик формовосстановления сплава, поскольку именно полнота протекания этих превращений отвечает за реализацию эффектов памяти формы [14, 27].

2. Старение приводит к повышению дислокационного предела текучести для всех исследуемых режимов обработки, вследствие дисперсионного упрочнения.

3. Величина обратимой деформации определяется разностью между дислокационным (обычным) и фазовым пределами текучести [14]: чем ее значение больше, тем позже в процесс деформации при наведении ЭПФ включается необратимое пластическое течение по дислокационному механизму.

4. Разница между температурой деформации при наведении ЭПФ и температурой M_n (которая является температурой легкой деформации) [9].

Снижение характеристик формовосстановления сплава с мелкозернистой структурой в результате старения в течение 1 ч логично связать с подавлением мартенситного превращения вследствие выделения мелкодисперсных частиц фазы Ti_3Ni_4 (см. рис. 2.29 а).

Для анализа полученных результатов были проведены испытания на растяжение до разрушения. На рисунке 2.30 приведены диаграммы деформации, полученные при растяжении проволоочных образцов диаметром 0.3 мм на разрывной машине Zwick/Roell со скоростью 2 мм/мин. Образцы, подвергнутые рекристаллизационному отжигу при 600°C и 800°C, испытывали при комнатной температуре; при этом разница между температурой испытания и температурой пика $B2 \rightarrow R$ -превращения для режима отжига 600°C составила 57°C (после отжига при 800°C реализуется одностадийное $B2 \rightarrow B19'$ -

превращение при той же температуре что B2→R–превращение после отжига 600°C см. рис. 1.36, табл. 1.18, раздел 1.3).

Для обеспечения идентичных условий испытаний образцы, подвергнутые рекристаллизационному отжигу при 600°C и 800°C с последующим старением при 430°C в течение 10 ч, деформировали при температуре 100°C (см. табл. 2.37).

После отжига при 600°C фазовый и дислокационный пределы текучести составляют соответственно 180 МПа и 600 МПа, разница между ними 420 МПа (см. рис. 2.30 а, табл. 2.38). Увеличение размера зерна (в результате повышения температуры отжига до 800°C) сопровождается повышением фазового предела текучести до 400 МПа; при этом наблюдается сближение фазового и дислокационного предела текучести вплоть до их слияния, что обуславливает раннее включение пластической деформации при наведении ЭПФ и одновременное протекание мартенситного превращения и пластической деформации (см. рис. 2.30 в).

В результате старения мелкозернистого сплава при 430°C в течение 10 ч фазовый предел текучести повышается до 720 МПа и сливается с дислокационным, создавая условия для одновременного протекания мартенситного превращения и пластической деформации (см. рис. 2.30 б); что приводит к деградации функциональных свойств по сравнению с исходным несостаренным состоянием (см. рис. 2.30 а).

Напротив, старение крупнозернистого сплава сопровождается обособлением фазового и дислокационного предела текучести и их значительным повышением до 950 МПа и 1250 МПа; разница между ними составляет 300 МПа (см. рис. 2.30 г), что влечет за собой позднее включение пластической деформации.

Таким образом, наблюдаемые закономерности, полученные в условиях деформации растяжением, объясняет влияние старения на изменение функциональных свойств в никелиде титана с рекристаллизованной структурой.

Полученные результаты позволяют заключить, что наилучший комплекс функциональных свойств, который можно получить в сплаве Ti–50.7ат.% с рекристаллизованной структурой B2–аустенита, реализуется в исходном состоянии (т.е. без последующего старения) в результате формирования мелкозернистой структуры со средним размером зерна 3–5 мкм. Последующее старение сплава с мелкозернистой структурой приводит к деградации функциональных свойств вследствие сближения фазового и дислокационного пределов текучести.

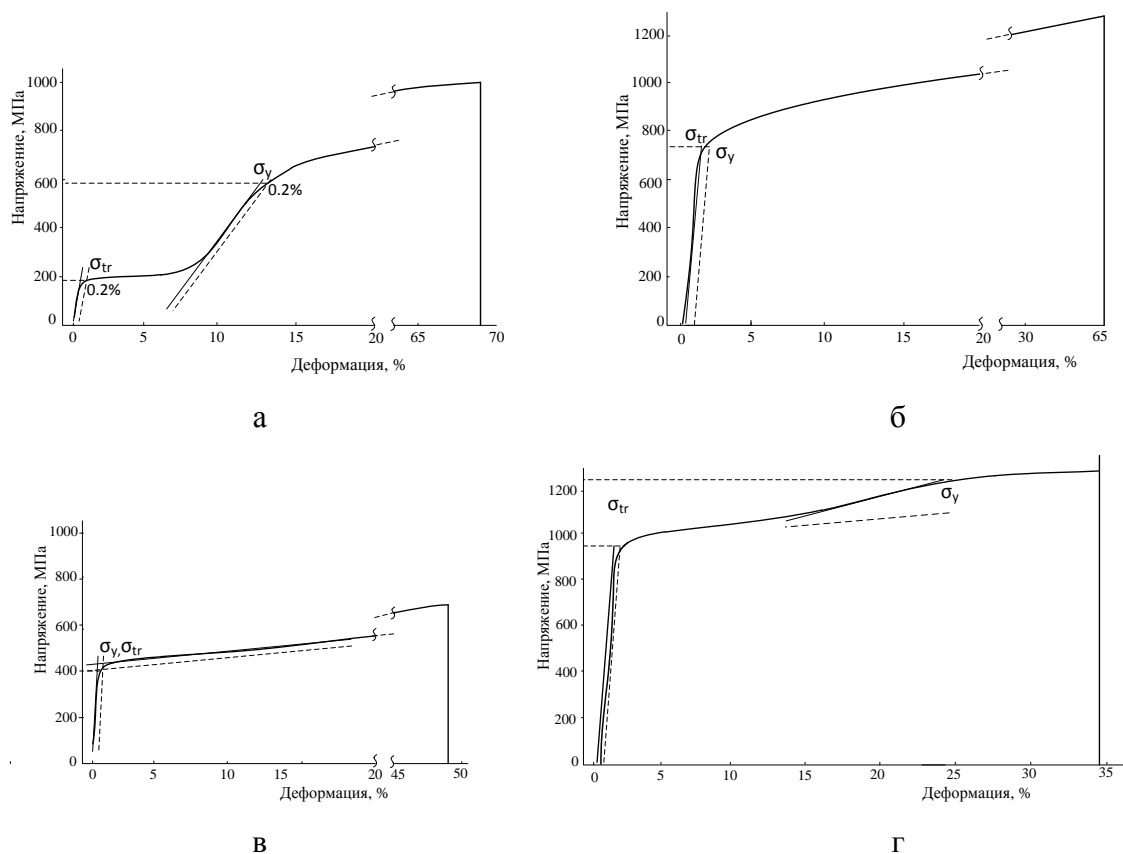


Рисунок 2.30 – Диаграммы деформации растяжением при комнатной температуре (а, в) и при 100°C (б, г):

а) 600°C, 1 ч; б) 600°C, 1 ч + 430°C, 10 ч;
в) 800°C, 1 ч; г) 800°C, 1 ч + 430°C, 10 ч

Таблица 2.38 – Условия испытаний, механические и функциональные характеристики при растяжении

Режим термообработки	Температурные условия испытаний			Механические и функциональные характеристики		
	$T_{B2 \rightarrow R}$, °C	$T_{деф}$, °C	ΔT , °C	σ_{tr} , МПа	σ_T , МПа	$\Delta \sigma$, МПа
600°C, 1 ч	-33	24	57	200	600	420
800 °C, 1 ч	-33	24	57	400	400	—
600°C, 1 ч + 430°C, 10 ч	43	100	57	720	720	—
800°C, 1 ч + 430°C, 10 ч	43	100	57	950	1250	300

$T_{B2 \rightarrow R}$ – температура пика превращения B2→R;

$T_{деф}$ – температура испытания на растяжение;

ΔT – разница между температурой испытания на растяжение и температурой пика превращения B2→R;

σ_{tr} – фазовый предел текучести;

σ_T – дислокационный предел текучести;

$\Delta \sigma$ – разница между дислокационным и фазовым пределом текучести

Материал с более крупным зерном 13–15 мкм, обладающий наихудшим сочетанием функциональных свойств в исходном состоянии, напротив, целесообразно подвергать старению, при этом время выдержки определяется исходя из получения желаемого результата. Максимальное значение обратимой деформации ОЭПФ (3.3%) реализуются при размере зерна 11 мкм после отжига при 430°C, 10 ч.

Температурный интервал формовосстановления коррелирует с ростом остаточной деформации: ее увеличение выше 4–5% обуславливает уменьшение ресурса обратимой деформации и снижение температуры формовосстановления.

Заключение по Главе 2

В главе 2 представлены результаты сравнительных исследований функциональных свойств никелида титана, нацеленных на изучение и выявление новых возможностей управления эффектами памяти формы, в сплавах с содержанием никеля 50.7; 50.2 и 50.0 ат.% с разным структурным состоянием, формирующимся на разных стадиях разупрочнения.

Предложены и опробованы оригинальные температурно-деформационные схемы наведения эффектов памяти формы, охватывающие весь спектр исходных фазовых состояний и последовательности их переходов; использование схем позволяет осуществлять прецизионное управление комплексом функциональных характеристик в широком диапазоне. Установлено, что наведение ЭПФ по схемам, захватывающих $R \rightarrow B19'$ -превращение, позволяет реализовать аномально высокие характеристики формовосстановления, превышающие ранее достигнутый уровень в 2–2.5 раза; способ наведения запатентован [152].

Совокупное варьирование исходного структурного и фазового состояния при наведении ЭПФ при одновременном варьировании полной наводимой деформации в диапазоне 11–20% является мощным инструментом управления функциональными свойствами и позволяет регулировать их в широких пределах.

Выявлена решающая роль протекания мартенситного превращения через промежуточную R-фазу при наведении эффектов памяти формы в достижении максимального уровня функциональных характеристик никелида титана.

Показано, что использование сплавов с ЭПФ, в частности, выбор параметров термомеханических воздействий предполагает точное знание характеристических температур фазовых превращений.

Показано, что характер эволюции и реализуемый уровень значений функциональных свойств сплава Ti–50.7 ат.% Ni определяется структурным состоянием сплава на разных стадиях разупрочнения, при этом процесс старения с выделением фазы Ti_3Ni_4 вносит существенный вклад в управление параметрами ЭПФ и ОЭПФ, в частности, соотношение вкладов упругой/сверхупругой составляющей и ЭПФ в формовосстановление коррелирует с изменением дефектности структуры. На ранних стадиях разупрочнения, когда процесс рекристаллизации еще не завершен, вклад упругой/сверхупругой составляющей в формовосстановление максимален. Завершение рекристаллизации сопровождается резким снижением упругой отдачи и увеличением вклада ЭПФ в формовосстановление. Рост размера рекристаллизованного

зерна приводит к вовлечению пластической деформации и уменьшению вклада ЭПФ в формовосстановление.

Определен характер влияния размера структурных элементов в смешанной нанозеренной структуре (смесь субзерен полигонизованной субструктуры и рекристаллизованных зерен), а также размера зерна в полностью рекристаллизованной структуре на характеристики формовосстановления сплава Ti–50.7 ат.% Ni и их изменение с ростом величины наводимой деформации.

Установлено, что влияние времени старения на характеристики формовосстановления определяется исходной структурой сплава: в наибольшей степени оно выражено в случае исходной рекристаллизованной структуры при этом оно неоднозначно и зависит от величины зерна. В наименьшей степени влияние времени старения на характеристики формовосстановления выражено в случае исходной структуры с высокой плотностью дефектов, полученной в результате холодной деформации.

Влияние фазы старения на эволюцию параметров носит выраженный неоднозначный характер. С одной стороны выделившиеся частицы оказывают ориентирующее влияние, создавая дополнительные мощные поля внутренних напряжений, которые «работают» на увеличение значений характеристик, связанных с протеканием мартенситных превращений; с другой стороны, предположительно, декорируя субграницы в полигонизованной субструктуре, и, тем самым, препятствуя укрупнению субзерен, размер которых остается в нанометрическом диапазоне, что, в конечном счете, приводит к подавлению мартенситных превращений и снижению параметров ЭПФ и ОЭПФ. Этот вклад в большей степени проявляется в диапазоне температур 350 – 500 °С, когда процессы старения протекают наиболее интенсивно.

В целом вклад процессов старения в сплаве Ti–50.7 ат.%Ni проявляется в повышении уровня значений обратимой деформации ЭПФ и ОЭПФ и обеспечивает достижение аномально высоких значений обратимой и полной обратимой деформации до 16.0 % и 18.7% соответственно.

Реализация максимального уровня функциональных характеристик сплава Ti–50.2 ат.%Ni по сравнению с эквивалентным и стареющим сплавами является результатом совокупного влияния следующих факторов:

- развитием процессов предвыделения на зоной стадии;
- обособлением B2→R-превращения;
- максимальной разницей между дислокационным и фазовым пределами текучести.

Выявлена совокупность факторов, определяющих реализацию аномально высоких характеристик формовосстановления, превышающих кристаллографический ресурс деформации решетки при мартенситном превращении в 1.3–1.6 раза и ранее достигнутый уровень в 2–2.5 раза: критические размеры (или размерный диапазон) структурных элементов зерна В2–аустенита и соответствующие режимы термообработки для их получения, схема наведения ЭПФ, величина (диапазон) полной наводимой деформации.

Предложена классификация полученных закономерностей по преимущественному вкладу упругой (сверхупругой) отдачи или обратимой деформации в различных исходных фазовых состояниях.

Проанализировано влияние ряда конкурирующих факторов на характеристики формовосстановления, которые следует учитывать при исследовании функциональных свойств и практическом использовании:

- снижение характеристик формовосстановления в результате подавления мартенситного превращения;
- повышение дислокационного предела текучести в результате старения;
- разность между дислокационным (обычным) и фазовым пределами текучести;
- разница между температурой деформации при наведении ЭПФ и температурой M_n (которая является температурой легкой деформации).

Полученные результаты позволяют заключить следующее:

1. Впервые экспериментально выявлена совокупность факторов, определяющих реализацию аномально высоких характеристик формовосстановления (в частности, обратимой деформации для заэквиатомных по содержанию никеля сплавов), превышающих кристаллографический ресурс деформации решетки при мартенситном превращении в 1.3–1.6 раза и ранее достигнутый в 2–2.5 раза:

- использование схем наведения ЭПФ захватывающих превращения $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ и $R \rightarrow B19'$; в процессе нагружения;
- диапазон величины наводимой деформации для каждого из исследуемых сплавов;
- диапазон размеров структурных элементов для каждого из исследуемых сплавов, находящийся в интервале 0.07 – 8 мкм.

2. Процессы предвыделения на зонной стадии, протекающие в сплаве Ti–50.2 ат.% Ni, и процессы старения, протекающие в сплаве Ti–50.7 ат.% Ni, накладывают отличия на процессы структурообразования и изменение параметров ЭПФ и ОЭПФ по сравнению с эквиатомным нестареющим сплавом Ti–50.0 ат.% Ni:

- эволюция обратимой деформации ε_r и полной обратимой деформации ε_r^{tot} в зависимости от наводимой деформации ε_t носит экстремальный характер, при этом положение максимума определяется составом сплава: для эквиатомного сплава Ti–50.0 ат.% Ni диапазон $\varepsilon_t = 12\text{--}15\%$; для сплавов Ti–50.7 ат.% Ni и Ti–50.2 ат.% Ni диапазон $\varepsilon_t = 16\text{--}20\%$; причем для сплава Ti–50.2 ат.% Ni максимальные значения характеристик формовосстановления ограничены техническими условиями проведения эксперимента;
- в эквиатомном сплаве Ti–50.0 ат.% Ni уровень значений обратимой деформации ε_r не превышает 9%; при этом уровень значений полной обратимой деформации ε_r^{tot} достигает 18%;
- в сплаве Ti–50.7 ат.% Ni максимальный уровень значений обратимой деформации $\varepsilon_r = 15.5 \pm 0.7\%$, полной обратимой деформации $\varepsilon_r^{tot} = 18.7 \pm 1\%$ и величины ОЭПФ деформации $\varepsilon_{TW} = 4.0\%$ реализуется при наводимой деформации $\varepsilon_t = 19.0 \pm 1\%$
- в сплаве Ti–50.2 ат.% Ni максимальный уровень значений обратимой деформации $\varepsilon_r = 17.0 \pm 0.8\%$, полной обратимой деформации $\varepsilon_r^{tot} = 19.0 \pm 1\%$ и величины ОЭПФ деформации $\varepsilon_{TW} = 4.0\%$ реализуется при наводимой деформации $\varepsilon_t = 19.5\text{--}\tilde{}\%$. Дополнительный отжиг при 430°C (10 ч) сплава рекристаллизованной структурой (700°C, 30 мин) приводит к увеличению ОЭПФ до 5%.

3. Влияние старения на эволюцию функциональные свойства сплава Ti–50.7 ат.% Ni неоднозначно и зависит от исходной структуры: оно слабо выражено в сплаве с холоднодеформированной структурой и ярко выражено в материале с исходной рекристаллизованной структурой и зависит от размера зерна B2–аустенита:

- наилучший комплекс свойств, реализуется в сплаве Ti–50.7 ат.% с мелкозернистой рекристаллизованной структурой B2–аустенита со средним размером зерна 3–5 мкм в исходном состоянии; последующее старение сплава приводит к деградации функциональных свойств вследствие сближения фазового и дислокационного пределов текучести;
- материал с более крупным зерном 13–15 мкм, обладающий наихудшим сочетанием функциональных свойств в исходном состоянии, напротив, целесообразно подвергать старению, при этом время выдержки определяется исходя из получения желаемого результата – соотношения вклада в формовосстановление упругой составляющей либо эффекта памяти формы.

4. Варьирование температуры нагрева при формовосстановлении позволяет оценить влияние полноты протекания обратного мартенситного превращения на параметры ЭПФ и

ОЭПФ, а также выявить роль остаточных напряжений в наведении ОЭПФ: для реализации максимальной величины обратимой и полной обратимой деформации ЭПФ целесообразно проводить нагрев до 200°C; для реализации максимальной величины обратимой деформации ОЭПФ предпочтителен нагрев до более низких температур (100°C), при которых еще не получил развитие процесс релаксации остаточных напряжений, управляющих ОЭПФ, приводящей к уменьшению обратимой деформации ОЭПФ.

5. Варьирование величины полной наводимой деформации в диапазоне 11–20% позволяет регулировать температуру формовосстановления:

- стареющего сплава Ti–50.7 ат. %Ni – в интервале температур 45–90°C;
- эквиаомного нестареющего сплава Ti–50.0 ат. %Ni – в интервале температур 100–200°C;
- слабостареющего сплава Ti–50.7 ат. %Ni – в интервале температур 50–65°C;

Температурный интервала формовосстановления коррелирует с ростом остаточной деформации: ее увеличение выше 4–5% обуславливает уменьшение ресурса обратимой деформации и снижение температуры формовосстановления.

6. Совокупное варьирование исходного структурного состояния и фазового состояния при наведении ЭПФ при одновременном варьировании полной наводимой деформации является мощным инструментом управления функциональными свойствами и позволяют регулировать их в широких пределах.

ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛИДА ТИТАНА НА ЭФФЕКТЫ ПАМЯТИ ФОРМЫ

Поскольку функциональные изделия технического и медицинского назначения с эффектом памяти формы, в частности, из никелида титана в большинстве случаев работают на изгиб, проблема влияния оксидного слоя, образующейся в процессе последеформационного отжига (ПДО), на температурный интервал восстановления формы при реализации обратного мартенситного превращения и функциональные свойства, в особенности в тонких изделиях или их элементах, представляет несомненный интерес. При этом следует заметить, что несмотря на значительное количество публикаций, посвященных способу обработки поверхности титан–никелевых сплавов, применяемых для изготовления имплантатов, данный вопрос остается дискуссионным, поэтому проведение исследований, направленных на изучение структуры и свойств образующегося при термообработке оксидного слоя, несомненно целесообразно и своевременно.

Исследование проводили на сплавах Ti–50.0 и Ti–50.7 ат.% Ni, которые подвергали холодной деформации волочением до диаметра 0.45 и 0.3 мм с промежуточными отжигами 700°C (15 мин). Технология получения проволоки подробно описана в разделе 1.2. Истинная накопленная деформации в последнем проходе составляла $\epsilon = 0.6$.

Влияние ПДО на толщину оксидного слоя исследовали на образцах, подвергнутых изотермическому отжигу при температуре 430°C в течение 10 мин – 10 ч и неизотермическому отжигу в диапазоне температур 350–700°C в течение 20 мин – 1 ч. Используемые режимы были выбраны на основании результатов структурных исследований в соответствии с данными [10, 108, 153]; они охватывают весь спектр структурных состояний никелида титана.

Готовые образцы проволоки укладывали продольно внутри полиэтиленовой обоймы и заливали протакрилом, после чего подвергали механической шлифовке с последующей полировкой алмазной пастой. Толщину оксидного слоя, образующегося в процессе термообработки, определяли на световом микроскопе “Union” при увеличении $\times 200$. Толщину видимого измененного слоя оценивали визуально по линейке окуляра.

Элементный состав оксидного слоя исследовали на образцах, подвергнутых изотермическому отжигу при температуре 430°C (10 мин–10 ч) как в исходном деформированном состоянии, так и после рекристаллизационного отжига при 700°C.

Исследование проводили на растровом электронном микроскопе CamScan-4, оборудованном приставкой для энергодисперсионного рентгеноспектрального

микроанализа Inca Energy 300 при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе зонда 1 нА. Съемку проводили при увеличениях $\times 4800$ – 7800 . На основании первичных результатов (см. ПРИЛОЖЕНИЕ 3 А.) строили кривые распределения титана и никеля в приповерхностных зонах образца. По полученным снимкам также оценивали толщину оксидного слоя.

Характеристические температуры прямых и обратных мартенситных превращений определяли с использованием метода измерения электросопротивления [22] в диапазоне температур от минус 20°C до 100°C .

Температуры начала и окончания восстановления формы A_n и A_k при реализации обратного мартенситного превращения определяли термомеханическим методом в ходе нагрева после наведения эффекта памяти формы (ЭПФ) изгибом при 0°C для сплава Ti–50.0 ат. %Ni и при -10°C Ti–50.0 ат. %Ni в соответствии со схемой, приведенной на рисунке 2.3 по методике, описанной в разделе 2.1.

Для проведения сравнительных исследований образцов с оксидным слоем и без него последний удаляли химическим травлением в растворе $1\text{HF} + 3\text{HNO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}_2$.

3.1. Исследование структуры оксидного слоя никелида титана после отжига

В таблице 3.1 представлены результаты измерений видимой толщины измененного слоя образцов сплава Ti–50.7 ат. %Ni, подвергнутых различным режимам ПДО в условиях изотермического отжига; измерения проводили с использованием светового микроскопа “Union”. На рисунке 3.1 эти же результаты представлены в виде диаграммы.

Зависимость толщины оксидного слоя от температуры и времени термообработки явно выражена. При увеличении температуры ПДО от 350°C до 700°C толщина оксидного слоя увеличивается с 5 до 18 мкм (рисунок 3.1), причем наблюдаемая закономерность носит немонотонный характер. В диапазоне температур процесс роста толщины оксидного слоя несколько заторможен и протекает более интенсивно при более высоких температурах, что логично связать с ускорением диффузионных процессов.

Изменение толщины оксидного слоя, формирующегося в условиях изотермического отжига при температуре 430°C непосредственно после холодной деформации и после закалки (700°C , 20 мин) с последующим отжигом позволяют проследить данные, приведенные в таблице 3.2 и на рисунке 3.2. Следует заметить, что исходное состояние поверхности перед проведением изотермического отжига в том и другом случаях было одинаковым: образцы после деформации, а также после

рекристаллизационного отжига подвергали травлению для удаления исходного оксидного слоя.

Таблица 3.1 – Толщина оксидного слоя образцов сплава Ti–50.7 ат.% Ni после ПДО

Режимы ПДО	Толщина оксидного слоя, h мкм
350°C, 20 мин	5
430°C, 30 мин	6
500°C, 20 мин	10
600°C, 20 мин	11
600°C, 1 ч	15
700°C, 20 мин	18

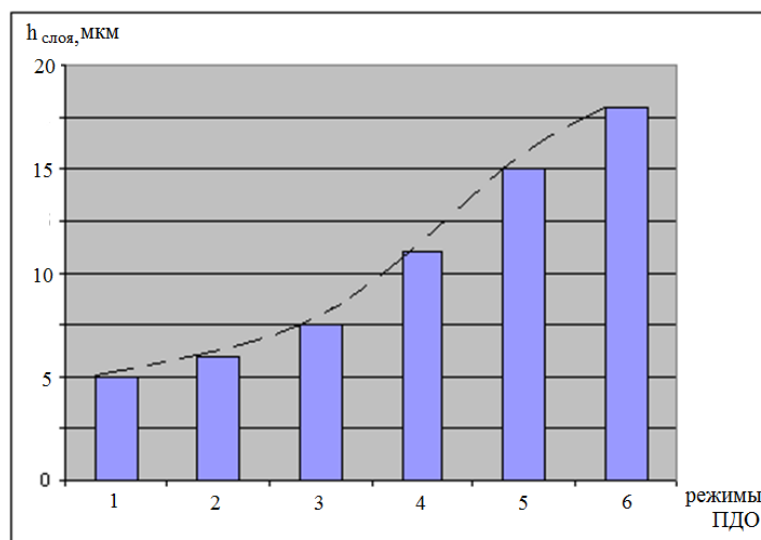


Рисунок 3.1 – Изменение толщины оксидного слоя образцов сплава Ti–50.7 ат.%Ni после холодной деформации с последующим неизотермическим отжигом: 1) 350°C (20 мин); 2) 430°C (30 мин); 3) 500°C (20 мин); 4) 600°C (20 мин); 5 –600°C (1 ч); 6 – 700°C (20 мин)

Толщина оксидного слоя, образующегося при изотерическом отжиге, зависит от исходного структурного состояния, причем эта зависимость прослеживается однозначно: непосредственно после холодной деформации¹ и отжига при 430°C толщина оксидного

¹ Структурное состояние после холодной деформации и структурообразование в условиях изотермического отжига подробно исследовано и описано в разделе 1.2.

слоя в 2–3 раза меньше, чем после рекристаллизационного отжига при 700°C и такого же последующего изотермического отжига².

При увеличении времени выдержки с 10 мин до 10 часов толщина оксидного слоя в рекристаллизованных образцах увеличивается более в 2 раза. После отжига образцов непосредственно после холодной деформации толщина оксидного слоя увеличивается с 6 мкм при выдержке 10 мин до 8 мкм при выдержке 3 ч, а затем уменьшается до 4 мкм при увеличении времени отжига до 10 ч.

Причина наблюдаемых закономерностей заключается в следующем.

В процессе отжига при в интервале температур 350–500°C окислительные процессы протекают одновременно с процессами старения, причем старение наиболее интенсивно развивается при 430°C. В разделе 1.2 было показано, что в результате отжига при 430°C в течение 1 – 10 ч формируется смешанная наноструктура, состоящая из субзерен полигонизованной субструктуры и зерен рекристаллизованной структуры.

После отжига при 700°C формируется рекристаллизованная структура с размером зерна 9–11 мкм (см. раздел 1.3). Наблюдаемое различие в толщине оксидного слоя объясняется, по-видимому, тем, что высокоугловые границы зёрен в рекристаллизованных образцах служат своего рода «каналами» для интенсивного распространения окислительных процессов. Малоугловые границы субзёрен, формирующиеся в результате полигонизации и высокоугловые границы наноразмерных зерен, формирующиеся при одновременном протекании окислительных процессов и процессов старения после холодной деформации, определяют «ветвление» этих каналов и таким образом затрудняют проникновение окислительных процессов вглубь образца.

На рисунке 3.3. приведены фотографии поверхностного слоя, полученные в растровом микроскопе в отраженных электронах после различных режимов термообработки. По этим снимкам измеряли минимальную и максимальную толщину видимого измененного слоя, и рассчитывали среднюю величину (см. табл. 3.3). По результатам, приведенным в таблице 3.3, строили диаграмму толщины оксидного слоя (см. рис. 3.4) в зависимости от режима ПДО.

После холодной деформации и отжига при 430°C (рис. 3.3 а–в) толщина оксидного слоя неравномерна и имеет выраженный «очаговый» характер. Структура слоя неоднородна: в нем хорошо различимы зоны светлого и темного тона. При увеличении времени выдержки ПДО с 10 до 60 мин средняя толщина слоя увеличивается примерно в 2

² Результаты исследований структуры, формирующейся в процессе рекристаллизационного отжига, а также формирование микроструктуры выделений фазы Ti_3Ni_4 в условиях последующего изотермического старения подробно исследовано в разделе 1.3.

раза (табл. 3.3, рис. 3.4). После отжига в течение 60 мин поверхностные участки слоя имеют выраженно разрыхленную структуру: над поверхностью образца хорошо различимы отслоившиеся фрагменты. Увеличение времени отжига до 10 час приводит к качественно иному результату: на большей части поверхности оксидный слой отсутствует, а его «очаги» отличаются небольшой глубиной – до 3 мкм (рис. 3.3 в). Можно предположить, что продолжительная выдержка приводит к разрыхлению окисленного слоя и его выкрашиванию при изготовлении образца (заливка в обойму с последующей шлифовкой).

Таблица 3.2 – Толщина оксидного слоя образцов сплава Ti–50.7 % Ni после холодной деформации и после закалки (700°C, 20 мин) с последующим отжигом

Время выдержки при изотермическом отжиге 430°C	Толщина оксидного слоя, h мкм	
	Холодная деформация ($\epsilon = 0.6$)	Закалка 700°C, 20 мин
10 мин	6	13
30 мин	7	15
60 мин	8	18
3 ч	8	23
10 ч	4	28

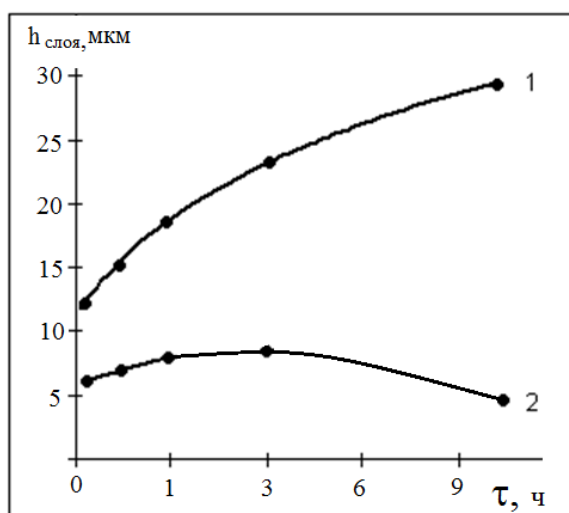


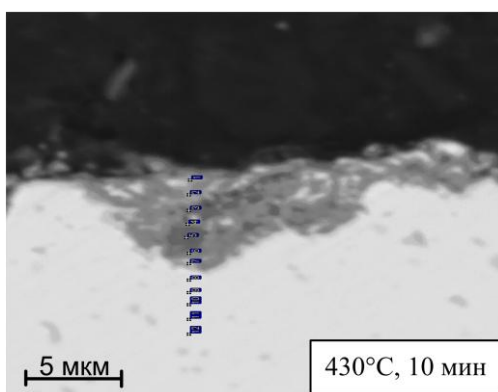
Рисунок 3.2 – Изменение толщины оксидного слоя образцов сплава Ti–50.7 ат.% Ni после изотермического отжига при 430°C в зависимости от времени отжига в различных состояниях: 1 –закалка 700 °C (20 мин); 2 – холодная деформация.

Высокотемпературный рекристаллизационный отжиг при 700°C сопровождается образованием оксидного слоя качественного иной структуры: он расслаивается на две

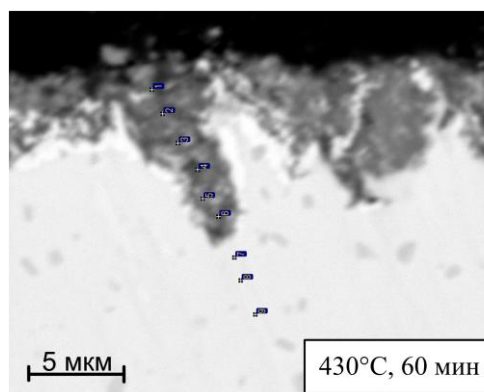
зоны – темную приповерхностную и светлую, граничащую с матрицей (рис. 3.3 г). Обе зоны представляются достаточно плотными и однородными; каждая зона имеет переменную толщину: 5–13 мкм для темной зоны и 3–9 мкм для светлой. В целом толщина оксидного слоя довольно равномерна и находится в пределах 14–15 мкм. Внутри темной зоны различимы вкрапления светлых участков, которые располагаются у границы со светлой зоной. В сплаве Ti–50.0 ат.%Ni после нагрева под закалку темная зона окисленного слоя имеет не такую однородную структуру, как в сплаве Ti–50.7 ат.%Ni; плотность ее также заметно меньше, при этом явно видны отслоения и следы выкрашивания (рис. 3.3 е); не исключено, что это связано с большей продолжительностью выдержки при отжиге (см. табл. 3.3).

Наблюдаемое различие в толщине оксидного слоя, определенного с использованием светового и растрового электронного микроскопов, после отжига при температуре 700°C обусловлено тем, что на световом микроскопе визуализировалась только наружная контрастная составляющая слоя, в то время как на снимках, полученных в сканирующем микроскопе уверенно определяется вторая (светлая) составляющая слоя, граничащего с матрицей (см.рис. 3.3).

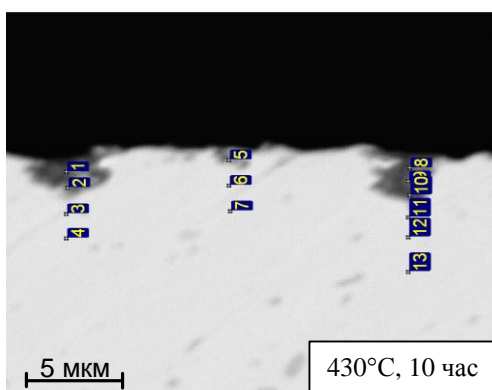
В результате продолжительного отжига сплава 430°C, 10 ч после предварительной закалки (рис. 3.3 д) формируется более плотный оксидный слой, однако толщина его примерно в 3 раза меньше по сравнению с состоянием непосредственно после рекристаллизационного отжига. Как было показано выше, отжиг при 430°C, 10 ч приводит к охрупчиванию и выкрашиванию оксидного слоя (см. рис. 3.3 в). Поэтому слой, сформировавшийся при отжиге 700°C, после дополнительного отжига при 430°C, 10 ч теряет часть своей массы. Холодная деформация с последующим старением при 430°C, 10 ч позволяет получить поверхность, практически лишенную оксидного слоя: средняя толщина отдельных ее очагов (в среднем) в 10 раз меньше, чем после рекристаллизационного отжига.



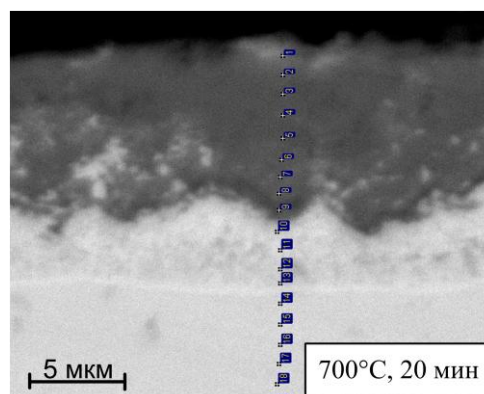
а



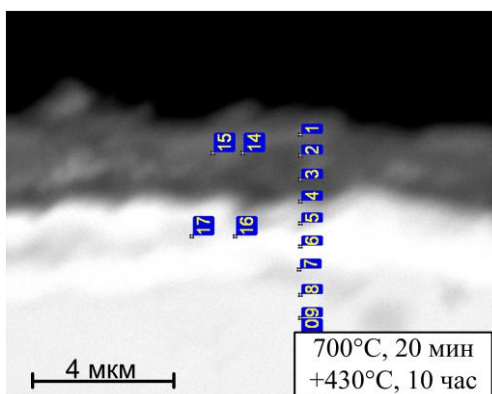
б



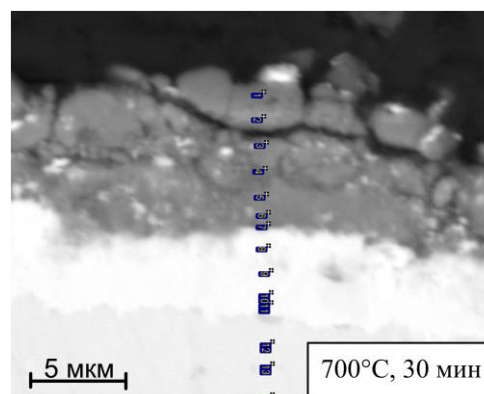
в



г



д



е

Рисунок 3.3 – Вид поверхностного оксидного слоя сплава Ti–50.7 ат. %Ni (а – д) и сплава Ti–50.0 ат. %Ni (е) после термообработки по различным режимам

Результаты микроанализа позволяют проследить распределение элементов по глубине образца (рис. 3.5 и 3.6). Содержание кислорода в оксидном слое максимально (~40–55 %) и снижается при приближении к границе с неокисленной матрицей; такая закономерность характерна для всех исследованных режимов отжига.

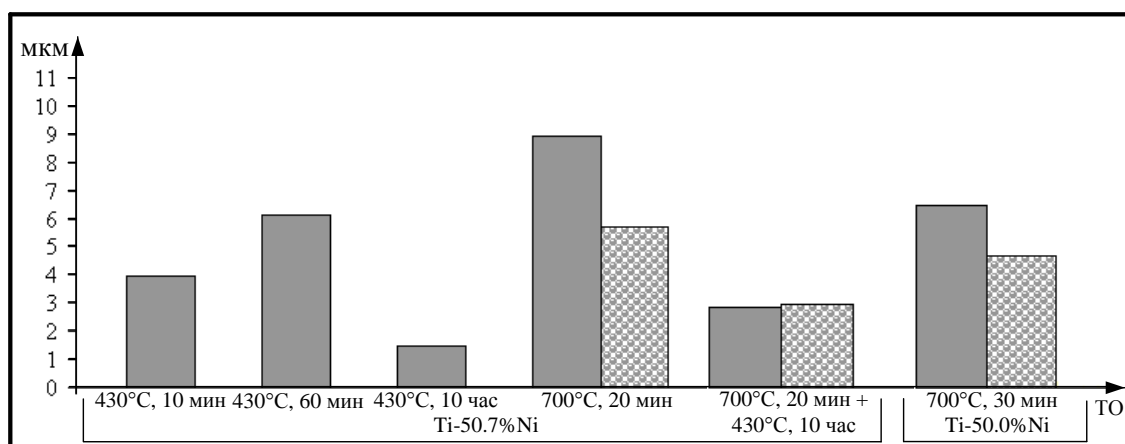


Рисунок 3.4 – Диаграмма толщины оксидного слоя сплавов Ti–50.7 ат.%Ni и Ti–50.0 ат.%Ni (е) после термообработки по различным режимам

■ – темная зона ; ▨ – светлая зона

Таблица 3.3– Толщина оксидного слоя после различных режимов термообработки

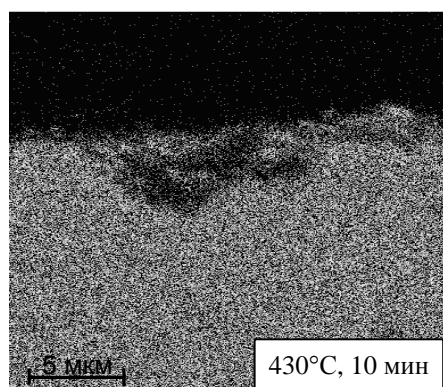
Режим ПДО	Толщина измененного слоя, мкм					
	Темный слой			Светлый слой		
	макс	сред	мин	макс	сред	мин
Сплав Ti –50.7 ат.%Ni						
430°C, 10 мин	7.9	4.0	0	–	–	–
430°C, 60 мин	8.8	6.1	3.5	–	–	–
430°C, 10 час	2.9	1.5	0	–	–	–
700°C, 20 мин	12.7	9.0	5.2	8.8	5.7	2.7
700°C, 20 мин+ 430°C, 10 час	3.6	2.9	2.2	3.4	3.0	2.6
Сплав Ti –50.0 ат.%Ni						
700 °C, 30 мин	7.9	6.5	5.0	5.6	4.7	3.8

Характер распределения Ni и Ti зависит от режима термообработки и укладывается в следующую общую схему: в зоне измененного слоя, занятой темной составляющей, содержание никеля визуальнo меньше, чем в матрице (рис. 3.5 а) уже после отжига 10 мин при 430°C (более темная зона по сравнению с матрицей). При увеличении времени выдержки до 60 мин зона, обедненная Ni, становится более однородной по никелю, при этом весьма четко визуализируются зоны (более светлые по сравнению с матрицей),

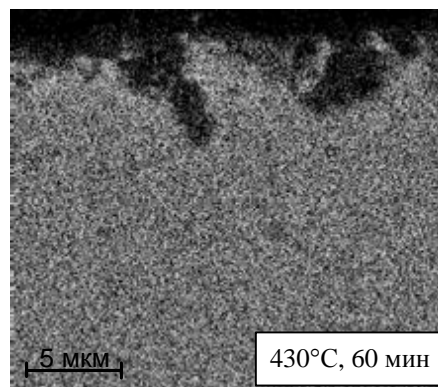
обогащенные Ni (рис. 3.5 б). Продолжительная выдержка в течение 10 час, приводит к практически полному разрыхлению и выкрашиванию окисленного слоя (рис. 3.3 в), поэтому оставшиеся «очаги» окисленного слоя не позволяют внятно воспроизвести картину развития процессов формирования оксидного слоя при данной температуре. Снимки, иллюстрирующие, распределение Ti в окисной пленке (рис. 3.6), можно ассоциировать с «негативами» по отношению к «позитивам» с распределением Ni (см. рис. 3.5): в областях повышенной концентрации Ni содержание Ti по сравнению с матрицей меньше и наоборот.

На рисунке 3.7 приведены кривые распределения элементов в окисленном слое, которые были построены на основании результатов микроанализа (точки на кривых соответствуют точкам спектрального анализа на рисунке 3.3). После отжига при температуре 430°C распределение Ni и Ti носит довольно хаотичный характер: на разных участках съемки на одинаковой глубине оксидного слоя их содержание значительно колеблется как в сторону уменьшения, так и в сторону увеличения концентрации по сравнению с их содержанием в матрице. При повышении температуры отжига до 700°C наблюдается четкое разделение распределения Ti и Ni по глубине окисленного слоя (рис. 3.3 г – е, 3.5 г – е, 3.6 г – е). На рисунке 3.7 представлены попарно (а–б, в–г и т.д.) кривые, полученные по результатам микроанализа одного образца в разных участках. Кривые распределения по содержанию Ni и Ti (рис. 3.7 ж – л) в полной мере подтверждают визуальную оценку содержания исследуемых элементов в оксидном слое. Темный приповерхностный слой обогащен титаном, его содержание в этом слое достигает 60%, что значительно превышает его содержание в неокисленной матрице, а содержание никеля в этом слое приближается к нулю. Светлый слой, граничащий с матрицей, напротив, обогащен никелем: его содержание в этом слое достигает 90%, а содержание титана близко к нулю. Можно констатировать, что практически во всех случаях, независимо от режима отжига расслоение по содержанию никеля выражено гораздо более явно, чем по содержанию титана. Это различие проявляется в наибольшей степени после высокой температуры отжига 700°C.

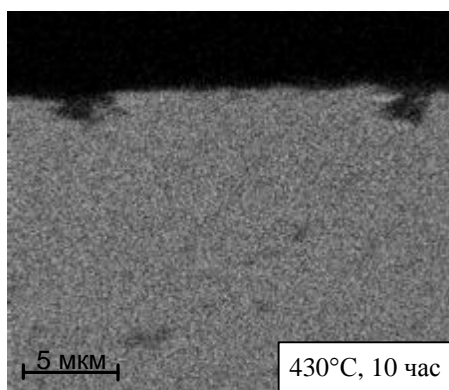
Зависимости, приведенные на рисунке 3.7 позволяют выявить корреляцию содержания титана и продифундировавшего с поверхности кислорода в оксидном слое. Очевидно, направленная миграция атомов титана обусловлена его взаимодействием с кислородом с образованием окислов; атомы Ni при этом, в основном, остаются в несвязанном состоянии, а их миграция направлена от поверхности к границе оксидного слоя с матрицей.



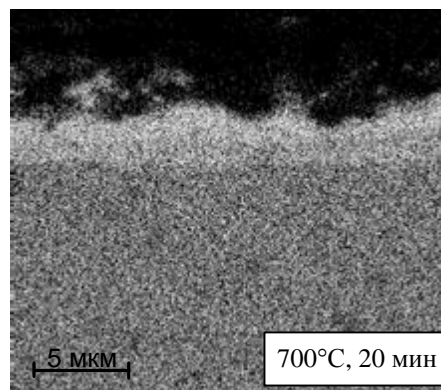
а



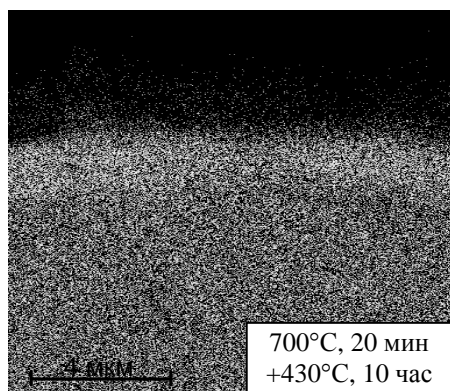
б



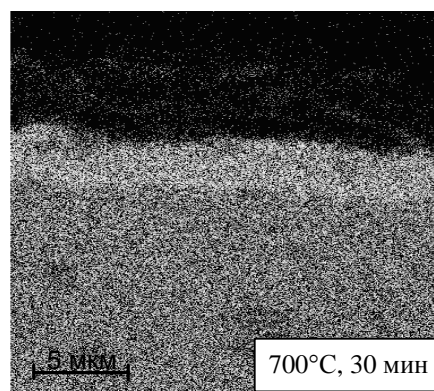
в



г



д



е

Рисунок 3.5 – Распределение никеля в оксидном слое сплавов Ti–50.7 ат. %Ni (а – д) и Ti–50.0 ат. %Ni (е). Снимки сделаны с тех же полей, что и на рис. 3.3

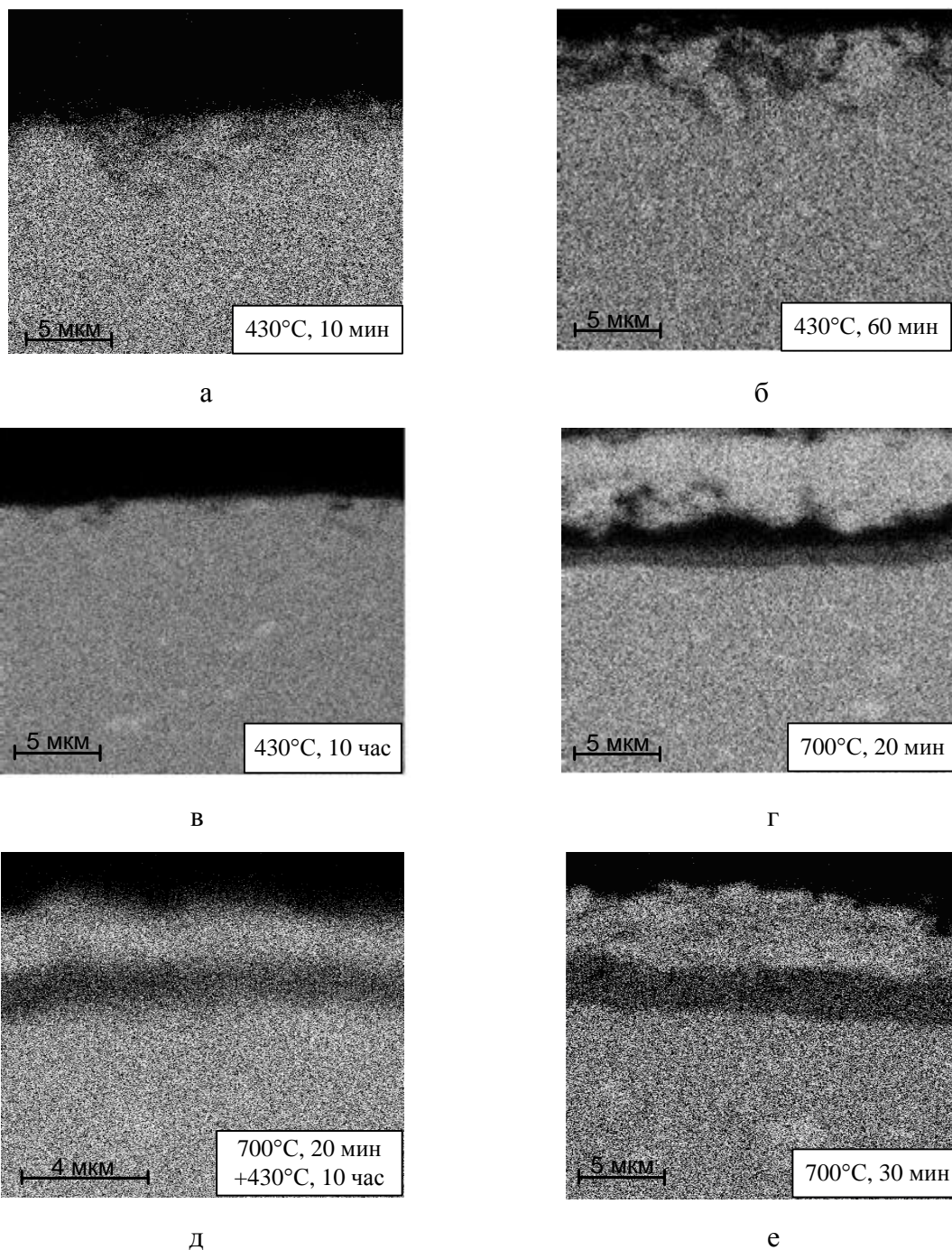
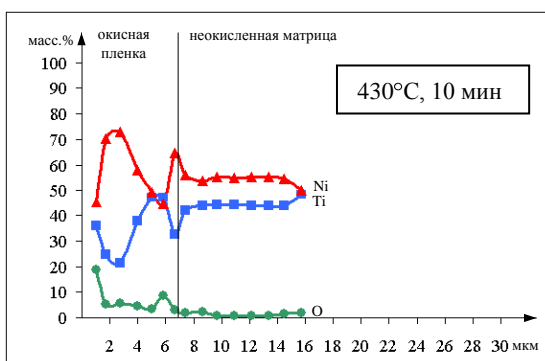
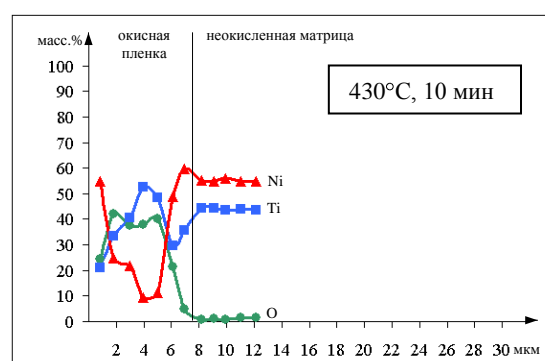


Рисунок 3.6 – Распределение титана в оксидном слое сплавов Ti–50.7 ат.%Ni (а–д) и Ti–50.0 ат.%Ni (е). Снимки сделаны с тех же полей, что и на рис. 3.3 и 3.5

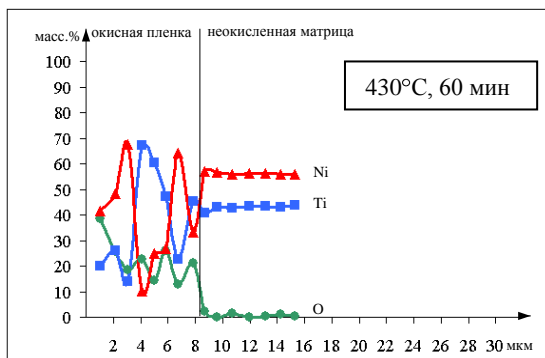
В самой матрице после всех режимов отжига визуализируются высветленные области, предположительно, обогащенные титаном (см. рис. 3.6). В поле зрения образцов, приведенных на рисунках 3.6 (б, е), был проведен спектральный микроанализ, результаты которого представлены на рис. 3.7 г, к, л). Из них следует, что в матрице действительно присутствуют области, обогащенные титаном.



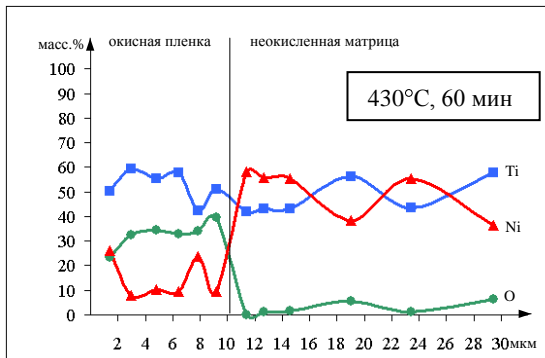
а



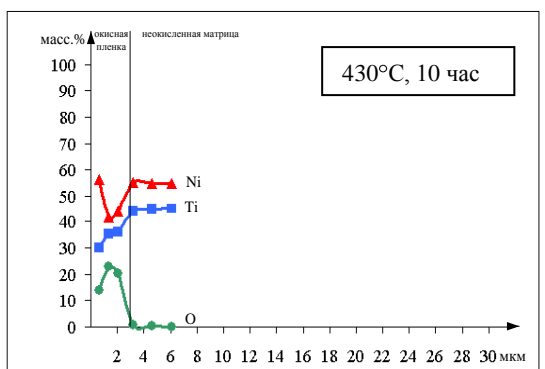
б*



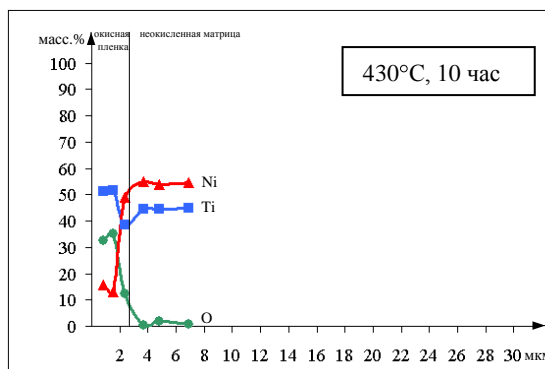
в



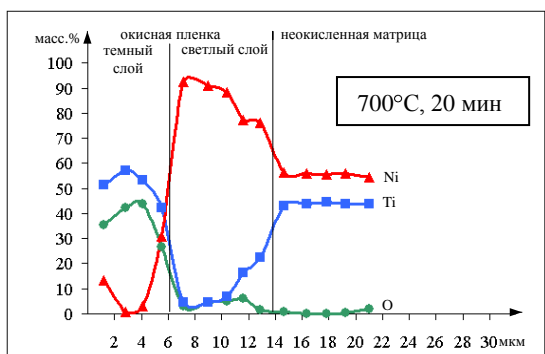
г*



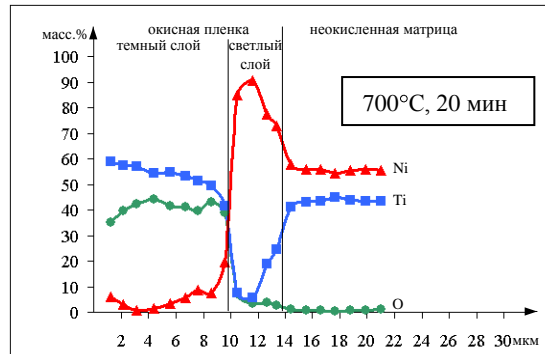
д*



е



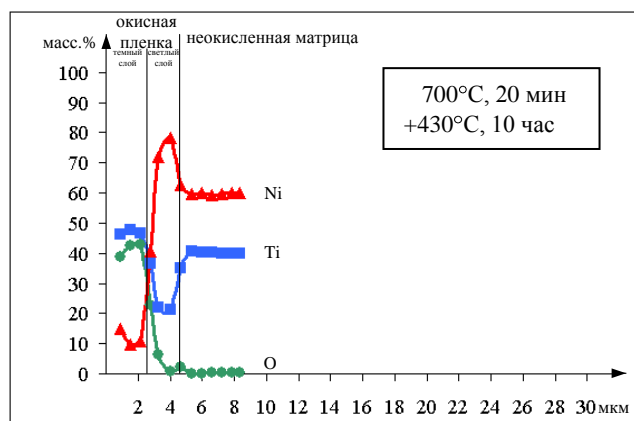
ж



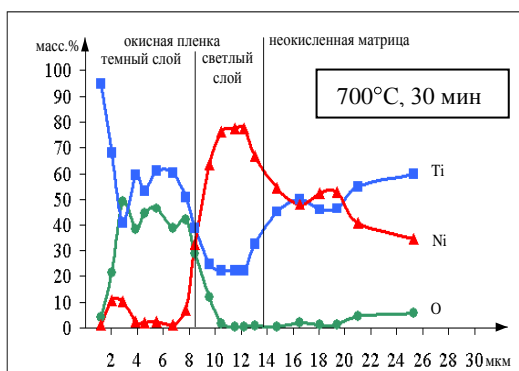
з*

Рисунок 3.7 – Распределение элементов в измененном слое сплавов Ti–50.7 ат.%Ni (а – и) и Ti–50.0 ат.%Ni (к, л) после различных режимов термообработки.

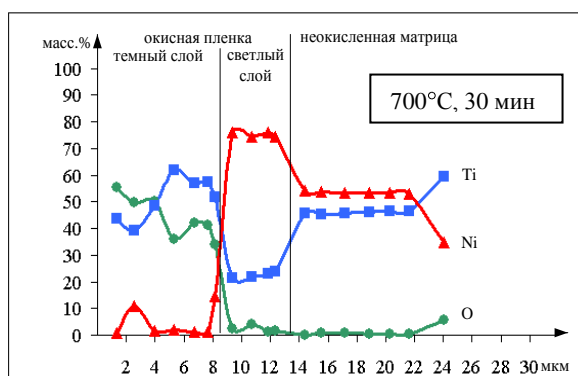
Диаграммы, помеченные значком (*) построены по результатам микроанализа снимков, приведенных на рисунке 3.3



И



К



Л*

продолжение рисунка 3.7

Известно, что титан образует с кислородом целый ряд окислов, различающихся кристаллической решеткой и свойствами [154]. В соответствии с диаграммой состояния Ti–O [155] при температуре 430°C титан при взаимодействии с кислородом образует оксиды следующих составов: Ti_2O , Ti_3O , TiO_2 , αTiO . При данной температуре возможно также образование субоксида Ti_6O . Оксиды Ti_2O и Ti_3O имеют гексагональную кристаллическую решетку. При низких температурах известны модификации соединения TiO_2 : рутил, анатаз и бруктит. При температуре 700°C титан образует с кислородом следующий ряд окислов: Ti_3O_2 , TiO_2 , αTiO , βTi_2O_3 , βTiO . Между соединениями Ti_2O_3 – TiO_2 существует гомологический ряд оксидов Ti_nO_{2n-1} при $4 \leq n \leq 10$. В него входят оксиды типов Ti_4O_7 , Ti_5O_9 , Ti_7O_{13} , Ti_8O_{15} , Ti_9O_{17} , получившие название фаз Магнели [155].

В то же время согласно [154], в интервале температур 400–800 °C титан образует с кислородом только один оксид TiO_2 со структурой рутила. При этом 80% кислорода взаимодействует с титаном и никелем с образованием оксидного слоя, а 20% растворяется в материале.

По данным С.А. Шабаловской [156, 157] на поверхности сплава Ti–50.7 % Ni при

разных температурах отжига формируется оксидный слой разного состава: при 450°C – TiO_2 , NiO ; при 600°C – TiO_2 , NiO , Ni_3Ti ; при 850°C – TiO_2 , NiO , Ni_3Ti и твёрдый раствор, обогащённый никелем.

Использование результатов [156, 157] позволяет объяснить наблюдаемые различия в структуре оксидного слоя, формирующейся в процессе отжига при разных режимах.

При температуре 430°C оксидный слой состоит из мелкодисперсной смеси окислов, имеющих состав TiO_2 и NiO . Логично предположить, что такая смесь соединений, имеющих разную кристаллическую решетку, не обладает прочностью, что подтверждается ее выкрашиванием при механической обработке, применяемой при изготовлении образца. После отжига при температуре 700°C наблюдается отчетливое расслоение окисленного слоя на зоны, обогащенные титаном и никелем (см. рис. 3.5–3.7). Наблюдаемое различие может быть обусловлено разной скоростью диффузии кислорода, никеля и титана при разных температурах. Поэтому формирующийся в результате отжига при 700°C оксидный слой, состоящий из двух зон, обогащенных титаном (наружная) и никелем (внутренняя), каждой из которых свойственна более однородная структура, имеет большую прочность, что подтверждается наблюдаемыми закономерностями (см. рис. 3.7 а–е).

После высокотемпературного отжига при 700°C, состав зон, обогащенных титаном и никелем, практически однороден: наружный темный слой состоит преимущественно из окисла титана – TiO_2 , а светлый, граничащий с матрицей – преимущественно из NiO с примесями состава TiO_2 и Ti_3Ni . Из этого можно заключить, что оксидный слой, имеющий более однородный состав, оказывается более прочным. Охрупчивание и разрушение такого оксидного слоя, происходящее в результате последующей выдержки при 430°C, 10 ч, может быть следствием диффузии свободного несвязанного кислорода; впрочем, возможно одновременное протекание и других механизмов разрыхления и охрупчивания.

Как было и выше, вопрос о способе обработки поверхности титан–никелевых сплавов, применяемых для изготовления имплантатов, остается дискуссионным, поэтому полученные результаты представляют несомненный интерес. В главе 2 было установлено, наиболее высокий комплекс функциональных свойств сплава $\text{Ti-50.7 ат.}\% \text{Ni}$ реализуется в результате формирования мелкозернистой рекристаллизованной структуры (холодная деформация 0.6 + ПДО 600°C), либо смешанной наноструктуры (холодная деформация 0.6 + ПДО 430°C). В первом случае толщина оксидного слоя может достигать 15 мкм, во втором случае 3 мкм. Поэтому для предотвращения миграции никеля в ткани организма изделия должны подвергаться механической шлифовке для удаления оксидного слоя с последующим покрытием или модифицированием поверхности.

3.2. Влияние оксидного слоя на температуры мартенситных превращений и функциональные свойства

Сравнительные исследования температур мартенситных превращений резистометрическим методом³ проводили на образцах сплава Ti–50.0 ат. %Ni с оксидным слоем и после его удаления. Характеристические температуры фазовых переходов при прямом и обратном мартенситном превращении, определённые по методу касательных, представлены в таблице 3.4. Наличие или отсутствие оксидного слоя оказывает выраженное влияние на электросопротивление образцов, подвергнутых ПДО: если после отжига при 350°C характеристические температуры мартенситных превращений определяются уверенно, то при наличии оксидного слоя их можно определить весьма приблизительно. При этом значения электросопротивления при 0°C на образцах с окисной плёнкой составляют 0.45 Ом, а после ее удаления 0.33 Ом (см. рис. 3.8 а). В образцах, подвергнутых отжигу при 450°C (см. табл. 3.4, рис. 3.8 б), характеристические температуры мартенситных превращений значительно отличаются. В обоих рассмотренных случаях интенсивность изменения величины электросопротивления на кривых, снятых с образцов без оксидного слоя, выражена в большей степени, чем при его наличии.

Таблица 3.4 – Характеристические температуры мартенситных превращений (Т) сплава Ti–50.0 ат. %Ni после различных режимов последеформационного отжига

Фазовое превращение	Т°С	350°С, 1 ч		450°С, 30 мин		700°С, 30мин	
		Наличие/отсутствие оксидного слоя					
		+	–	+	–	+	–
B19'→B2	A _Н	–	50	47	46	35	52
	A _К	–	56	48	63	70	65
B2→R	T _R	60	40	48	44	70	63
R→B19'	M	–	15	–12	–3	36	33
	M	–	10	–18	–20	23	20

После отжига при 700°C все указанные различия «стерты» (рис. 3.8 в), при этом влияние окаины на значения электросопротивления носят противоположный характер: значения электросопротивления на образцах без оксидного слоя несколько выше, чем при его наличии.

³ Автор выражает благодарность проф., д.ф.-м.н. Н.Н. Ресниной за помощь в проведении резистометрических исследований

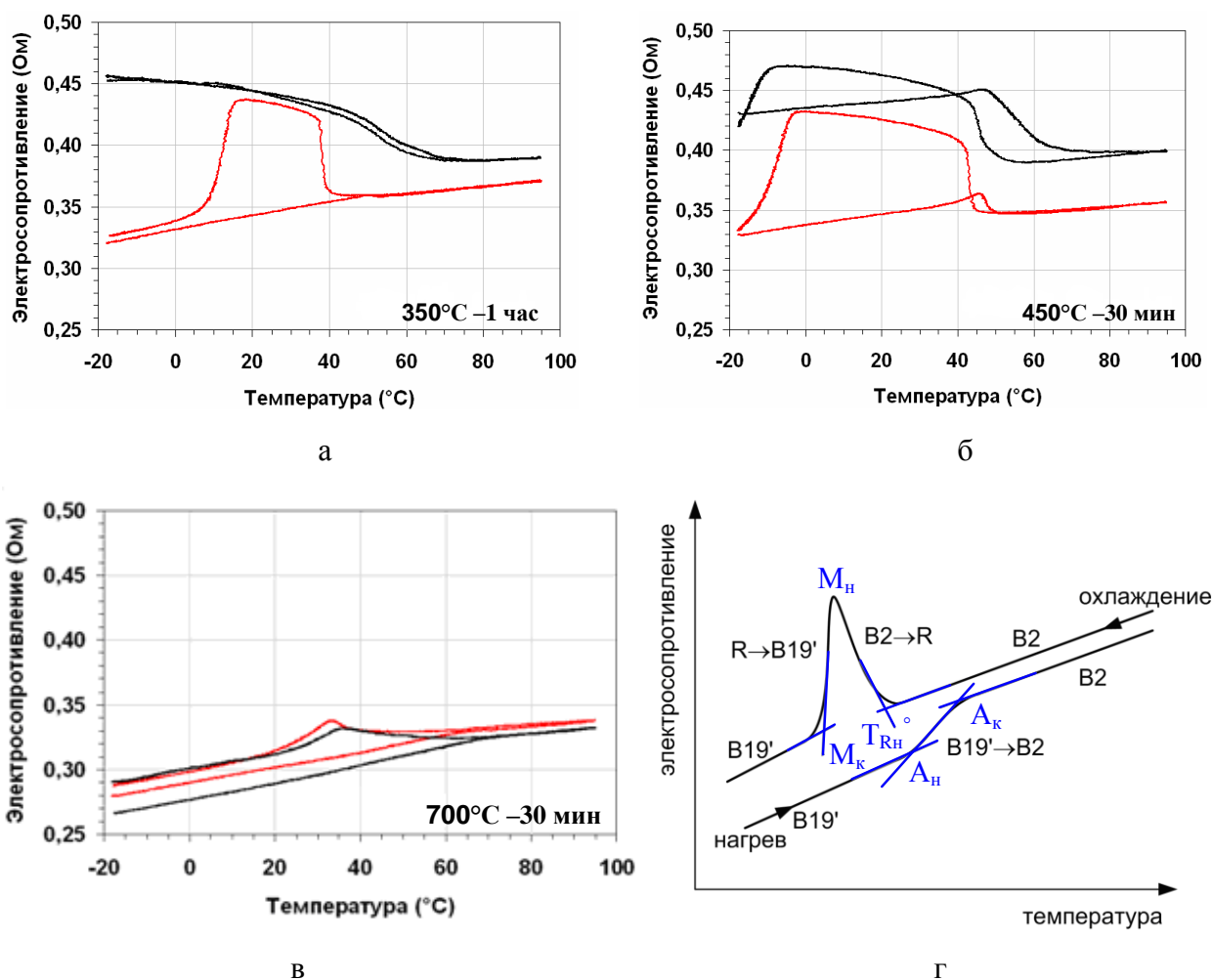


Рисунок 3.8 – Результаты резистометрических исследований сплава Ti–50.0 ат. %Ni: а – ПДО при 350°C; б – ПДО при 450°C; в – 700°C; (а – в): черные кривые – образцы с оксидным слоем, серые кривые – образцы без оксидного слоя; (г – к) методике определения характеристических температур по результатам резистометрических исследований

По результатам измерения характеристических температур можно отметить одну общую для всех режимов закономерность: наличие оксидного слоя повышает температуру начала $B2 \rightarrow R$ -превращения. Влияние состояния поверхности на положение прочих характеристических температур неоднозначно.

Сравнительные исследования влияния оксидного слоя на температуры начала и окончания восстановления формы проводили на образцах сплавов с содержанием никеля 50.0 ат.% и 50.7 ат.% с окисной плёнкой (непосредственно после ПДО) и в её отсутствии (после химического травления).

При определении температурного интервала восстановления формы A_H – A_K традиционно используют минимальную наводимую деформацию ($\epsilon_t \cong 0,6$ – $0,9\%$). При наведении ЭПФ и ОЭПФ применяют деформации существенно большие ($\epsilon_t = 5$ – 20%).

Температуры формовосстановления A_n и A_k при реализации обратного мартенситного превращения определяли термомеханическим методом после наведения ЭПФ изгибом при -196°C .

Результаты измерений температур начала и окончания восстановления формы A_n – A_k после различных режимов последеформационного отжига приведены на рисунке 3.9. Значения температур восстановления формы A_n – A_k изменяются в зависимости от режима ПДО, наличия или отсутствия оксидного слоя, степени наводимой деформации и геометрии (диаметра) образца.

При малой наводимой деформации $\varepsilon_t = 0.7\%$ наличие оксидного слоя, образовавшегося в интервале температур отжига 350 – 550°C на поверхности сплава Ti–50.7 ат. %Ni, несколько повышает температуру восстановления формы (рис. 3.9 в, д). Для сплава Ti–50.0 ат. %Ni такая закономерность сохраняется вплоть до высоких температур отжига. Интересно отметить, что в сплаве Ti–50.7 ат. %Ni в интервале температур отжига 550 – 700°C наличие оксидного слоя приводит к противоположному эффекту: формовосстановление в образцах с окисной пленкой начинается при более низких температурах.

Если обратиться к результатам микроанализа окисленного слоя (см. рис. 3.7), то полученные закономерности становятся объяснимыми: оксидный слой, образующийся при относительно невысоких температурах отжига сохраняет свою сплошность при небольших степенях деформации ($\varepsilon_t=0.7\%$), оказывая тормозящее действие на процесс формовосстановления. Можно предположить, что состав и структура оксидного слоя, образовавшегося при высоких температурах отжига, соответствует более упругому его состоянию, что способствует восстановлению формы.

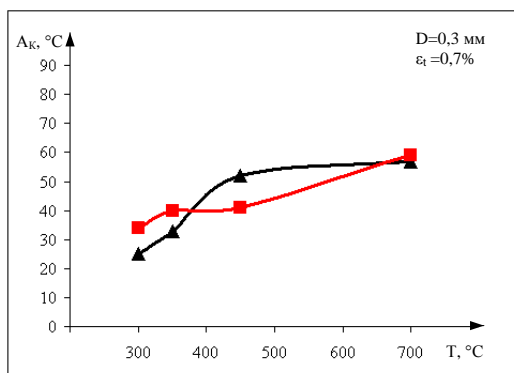
При более высокой степени деформации ($\varepsilon_t = 8.0\%$) влияние оксидного слоя, образующегося в интервале температур отжига 350 – 450°C на температуры восстановления формы выражено слабо (рис. 3.9, б, г, е), чем при меньших ее значениях. Это логично связать с разрушением и отслаиванием тонкого и хрупкого оксидного слоя при изгибе. Выраженное влияние наличия оксидного слоя, образующегося при отжиге 700°C и имеющего двухслойную плотную структуру, проявляется в повышении температуры A_k с 5°C (в отсутствии окисла) до 30°C (см. рис. 3.9 г). Можно предположить, что такой оксидный слой, подвергаясь пластической деформации, и, возможно, частичному разрушению при больших степенях деформации, в основном сохраняет свою сплошность, что оказывает тормозящее действие на процесс формовосстановления. Это предположение подтверждается при деформации и

последующем формовосстановлении более массивного образца (см. рис. 3.9 г), в этом случае влияние оксидного слоя становится незначительным.

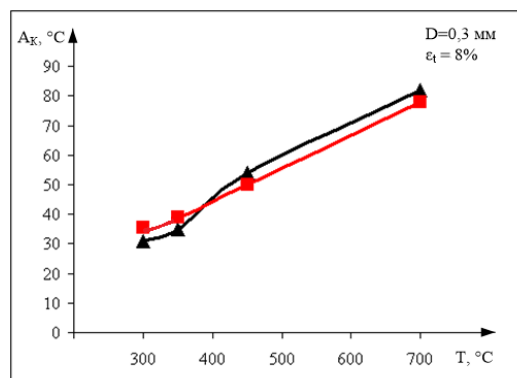
В целом, влияние оксидного слоя на температуру формовосстановления при обратном мартенситном превращении зависит от геометрии (диаметра) образца: в более тонких образцах оно проявляется ярче (см. рис. 3.9 в, г), чем в более массивных (см. рис. 3.9 д, е). Влияние степени наводимой деформации на температуру формовосстановления при различном состоянии поверхности в большей степени выражено в массивных образцах (см. рис. 3.9 д, е): при увеличении ϵ_t с 0,7 до 8 % температура A_k повышается более, чем в 2 раза при относительно низких температурах ПДО вследствие дополнительно вносимого при деформировании наклепа в структуру мартенсита. Это влияние тем значительнее, чем выше дефектность структуры. В наименьшей степени влияние оксидного слоя на температуру формовосстановления выражено в диапазоне температур 400–450°C, (см. рис. 3.1, 3.3 и табл. 3.3), поскольку оксидный слой, формирующийся в этом температурном диапазоне, имеет наименьшую толщину.

Влияние состояния поверхности на другие функциональные свойства – величину обратимой деформации при проявлении ЭПФ и ОЭПФ и остаточной деформации выражено в меньшей степени (рис. 3.10); оно проявляется в интервале высоких температур ПДО: 600–700°C, когда толщина оксидного слоя достигает значительной величины. Это влияние в большей степени проявляется в более тонких образцах (см. рис. 3.10 а, б) и уменьшается в более массивных (см. рис. 3.10 в, г).

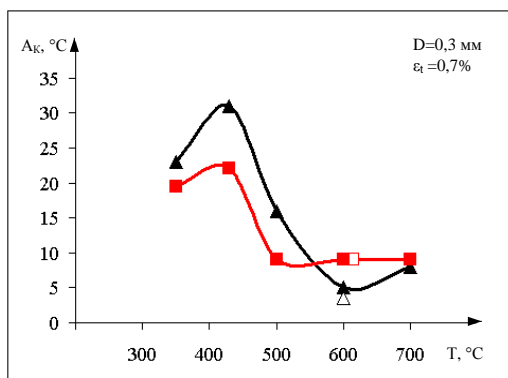
Таким образом, структура и толщина оксидного слоя, сформировавшегося в процессе отжига на поверхности никелида титана, определяется температурой и времени выдержки, а также исходной структурой. Влияние оксидного слоя на температуры мартенситных превращений и характеристики формовосстановления зависит от режима ПДО, геометрии образца, величины полной наводимой деформации и определяемой характеристики.



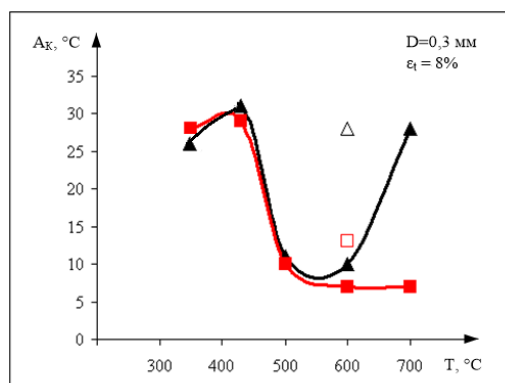
а



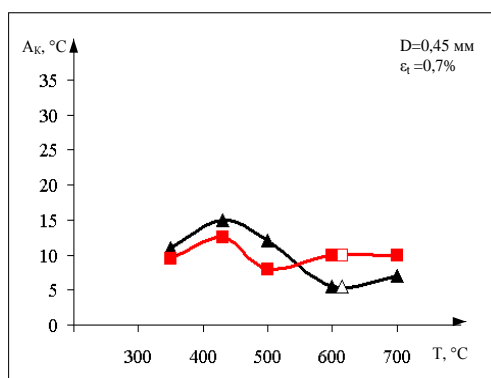
б



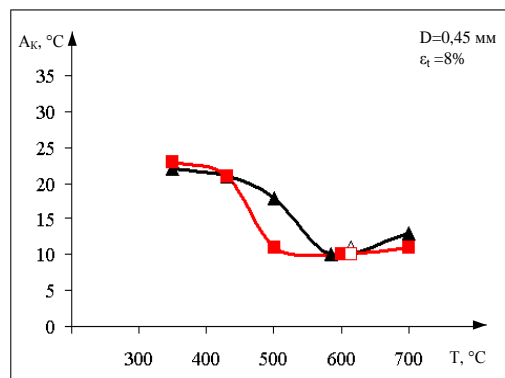
в



г



д



е

Рисунок 3.9 – Зависимость температуры окончания восстановления формы сплава Ti–50.0%Ni (а, б) и Ti–50.7 ат.%Ni (в–е) после холодной деформации от режима ПДО

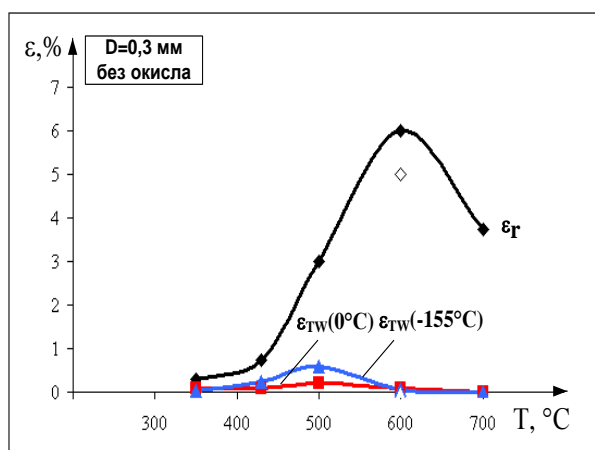
а, б, в, г – диаметр образца 0.3 мм; д, е – диаметр образца 0.45 мм;

а, в, д – степень наводимой деформации $\epsilon_t = 0.7\%$;

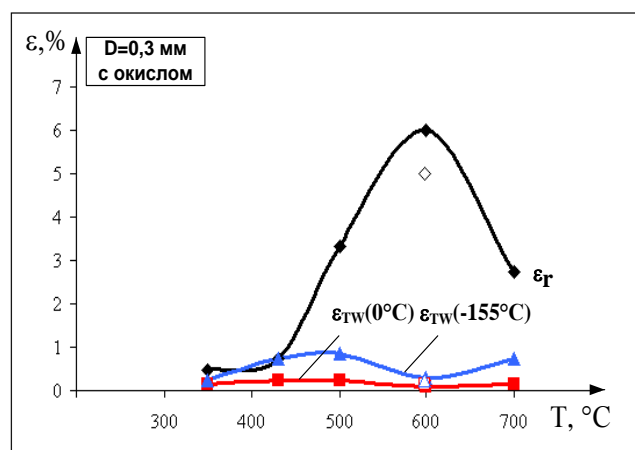
б, г, е – степень наводимой деформации $\epsilon_t = 8\%$;

▲ – с оксидным слоем; ■ – без оксидного слоя

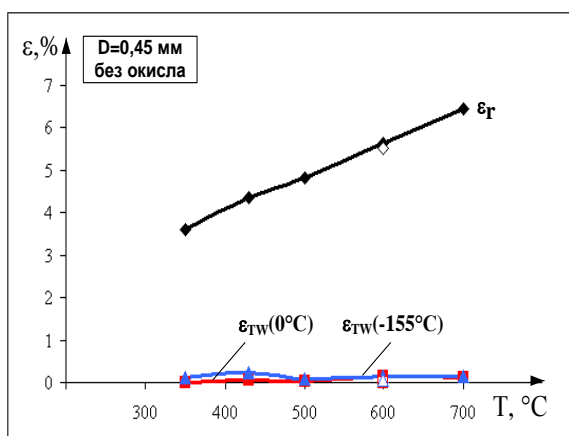
(время выдержки при ПДО во всех случаях составляло 20 мин; при 430 °C время выдержки составило 30 мин; точки, обозначенные Δ и □ соответствуют режиму ПДО 600°C, 1 ч)



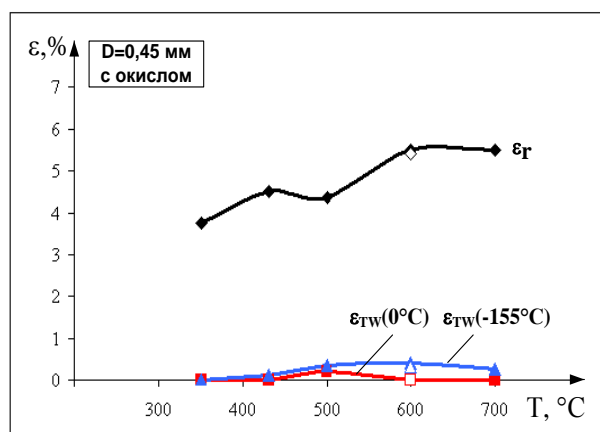
а



б



в



г

Рисунок 3.10 – Зависимость обратимой деформации ε_r и величины ОЭПФ ε_{TW} при 0 и -155°C сплава Ti–50.7 ат. %Ni от режима ПДО после деформации $\varepsilon_t = 8\%$:
а, б) диаметр образца 0.3 мм; в, г – диаметр образца 0.45 мм;
а, в) образцы без оксидного слоя; б, г – образцы; с оксидным слоем
(время выдержки при ПДО во всех случаях составляло 20 мин; при 430°C время выдержки составило 30 мин; точки, обозначенные \diamond , \square и Δ соответствуют режиму ПДО 600°C , 1 ч)

Основной объем результатов исследований, представленных в настоящей главе, получен в рамках совместной работы [159]

Заключение по главе 3

Исследована толщина и структура и оксидного слоя, образующегося на поверхности никелида титана с содержанием никеля 50.0 ат.%Ni и 50.7 ат.%Ni в условиях отжига в диапазоне температур 350–700°C. Установлено влияние температуры и времени отжига, а также исходного структурного состояния сплавов на толщину и структуру оксидного слоя. Методом энергодисперсионного анализа выявлены особенности распределения титана и никеля в оксидном слое.

Показано влияние оксидного слоя, образующегося при различных режимах отжига, на характеристические температуры мартенситных превращений и характеристики формовосстановления при варьировании величины полной наводимой деформации.

Определена толщина оксидного слоя и соответствующих режимов отжига, диктующих необходимость его удаления для получения воспроизводимых результатов. Обоснована необходимость удаления оксидного слоя после термообработки устройств медицинского назначения для предотвращения миграции никеля, а также предотвращения попадания отслоившихся фрагментов в ткани организма. Установлено, что при применении медицинских устройств особую опасность представляет оксидный слой, сформировавшийся при температурах рекристаллизационного отжига, поскольку подповерхностная его зона обогащена канцерогенным никелем, миграция которого в ткани организма недопустима.

Для определения толщины оксидного слоя, сформировавшегося при разных режимах отжига и подлежащего удалению, следует руководствоваться данными, приведенными в таблицах 3.1–3.3.

На основании полученных результатов по главе 3 могут быть сформулированы следующие выводы:

1. Толщина, структура, состав и свойства оксидного слоя, образующегося в процессе отжига на поверхности никелида титана, определяются температурой и временем отжига, а также исходным структурным состоянием сплава:

– после отжига при 430°C в течение 10 мин –10 ч толщина оксидного слоя, образующегося на поверхности сплава с исходной развитой дислокационной субструктурой, не превышает 8 мкм. Отжиг сплава с исходной рекристаллизованной структурой в таких же условиях формирует оксидный слой толщиной 13–28 мкм в зависимости от времени выдержки;

- оксидный слой, формирующийся в диапазоне температур отжига 350–450°C, состоит из смеси окислов титана и никеля, имеет очаговую структуру и отличается хрупкостью; его максимальная толщина не превышает 10 мкм;
- при температуре отжига 700°C оксидный слой приобретает выраженную двухслойную структуру суммарной толщиной до 15 мкм: поверхностная зона обогащена титаном (до 60%) и состоит преимущественно из его окислов; внутренняя зона, граничащая с матрицей, обогащена никелем (до 90%) и состоит преимущественно из окисла никеля NiO с примесями соединений TiO₂ и Ti₃Ni.

2. Присутствие оксидного слоя оказывает выраженное влияние на характеристические температуры мартенситных превращений, которое определяется его толщиной.

3. Степень влияния оксидного слоя на характеристики формовосстановления зависит от его толщины, структуры, размера образца и термомеханических условий деформирования:

- при малых деформациях ~0.7% влияние оксидного слоя на температуру окончания восстановления формы значительно, независимо от температуры его формирования;
- при деформации 8% и более оксидный слой толщиной менее 10 мкм, сформировавшийся при отжиге в диапазоне температур 350–450°C, практически не влияет на температуру окончания формовосстановления и величину обратимой деформации; поэтому при проведении экспериментальных исследований, а также при производстве устройств технического назначения необходимость его удаления отсутствует;
- массивный слой толщиной 10–15 мкм и более, формирующийся в диапазоне температур отжига 500–700°C, оказывает выраженное влияние на характеристики формовосстановления, поэтому для обеспечения воспроизводимости результатов его необходимо удалять.

4. При производстве устройств медицинского назначения оксидный слой необходимо удалять независимо от его толщины и предыстории его формирования для предотвращения миграции никеля, а также для предотвращения попадания отслоившихся фрагментов в ткани организма. Оксидный слой, сформировавшийся при температурах отжига около 700°C и выше, представляет особую опасность, поскольку его подповерхностная зона обогащена канцерогенным никелем, миграция которого в ткани организма должна быть предотвращена.

ГЛАВА 4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ УСТРОЙСТВ МЕДИЦИНСКОГО И ТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ, ДЕЙСТВУЮЩИХ НА ОСНОВЕ ЭФФЕКТА ПАМЯТИ ФОРМЫ

Применение металлических материалов в медицине в качестве имплантатов и инструментов для различных манипуляций известно с XVI века. Для изготовления имплантатов применяли сначала золото, серебро и платину, с XIX века – высококачественные нержавеющие стали, а с начала XX века наряду с нержавеющими сталями стали использовать танталовые, титановые, а также высокопрочные кобальтовые и молибденовые сплавы.

В настоящее время в лечебных учреждениях развитых стран при различных вмешательствах имплантируется порядка нескольких миллионов металлических конструкций различного назначения в год.

Исследования, проведенные еще в восьмидесятые годы прошлого века, показали, что традиционные металлические материалы, обладающие высокой стойкостью и долговечностью, в то же время не обладают специфической податливостью и эластичностью, присущей живым тканям (рис.1), то есть способностью не разрушаться при значительных (иногда более 10%) деформациях в условиях многократных нагрузжений и вибраций и восстанавливать исходную форму после устранения нагрузки. Это обстоятельство побудило к поиску материалов с лучшей биомеханической совместимостью. Разработка сплавов с памятью формы стала подлинным сюрпризом для медицины. Этим сплавам присущи все преимущества металлических материалов, а их механическое поведение близко к полимерам и живым тканям.

Уникальные свойства сплавов с эффектом памяти формы (способность запоминания формы, сверхупругость, прекрасная биологическая совместимость с тканями человеческого организма) открыли возможность создания конструкций медицинской техники для различных областей медицины – травматологии, стоматологии, общей хирургии, сердечно-сосудистой хирургии, нейрохирургии, онкологии и пр. с принципиально новыми функциональными свойствами и возможностями.

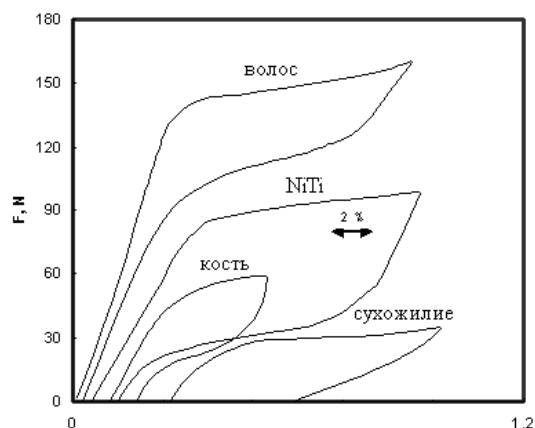


Рисунок 4.1 – Деформационная зависимость ($\sigma - \epsilon$) различных биологических тканей [1]

По уникальному сочетанию функциональных свойств и биологической совместимости с тканями человеческого организма, на сегодняшний день сплавы никелида титана превосходят все существующие металлические материалы, применяемые в медицине. К наиболее важным характеристикам, на которых сфокусировано внимание разработчиков конструкций медицинского назначения, относятся следующие:

- 1) величина деформации однократной (обратимой) памяти формы (ЭПФ);
- 2) эффект сверхупругости;
- 3) реактивные напряжения;
- 4) критическое напряжение мартенситного сдвига и предел текучести аустенита;
- 5) пластичность и прочность в мартенситном и высокотемпературном состоянии;
- 6) пористость, смачиваемость;
- 7) сопротивление износу;
- 8) релаксационная стойкость.

Такие свойства позволяют в корне упростить и повысить эффективность и травмобезопасность хирургических и диагностических вмешательств. Они же позволяют создавать новые технологии операций, т.е. решить насущные задачи, недоступные при использовании традиционных материалов.

Особо необходимо отметить уникальные возможности, которые открывает применение СПФ при современных тенденциях медицины: отказе от традиционных хирургических операций, сопровождающихся обширным вскрытием грудной полости (или чревосечением) и переходе к нетравматичным минимально-инвазивным методам (эта

терминология была введена известным британским урологом Уикхамом в 1988 г.), когда доступ к месту хирургического вмешательства осуществляется через небольшой прокол, пункцию, эндоскоп, лапароскоп практически к любым органам человеческого организма. Эти операции проводят без крови, наркоза и скальпеля с минимальными болевыми ощущениями. Так, доступ к сердцу и всю кровеносную систему осуществляется через прокол в бедренной, яремной или подключичной артерии. Доступ в систему пищеварительного тракта (пищевод, желудок, 12-перстная кишка, желчный пузырь и протоки и т.п.) – через ротовую полость, через канал эндоскопа. При лапароскопическом методе доступ к брюшной полости осуществляется чрескожно через пункционное отверстие (небольшой прокол), сквозь который вводится тубус лапароскопа диаметром 5 – 10 мм. В настоящее время более 70% всех хирургических операций общего характера осуществляется минимально-инвазивным способом. Такие операции легко переносятся больными, сокращается длительность их пребывания в стационаре, во многих случаях отпадает сама необходимость госпитализации.

При всех упомянутых выше преимуществах минимально инвазивной хирургии перед абдоминальной (полостной), новое направление сталкивается с рядом серьезных проблем.

При традиционных полостных методах операции доступ к операционному полю свободен; при минимально-инвазивных операциях степень свободы манипулирования уменьшается, наблюдение ведется через мониторы, эндоскопы и лапароскопы. Новая техника операций требует совершенно новых инструментов. Оперирующим хирургам нужны устройства, которые сочетали бы в себе многофункциональность с простотой обращения и минимальными размерами. Применение никелида титана позволяет создавать чрезвычайно миниатюрные инструменты для практически ювелирных атравматичных вмешательств.

Результаты исследований, изложенные в главах 1–3, были использованы при разработке оригинальных устройств медицинского и технического назначения.

4.1. Клипирующее устройство для создания гемостаза с односторонним и обратимым эффектом памяти формы

При проведении многих хирургических операций (холецистэктомия, аппендэктомия, резекция желудка, гемиколэктомия, фундапликация, сердечно-сосудистые и пр.) требуется создание надежного искусственного гемостаза, который заключается во временном пережатии (клипировании) трубчатых структур в частности, кровеносных сосудов. По

завершении операции проходимость органа или кровоток должен быть восстановлен. При этом важно избежать травмирования сосуда при пережатии и снятии клипирующего устройства.

В открытой хирургии использование клипсы для пережатия сосуда с целью остановки кровотечения широко применяется хирургами, так как является надежным способом. Следует указать на еще одно немаловажное качество клипсы: в отличие от обычного шва она никогда не развязывается. Все это делает ее привлекательным в работе хирургов.

Применяемые в клинической практике клипсы выполнены из стали, титана или эластичных полимерных материалов [160, 161] и срабатывают при внешних механических воздействиях с применением специальных аппликаторов [162, 163]. Для снятия клипсы также требуется внешнее механическое воздействие [164]. Конструктивные особенности аппликаторов не позволяют дозировать усилие при установке клипсы, что нередко приводит к некрозу или повреждению интимы сосуда. Кроме того, применяемые технологии для снятия и извлечения клипсы далеки от совершенства и не позволяют разомкнуть и извлечь установленную клипсу без повреждения сосуда.

В ряде технических решений при разработке клипирующих устройств для специальных целей использовали никелид титана [165–174]: для восстановления митрального клапана [165, 166], для создания анастомоза [167–170], для закрытия глубоких дефектов [171], аневризмы [172] и гемостаза [173, 174]. Особенности конструкции перечисленных устройств не позволяют использовать их для клипирования сосудов, также как и другие типы скоб, предназначенных для соединения костных отломков [175–177]. Клипса «Клэст» [7, 178], изготовленная из нитиноловой ленты и предназначенная для клипирования сосудов, не гарантирует продольную устойчивость. Следует также отметить, что все цитируемые работы содержат только информацию о конструктивных особенностях и назначении устройств. Однако для обеспечения требуемых функциональных свойств готового устройства необходимо пройти весь путь от идеи до окончательных стендовых испытаний.

В рамках сотрудничества НИТУ «МИСиС» и компании «GLOBETEK 2000 PTY LTD» (г. Мельбурн, Австралия) разработано клипирующее устройство, позволяющее осуществлять временное атравматичное пережатие трубчатых структур, в том числе кровеносных сосудов [179].

Функциональность устройства обеспечивается однократным и обратимым ЭПФ. Перед наложением клипсы на структуру ее деформируют при температуре ниже температуры

имплантации для придания ей формы, удобной для установки, и устанавливают трубчатой структуре (рис. 4.2 а). Клипса остается разомкнутой до подведения к ней дополнительного локального источника тепла. В качестве такого источника тепла используют специально разработанный хирургический манипулятор-держатель с элементами Пельтье для нагрева и охлаждения – клипхолдер [180]. При нагреве бранши клипсы смыкаются, надежно пережимая структуру (рис 4.2 б).

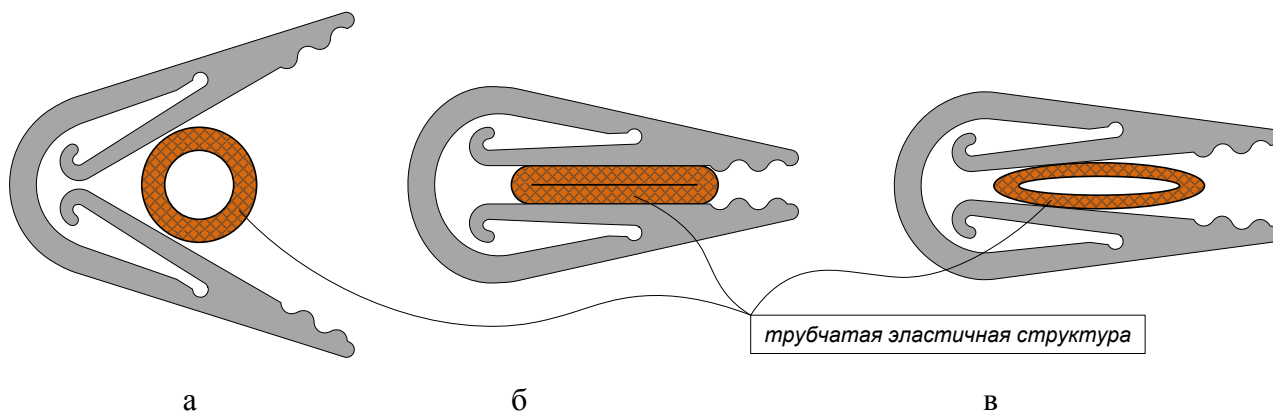


Рисунок 4.2 – Схема функционирования клипсы: а) клипса, готовая к размещению на полном органе (деформирование ниже 37°C); б) реализация ЭПФ и пережатие структуры (после нагрева до $40\text{--}45^{\circ}\text{C}$); в) частичное раскрытие клипсы в интервале температур $0\text{--}10^{\circ}\text{C}$ (реализация ОЭПФ) [178]

При необходимости клипса может быть легко удалена за счет реализации специально наведенного обратимого ЭПФ (ОЭПФ). Это становится возможным при охлаждении петли клипсы, помещенной между элементами Пельтье клипхолдера до температуры от 10 до 15°C . При этом бранши клипсы самопроизвольно размыкаются (рис. 4.2 в), частично «вспоминая» форму, показанную на рисунке 4.2 а. В этом положении клипса может быть легко извлечена за петлю без повреждения ткани и клипированной структуры.

Для пережатия сосудов разного диаметра с разным кровяным давлением были разработаны 2 типоразмера клипс, представленных на рисунке 4.3. Клипсы меньшего размера длиной 10 мм предназначены для сосудов диаметром $3\text{--}4\text{ мм}$ с кровяным давлением $50\text{--}70\text{ мм.рт.ст.}$; клипсы большего размера длиной 16 мм предназначены для сосудов диаметром $5\text{--}8\text{ мм}$ с кровяным давлением $80\text{--}120\text{ мм.рт.ст.}$ (табл. 4.1).

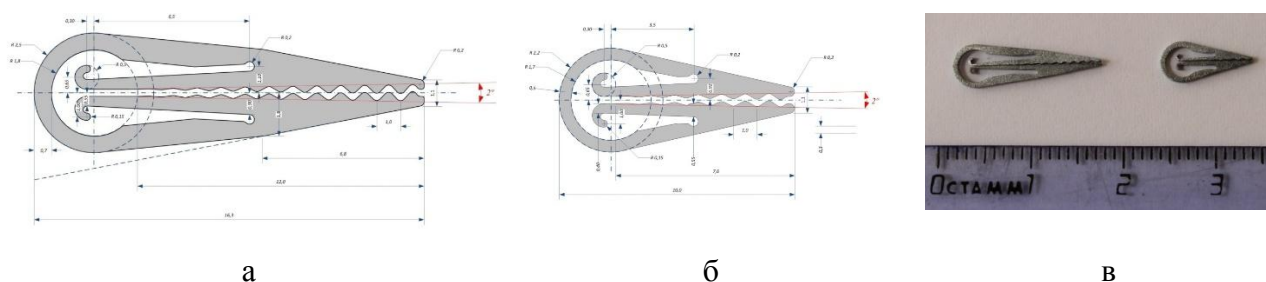


Рисунок 4.3 – Эскизы клипс (а,б) и готовые образцы (в)

Таблица 4.1 – Параметры и назначение клипс разного типоразмера

Типоразмер клипсы	Толщина клипсы, мм	Длина клипсы, мм	Диаметр сосуда, мм	Давление крови в сосудах мм.рт.ст
Малая	0.5 – 0.7	10	3 – 4	50 – 70
Большая	0.7 – 0.9	15	5 – 6	80 – 120

При пережатии сосуда, находящегося под давлением крови, клипирующее устройство должно развивать реактивные усилия, способные преодолеть давление крови в сосудах, максимальные значения которого достигают 150 мм.рт.ст. и собственно тургор стенок сосуда. Между тем известно [181], что в момент окончания восстановления формы реактивные усилия в материале равны нулю.

Таким образом, для формирования функциональных характеристик медицинского клипирующего устройства из СПФ Ti-Ni для создания временного или постоянного гемостаза необходимо было решить 3 задачи:

- обеспечить реализацию обратимой деформации в диапазоне 4–7 % в интервале температур 40–45°C;
- обеспечить генерацию реактивного усилия в диапазоне 1.5–3 Н¹ в ходе реализации одностороннего ЭПФ при нагреве до 40–45°C до полного смыкания клипирующего устройства;
- обеспечить возможность последующего восстановления кровотока в трубчатых эластичных структурах организма за счёт реализации ОЭПФ; для этого бранши клипсы

¹ 120 мм.рт.ст. = 16 кПа

должны размыкаться при охлаждении на угол 10° (см. рис. 4.2 в) при охлаждении ушка клипирующего устройства до температуры $10\text{--}25^\circ\text{C}$.

Клипсы вырезали из прутка сплава Ti-50.7 ат.\%Ni , полученного в результате поперечно-винтовой прокатки при температуре 900°C в соответствии с чертежами, приведенными на рисунке 4.3 а, б. Для этой цели использовали специальное оборудование с числовым программным управлением. Толщину клипс варьировали в диапазоне $0.6\text{--}0.9$ мм, поскольку с одной стороны бóльшая толщина клипсы должна обеспечить более высокие значения реактивных усилий, а, следовательно, надежность пережатия сосуда, с другой стороны, при разработке медицинских устройств стремятся к уменьшению их металлоемкости.

Результаты исследования структуры и калориметрических эффектов мартенситного превращения этого материала приведены в разделе 1.1. В результате горячей поперечно-винтовой прокатки формируется структура, состоящая из зерен рекристаллизованной структуры и субзерен полигонизованной субструктуры, декорированных наноразмерными выделениями фазы Ti_3Ni_4 . Режим старения при температуре 430°C (10 ч), обеспечивает наибольшую интенсивность и глубину его протекания.

Создание реактивных усилий в момент смыкания браншей клипсы реализуется за счет создания некоторой величины запрещенной деформации; другими словами, клипирующему устройству должна быть задана другая (вторая) форма, отличающаяся от исходной рабочей, в то время как исходная форма будет являться промежуточной в процессе восстановления второй заданной формы, и создавать ненулевые реактивные усилия в момент пережатия сосуда. Изложенные предпосылки проиллюстрированы рисунком 4.4. Для задания второй формы были разработаны специальные шаблоны (рис. 4.5).

Для достижения требуемого результата старение проводили в три этапа:

- на первом этапе старению подвергали клипирующее устройство, имеющее исходную рабочую форму с сомкнутыми концами браншей при 430°C в течение 10 ч;
- на втором и третьем этапах старения клипсе задавали форму с попеременно зеркально-отображёнными перехлестнутыми на угол $20\text{--}50^\circ$ проксимальными концами браншей в течение 15–20 мин.

В процессе отжига клипсы на первом этапе в исходном рабочем состоянии в отсутствие напряжений частицы фазы Ti_3Ni_4 выделяются равномерно в системе плоскостей $\{111\}$ В2-матрицы. Старение на данном этапе позволяет достичь требуемого температурного

интервала восстановления формы. Выделившиеся частицы создают поля напряжений, управляющие восстановлением формы.

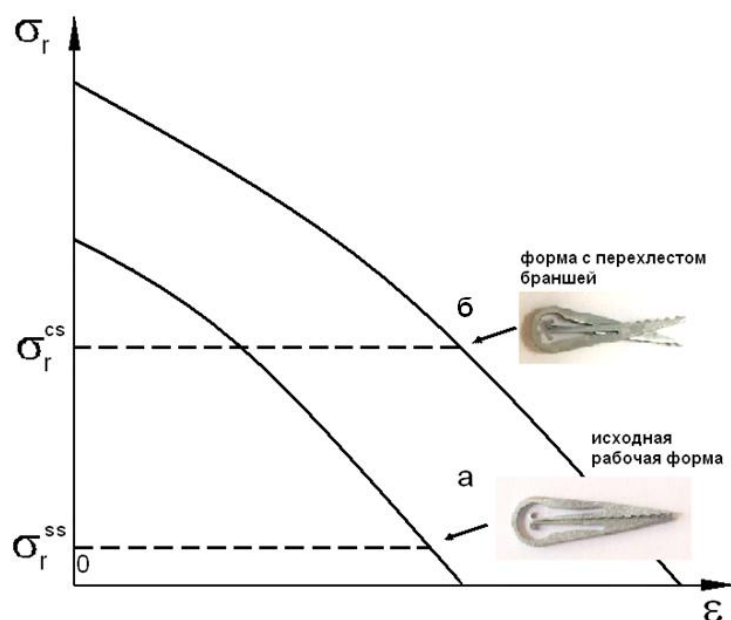


Рисунок 4.4 – Схематическая диаграмма зависимости реактивного напряжения σ сплава с памятью формы от величины запрещенной деформации [182]

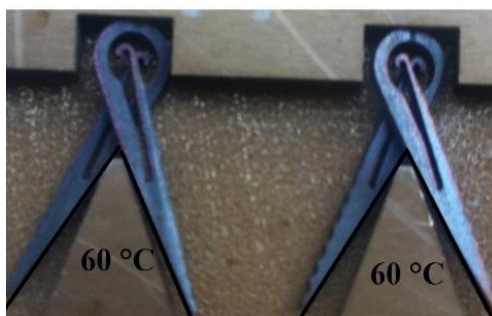


Рисунок 4.5 – Шаблоны для задания клипсам перехлестнутой формы для старения под напряжением

Старение под напряжением на втором этапе в форме с попеременным зеркально-отображенным перехлесте браншей сопровождается ориентированным выделением частиц фазы Ti_3Ni_4 и, следовательно, созданием ориентированных полей напряжений, управляющих восстановлением второй формы, заданной старением под напряжением. Однако в этом случае при восстановлении формы бранши клипсы будут смыкаться не симметрично, а с перекосом (что наблюдали экспериментально). Поэтому на третьем этапе старения под напряжением

бранши клипсы фиксировали в зеркальном положении. Выделяющиеся при этом частицы фазы Ti_3Ni_4 создают компенсирующие поля напряжений. Такое двухстадийное старение под напряжением обеспечивает симметричный ход проксимальных концов браншей клипсы при восстановлении формы до полного их смыкания. Способ наведения ЭПФ и ОЭПФ в клипирующем устройстве при обеспечении требуемого реактивного напряжения запатентован [182].

Для наведения ЭПФ использовали четыре схемы:

1. Деформирование при температуре T_R – выдержка под нагрузкой – охлаждение под нагрузкой до температуры -196°C – разгрузка – нагрев. Эта схема соответствует схеме 8 (см. рис. 2.4, раздел 2.1)
2. Деформирование при комнатной температуре, охлаждение по нагрузкой до 0°C , выдержка и разгрузка.
3. Деформирование при 0°C , выдержка и разгрузка.
4. Термоциклирование в области существования R-фазы, разгрузка и нагрев до восстановления формы.

Во всех случаях продолжительность выдержки под нагрузкой составляла 30 сек. После разгрузки клипсы нагревали до восстановления формы.

Первая схема была выбрана на основании результатов исследований, приведенных в разделе 2.1. Использование этой схемы позволяет реализовать величину обратимой деформации в исследуемом сплаве до 15.5%. Однако, для обеспечения функциональности клипирующего устройства не требуются столь высокий уровень значений обратимой деформации. Поэтому выбор схем 2 и 3 продиктован поиском технологичных решений при практическом применении. Выбор схемы 4 основан на результатах работ, приведенных в [14], и позволяет реализовать максимальный уровень значений ОЭПФ.

Для наведения ЭПФ по схемам 1–3 бранши клипс разводили на угол $45\text{--}90^\circ$ с использованием специально изготовленных шаблонов (рис. 4.6), что соответствует диапазону наводимой деформации 4–6%.



Рисунок 4.6 – Шаблоны для деформирования клипсы на заданный угол при наведении ЭПФ

4.1.1. Исследование характеристик формовосстановления

Влияние наводимой деформации, измеряемой в условиях проводимого эксперимента по углу разведения браншей клипсы, на температуры формовосстановления A_n и A_k , изучали на клипсах, имеющим рабочую форму с сомкнутыми браншами (см. рис. 4.4 а), подвергнутых отжигу при температуре 430°C в течение 10 часов. Для наведения ЭПФ использовали схему 2, предусматривающей деформирование при комнатной температуре, охлаждение под нагрузкой до 0°C и разгрузку.

На рисунке 4.7 представлены кривые формоизменения, анализ которых позволяет выявить следующие закономерности. При наводимой деформации² 40° температурный интервал восстановления формы, определяемый температурами A_n и A_k , составляет 28–37°C. Температура A_n максимальна при минимальной наводимой деформации (см. рис. 4.7 а). При увеличении наводимой деформации до 60° (рис. 4.7 б) и далее до 90° (см. рисунки 4.7 в–д) эта характеристика снижается и стабилизируется при значении 19°C.

Температура окончания формовосстановления A_k возрастает от 37 °C до 45 °C с увеличением начального угла раскрытия клипсы от 40° до 90°.

При эксплуатации клипсы в условиях операционной очень важным показателем ее функции является сохранение угла 45° между браншами до максимально высокой температуры. На рисунке 4.7 а–д горизонтальные штрихпунктирные линии от значения угла 45° позволяют проследить изменение температуры его стабильности. Эти результаты

² В настоящем разделе наводимая деформация и все характеристики формовосстановления будут измеряться в градусах, соответствующим углу, образуемому внутренними поверхностями браншей клипсы

сведены в таблицу 4.2, в которой приведены значения наводимой деформации клипсы и соответствующей температуры, при которой сохраняется угол 45° между браншами.

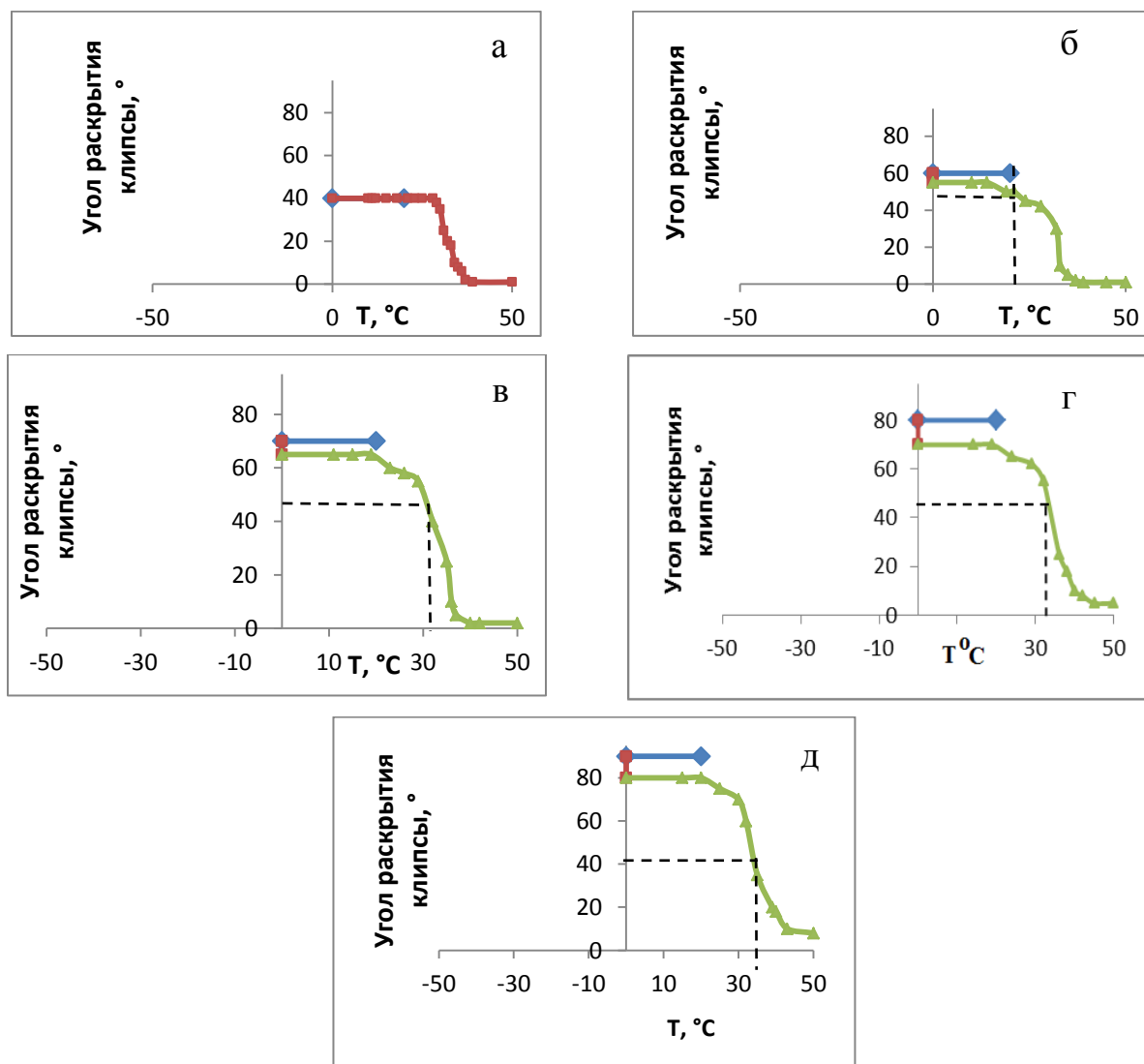


Рисунок 4.7 – Кривые формоизменения большой клипсы после отжига при температуре 450°C в течение 10 часов. Начальный угол разведения браншей клипсы:
а) 40° ; б) 60° ; в) 70° ; г) 80° ; д) 90°

Полученные результаты позволяют заключить, что варьирование полной наводимой деформации, а в случае клипсы – начального угла разведения браншей – позволяет прецизионно регулировать температуры начала и окончания восстановления формы клипсы, а также стабильность сохранения угла 45° для ее размещения на структуре.

Таблица 4.2 – Изменение температуры стабильности угла разведения браншей клипсы (T_{45°) на 45°

Наводимая деформация, °	Максимальная температура сохранения угла 45° между браншами, °C
60	25 ± 1
70	32 ± 1
80	34 ± 1
90	35 ± 1

Характеристики формовосстановления при использовании разных схем наведения, перечисленных выше, изучали на малых клипсах, имеющих толщину 0.7 мм. Кривые формоизменения, приведенные на рисунке 4.8, позволяют проследить влияние температурно-деформационных условий наведения ЭПФ. Соответствующие параметры приведены в таблице 4.3. Величину ОЭПФ определяли при температурах -196°C (максимальные значения) и при 10°C (требуемая температура реализации ОЭПФ в клипсе).

При наведении ЭПФ по схеме 1 (деформирование при температуре T_R – выдержка под нагрузкой – охлаждение под нагрузкой до температуры -196°C – разгружение – нагрев) наводимую деформацию варьировали в диапазоне $75\text{--}90^\circ$ (рис. 4.8 а–в, табл. 4.3). Определяемые параметры схематически приведены в разделе 2.1 на рисунке 2.3. В диапазоне значений наводимой деформации $\epsilon_t = 75\text{--}90^\circ$ упругая отдача увеличивается от 2° до $7\text{--}10^\circ$, обратимая деформация достигает максимального значения 81° при $\epsilon_t = 90^\circ$. Величина ОЭПФ возрастает достигая максимального значения 21° при температуре -196°C и 10° при 0°C и соответствует значениям $\epsilon_t = 80$ и 90° . Остаточная деформация составляет 2° при $\epsilon_t = 90^\circ$.

Переход к схеме 2 сопровождается некоторым снижением обратимой деформации ϵ_r и заметным уменьшением величины ϵ_{TW} до 10° . Упругая отдача ϵ_{el} снижается до 8° а остаточная деформация ϵ_f возрастает до 2° (рис. 4.8 г, табл. 4.3). Применение схемы 3 приводит к снижению ОЭПФ снижается до 4° (рис. 4.8 д, табл. 4.3). Максимальные значения ОЭПФ $16\text{--}21^\circ$ при 10°C реализуются в условиях наводимой деформации $80\text{--}90^\circ\text{C}$ однако при этом следует учитывать увеличение остаточной деформации до 2° .

Полученные результаты в целом укладываются в закономерности, описанные в разделе 2.1.

Термоциклирование в отсутствии нагрузки (схема 4) осуществляли с использованием больших клипс, имеющих рабочую форму с сомкнутыми браншами (см. рис. 4.4 а) и форму с перекрещивающимися браншами (см. рис. 4.4 б). При термоциклировании построение кривых формоизменения не представляется возможным; по этой причине они не приводятся. Перед термоциклированием часть клипс подвергали наведению ЭПФ по схеме 1.

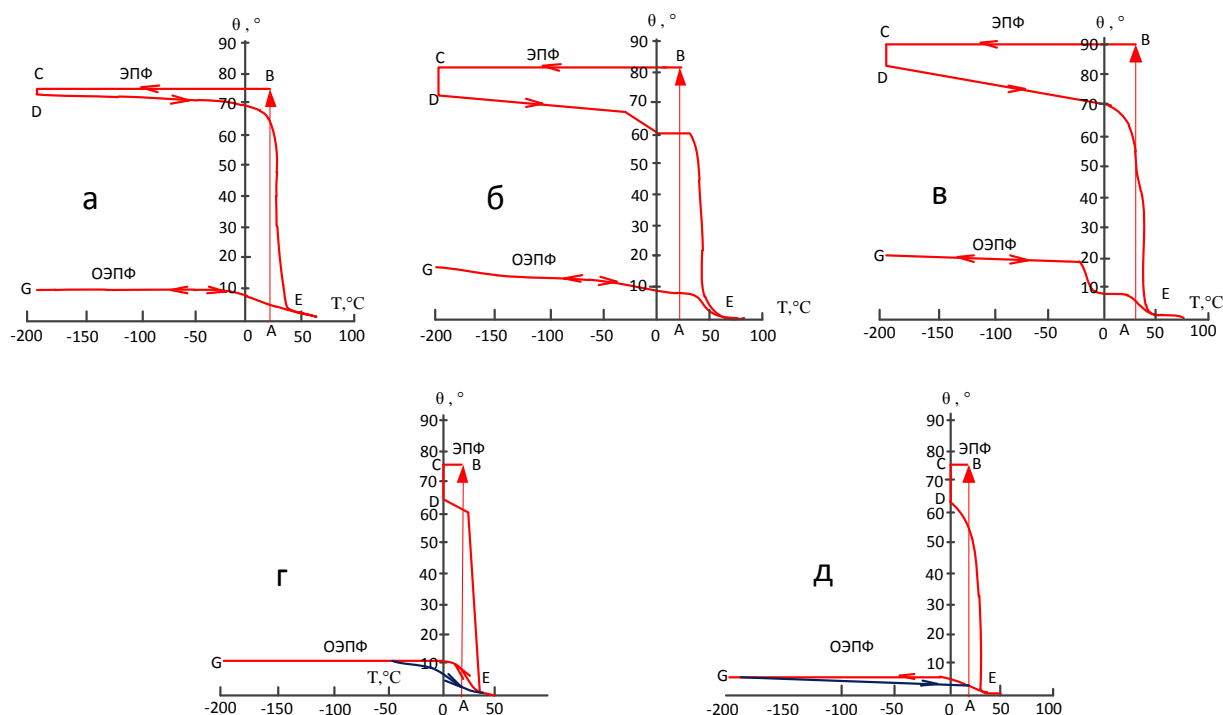


Рисунок 4.8 – Кривые формоизменения клипс после ПДО при $T = 430^{\circ}\text{C}$, 10 часов, имеющих исходную рабочую форму с сомкнутыми браншами; наведение через $R \rightarrow B19'$: а – в) наведение ЭПФ по схеме 1 ($R \rightarrow B19'$); г) наведение по схеме 2 ($T_{\text{комн}} \rightarrow 0^{\circ}\text{C}$); д) наведение ЭПФ по схеме 3 (0°C); а, г, д) $\varepsilon_t = 75^{\circ}$; б) $\varepsilon_t = 80^{\circ}$; в) $\varepsilon_t = 90^{\circ}$

Кривые формоизменения, приведенные на рисунке 4.8, позволяют заключить, что функциональные характеристики клипирующего устройства определяются температурно-деформационными условиями наведения ЭПФ и величиной наводимой деформации. Структурно-фазовые изменения, происходящие в материале при использовании разных схем наведения, подробно проанализированы в разделе 2.1, и полученные результаты укладываются в описанные закономерности.

Влияние термоциклирования на величину ОЭПФ изучали на больших клипсах толщиной 0.9 мм в интервале температур $-196^{\circ}\text{C} \div +42^{\circ}$. Термоциклирование клипсы, имеющей исходную рабочую форму с сомкнутыми браншами (см. рис. 4.4 а) не приводит к выраженным изменениям ОЭПФ после 10 циклов, поэтому соответствующая кривая эволюции ε_{TW} не приводится. В такой же клипсе, предварительно подвергнутой наведению ЭПФ с деформацией $\varepsilon_t = 75^{\circ}$ (в одном цикле), наблюдается увеличение ОЭПФ от 5° в первом цикле термоциклирования до 9° в третьем цикле, и стабилизируется на этом значении при продолжении термоциклирования (рис. 4.9 а). При нагреве до 45°C остаточная деформация составляет 1° .

Таблица 4.3 – Характеристики формоизменения клипс при использовании разных схем наведения ЭПФ

Характеристики формоизменения, град										
ε_t	ε_i	ε_{el}	ε_r	ε_f	ε_{TW} , при -196°C	ε_{TW} , при 10°C	$\eta = \varepsilon_{\text{TW}}/\varepsilon_r$ $\times 100$ (при -196°C)	$R = \varepsilon_r/\varepsilon_i$ $\times 100$	A_n	A_k
Схема 1 ($R \rightarrow B19'$)										
75	73	2	73	0.5	9	7	12.4	99	-40	41
80	70	10	69	1.0	16	8	23.2	99	-20	45
90	83	7	81	2.0	21	8	26.0	98	-20	45
Схема 2 ($T_{\text{комн}} \rightarrow 0^{\circ}\text{C}$)										
75	67	8	67	0.5	10.0	3	15.0	99	14	45
Схема 3 ($T = 0^{\circ}\text{C}$)										
75	65	10	65	0.5	4.0	2	6	99	11	35

В клипсе с перекрещенными браншами (см. рис. 4.4 б) не подвергавшейся предварительному наведению ЭПФ перед термоциклированием, величина ОЭПФ достигает 13° уже в третьем цикле термоциклирования и затем осциллирует около этого значения при дальнейшем увеличении количества циклов (см. рис. 4.9 б). Предварительное наведение ЭПФ при наводимой деформации $\varepsilon_t = 45^{\circ}$ (3 цикла) и 75° (2 цикла) сопровождается стабилизацией величины ОЭПФ после некоторого спада в четвертом цикле (рис. 4.9 в, г соответственно).

Большая величина наводимой деформации позволяет реализовать более высокие значения ОЭПФ – до 15° .

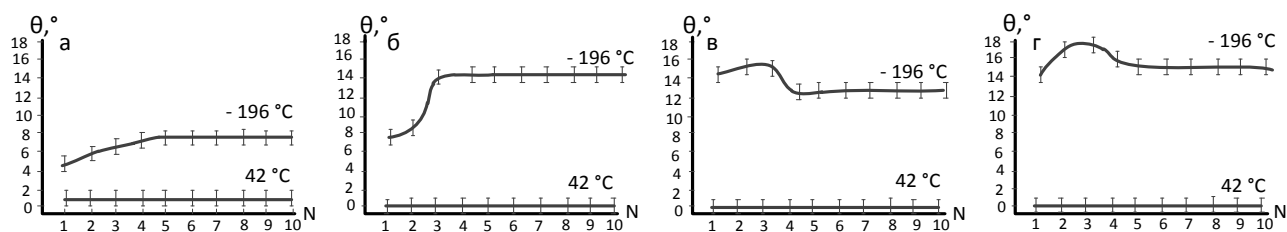


Рисунок 4.9 – Эволюция ОЭПФ в больших клипсах в процессе термоциклирования:
а) исходная рабочая форма, предварительное наведение ЭПФ по схеме 1, $\varepsilon_t = 75^\circ$, один цикл;
б–г) форма с перекрещивающимися браншами: б) без предварительного наведения ЭПФ; в) 3 цикла предварительного наведения ЭПФ по схеме 1, $\varepsilon_t = 45^\circ$; г) 2 цикла предварительного наведения ЭПФ по схеме 1, $\varepsilon_t = 75^\circ$

Описанные закономерности могут быть объяснены следующими соображениями:

Прутки, из которых вырезали клипсы, подвергали отжигу при 430°C , 10 ч. Для клипс без перехлеста эта термообработка была единственной, и их функциональное поведение определяется характером выделений фазы Ti_3Ni_4 . Вторую группу клипс, которым задавали форму с перехлестом браншей, подвергали последовательно второй и третьей термообработке при той же температуре в течение 1 ч (перехлест браншей в одну сторону) и 15 мин (перехлест браншей в противоположную сторону). При этом наряду с частицами фазы Ti_3Ni_4 , выделившейся после 10 ч отжига, частицы фазы, выделившейся на следующих этапах задания формы в процессе старения под напряжением, имеют другую ориентацию, размер и иной характер распределения. Можно предположить, что выделения фазы Ti_3Ni_4 , выделившейся под при задании второй и третьей формы, создают напряжения, приводящие к двукратному повышению величины ОЭПФ.

Эволюция ОЭПФ при термоциклировании в клипсах с перехлестом, подвергнутых предварительному наведению ЭПФ, развивается по механизму, несколько отличающемуся от обычного механизма, характерного для СПФ [14]. Наблюдаемые особенности могут быть объяснены при учете существования двух типов ОЭПФ [183]. Первый из них – мартенситный (положительный) индуцируется в результате создания внутренних ориентирующих напряжений в мартенсите. Второй – аустенитный (отрицательный) индуцируется в области существования стабильного аустенита. В первом случае образование мартенсита при охлаждении сопровождается изменением формы в том же направлении, как и приложенная

нагрузка. Во втором случае изменение формы происходит в противоположном направлении. В процессе термоциклирования через температурный интервал мартенситных превращений мартенситный ОЭПФ уменьшается, в то время как аустенитный увеличивается, в результате чего оба эффекта стабилизируются [183].

Эти соображения позволяют объяснить быстрый рост величины ОЭПФ в первых трех циклах термоциклирования и затем его стабилизацию в образце с перекрещенными браншами без предварительного наведения ЭПФ (см. рис. 4 б). Наблюдаемая закономерность является результатом наведения ОЭПФ в процессе старения под напряжением. Наведение ЭПФ в образцах с такой же формой перед термоциклированием одновременно приводит к наведению мартенситного ОЭПФ, который накладывается на уже наведенный аустенитный. Деградация мартенситного ОЭПФ в первых трех циклах термоциклирования практически компенсируется за счет увеличения аустенитного ОЭПФ и заканчивается стабилизацией при уравнивании обоих эффектов (см. рис. 4.9 в, г). Следует заметить, что в клипсе, имеющей исходную рабочую форму, предварительно подвергнутой наведению ЭПФ, реализуются оба эффекта, но в меньшей степени.

Полученные результаты имеют важное практическое значение, и позволяют трудоемкую операцию наведения ОЭПФ в заменить термоциклированием.

4.1.2 Измерение реактивных усилий в клипирующих устройствах

Для измерения реактивного напряжения было разработано и изготовлено оригинальное устройство на базе микроаналитических весов «Beurer» (рис. 4.7). Перед измерением реактивного усилия клипсы деформировали при 0°C на угол 50°, что соответствует величине ϵ_c , устанавливали в устройство и нагревали до 45°C с использованием клипхолдера [180].

Конструкция установки позволяет измерять реактивное усилие в середине клипсы с фиксированным расстоянием между браншами: 0.5; 1; 1.5 и 2 мм. В корпусе устройства, передающего давление браншей на весы, размещена втулка с возможностью перемещения по вертикали (рис. 4.10 а). В корпусе и втулке имеются перемычки толщиной 0.5 мм (две – в корпусе и одна во втулке). Требуемый зазор устанавливается с помощью шаблона, показанного на рисунке 4.10 б. При реализации ЭПФ давление, которое оказывает верхняя

бранша клипсы на втулку передается на весы, показания которых фиксируют при каждом испытании.

Измерение реактивного усилия в клипсе осуществляли в соответствии со следующей схемой:

- 1) Посредством шаблона с нанесенной на нем величиной зазора устанавливали максимальный зазор между корпусом и втулкой 2 мм, и задавали небольшую нагрузку на втулку до упора в отверстие шаблона. В этом положении фиксируют корпус на весах специальным винтом, после чего шаблон извлекали.
- 2) Бранши клипсы с наведенным ЭПФ разводили во льду на угол 50° (для получения наведенной деформации 45° с учетом упругой отдачи).
- 3) Клипсу с разведенными браншами выдерживали при комнатной температуре ($20 - 22^\circ$), контролируя при этом сохранение заданного угла между браншами.
- 4) Клипсу размещали в корпусе и втулке с установленным зазором.
- 5) Петлю клипсы зажимали в клипхолдере и нагревали до 50°C .
- 6) Фиксировали максимальные значения усилия, которое развивает клипса при восстановлении формы.

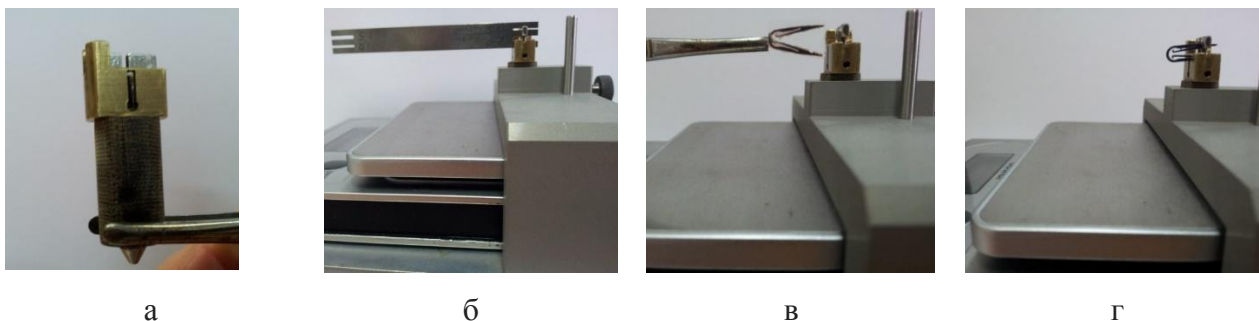


Рисунок 4.10 – К методике измерения реактивных усилий: а) корпус с размещенной в нем втулкой; б) установка зазора между корпусом и втулкой с помощью шаблона; в) подведение клипсы в устройстве; г) измерение реактивного усилия

После проведения измерений клипсу снимали с помощью пинцета, охлажденного при 0°C и устанавливали следующий меньший по величине зазор. Измерение реактивного усилия заканчивали на минимальном зазоре 0.5 мм.

Измерение реактивных усилий проводили на образцах клипс разной толщины от 0.6 до 0.9 мм, имеющих рабочую форму с сомкнутыми браншами (см. рис. 4.4 а) и форму с перекрещивающимися браншами (см. рис. 4.4 б). Следует заметить, что дополнительное

старение под напряжением клипс с перекрещенными браншами (после старения в течение 10 ч в исходной рабочей форме) не приводит к повышению температуры формовосстановления, которая стабилизируется ко времени окончания старения в течение 10 ч.

Предварительно в клипсах наводили ЭПФ с использованием схемы 1. Нагрев–охлаждение осуществляли с использованием клипхолдера. Непосредственно перед измерением реактивных усилий клипсы деформировали в ледяной ванне при 0°C с наводимой деформацией $\varepsilon_t = 50^{\circ}$ и 75° , после чего нагревали до 45°C .

Проведенные эксперименты позволяют выявить влияние исходной формы клипс, их толщины, наводимой деформации и зазора между концами браншей на величину реактивных усилий; эти данные приведены в таблице 4.4. Зазор между браншами 0.5–2 мм при смыкании клипс был выбран, основываясь на толщине стенок сосудов в момент срабатывания устройства (см. рис. 4.2 б).

Реактивное усилие снижается при постепенном уменьшении зазора между концами браншей с 2.0 до 5 мм; максимальные значения 2.3–2.4 Н были получены при смыкании большой клипсы толщиной 0.9 мм с перекрещенными браншами при зазоре между ее концами 1.5–2 мм. При уменьшении зазора до 0.5 мм реактивное усилие снижается до 0.7 Н. В малых клипсах с перекрещенными браншами максимальное значение реактивного усилия не превышает 1.5 Н при максимальном зазоре; он снижается до 0.4 Н при уменьшении зазора до 0.5 мм.

При формовосстановлении клипс с исходной рабочей формой получен ожидаемый результат: большая клипса толщиной 0.9 мм развивает максимальное реактивное усилие 2.0 Н при зазоре 2 мм, которое снижается до 0.1 Н при уменьшении зазора до 0.5 мм. Уменьшение толщины клипы сопровождается снижением реактивного усилия (табл. 4.4).

Полученные результаты показали, что использование клипс с перекрещенными браншами позволяет реализовать более высокие значения реактивных усилий, чем при использовании клипс, имеющих исходную рабочую форму.

Эти результаты логичны и укладываются в систему знаний о влиянии наводимой и запрещенной деформации на величину реактивных напряжений [181]. Наблюдаемая деградация реактивных усилий при уменьшении зазора между концами клипс с 2.0 до 0.5 мм является следствием уменьшения величины запрещенной деформации. Деградация

реактивных усилий с уменьшением толщины клипсы связана со снижением критического усилия течения.

Таблица 4.4 – Реактивные усилия в клипирующих устройствах после наведения ЭПФ по схеме 1

Зазор между концами клипс при измерении реактивного усилия, мм	Клипсы с перекрещенными браншами, наведение ЭПФ: 1 цикл, $\varepsilon_t = 50^\circ$				
	Большая клипса			Малая клипса	
	Реактивное усилие Р, Н				
	h = 0.7 мм		h = 0.9 мм	h = 0.6 мм	
	1 ³	2	3	4	5
0.5	0.7	0.7	0.7	0.4	0.4
1	1.4	1.4	2.1	1.1	1.3
1.5	1.5	2.1	2.3	1.8	1.4
2	2.0	–	2.4	–	1.5
	Клипсы с исходной рабочей формой, наведение ЭПФ: 2 цикла, $\varepsilon_t = 50^\circ$				
	Большая клипса, h=0.9 мм			Малая клипса, h=0.7 мм	
	Реактивное усилие Р, Н				
0.5	0.1			0.1	
1	1.2			0.5	
1.5	1.9			0.8	
2	2.0			1.1	

4.1.3 Стендовые (фантомные) испытания клипирующего устройства

Для проведения стендовых испытаний в рамках договора НИТУ МИСиС и компании GLOBETEK 2000 PTY LTD был разработан и выполнен фантом (рис. 4.11) для сосудов диаметром от 3 до 6 мм. Давление в фантоме регулируется с помощью фонендоскопа. В соответствии с медико-техническими требованиями (см. табл. 4.1) малая клипса должна

³ Цифрами обозначены номера образцов

пережимать сосуд диаметром 3–4 мм, находящийся под давлением 50–70 мм. рт. ст. при нагревании до (42–45°C). Большая клипса должна выдерживать давление 80–120 мм рт. ст. в сосуде диаметром 5–6 мм. При охлаждении до температуры 10–15°C клипса должна размягчаться и свободно раскрываться под давлением сосуда. Для имитации сосудов в фантоме были использованы медицинские катетеры из силикона с толщиной стенки 0.75 мм.

Стендовые испытания проводили в более жестких условиях, чем условия, продиктованные медико-техническими требованиями, для обеспечения запаса надежности при срабатывании устройства: при более высоком давлении 150 мм рт. ст.; более низкой температуре нагрева 40°C для реализации ЭПФ и более высокой температуре охлаждения 18°C.

Для проведения стендовых испытаний были выбраны малые и большие клипсы толщиной от 0.6 мм до 0.9 мм, имеющие 2 формы: исходную рабочую и с перекрещенными браншами (см. рис. 4.4). Наведение ЭПФ (ОЭПФ) в клипсах осуществляли по схемам 1, 2 и 4. На рисунке 4.11 показаны этапы проведения стендовых испытаний. Клипсу с наведенным ЭПФ фиксировали в клипхолдере и размещали на фантоме сосуда, находящемся под давлением жидкости 150 мм рт. ст. (см. рис. 4.11 а, б); конец фантома сосуда надежно зафиксирован медицинским зажимом. Включают режим нагрева петли клипсы 40°C, в результате реализации ЭПФ клипса пережимает фантом сосуда (см. рис. 4.11 в). Клипхолдер убирают, зажим на конце фантома снимают (см. рис. 4.11 г); герметичность пережатия фантома сосуда клипсой контролируют отсутствием подтекания жидкости на конце катетера. К петле клипсы подносят клипхолдер, включают режим охлаждения до 18°C, бранши клипсы самопроизвольно размыкаются за счет реализации ОЭПФ (см. рис. 4.11 д); при этом герметичность пережатия нарушается – фиксируется появление первой капли жидкости на конце катетера.

Стендовые испытания показали, что толщина клипсы значительно влияет на обеспечение ее функциональности. Малые клипсы толщиной менее 0.9 мм не обеспечивают герметичности фантома сосуда диаметром 3 и 4 мм под давлением 70 мм.рт. ст.

Большие клипсы обеспечивают надежное пережатие фантома сосуда диаметром 6 мм под давлением до 150 мм.рт. ст. при температуре 33–40°C. При температуре 32°C герметичность пережатия нарушается.

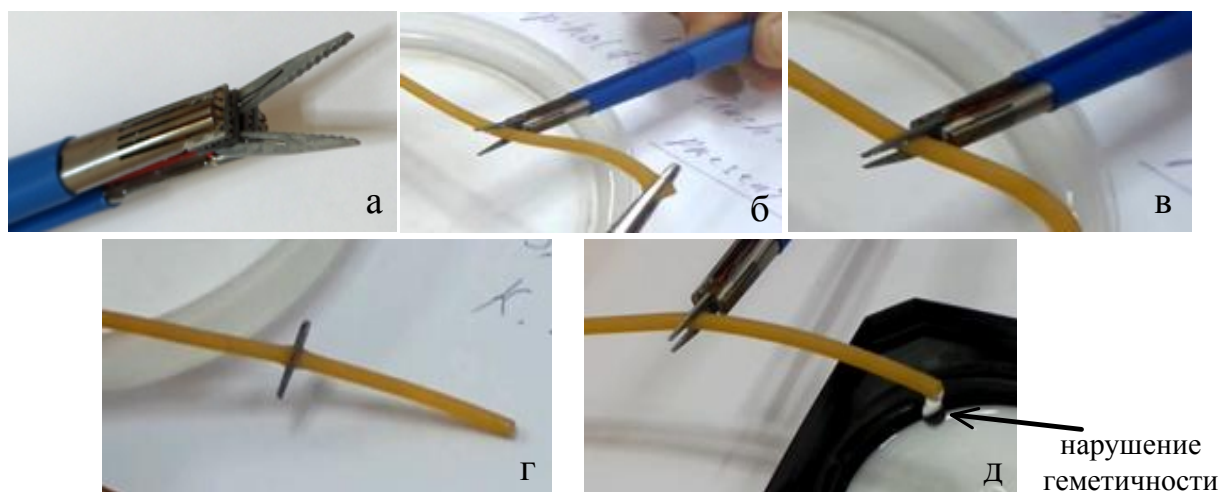


Рисунок 4.11– Этапы испытания клипсы на фантоме сосуда:

а) клипса в клипсхолдере, готовая к установке; б) размещение клипсы на сосуде; в) срабатывание клипсы при нагревании; г) герметичное пережатие клипсой фантома сосуда; д) размягчение клипсы при охлаждении, нарушение герметичности пережатия фантома сосуда

Таблица 4.5 – Результаты стендовых испытаний клипирующих устройств при использовании схемы 2 для наведения ЭПФ

№ п/п	Типоразмер клипсы	Толщина клипсы, мм	Диаметр фантома сосуда, мм	Давление, мм.рт.ст.	Герметичность пережатия сосуда при $T = 40^{\circ}\text{C}$
1	малая	0.6	3	70	–
	малая	0.7			–
2	малая	0.7	4	70	–
	малая	0.9			+
3	малая	–	4	120	
	большая	0.7			+
4	малая	–	5	120	
	большая	0.7			–
5	малая	0.7	5	120	–
	большая	0.9			+
6	малая	–	6	120	–
	большая	0.9			+

Количественные характеристики стендовых испытаний выборочно представлены в таблице 4.5. По результатам стендовых испытаний может быть сделано следующее заключение: клипсы обоих типоразмеров толщиной 0.9 мм, подвергнутые наведению ЭПФ и ОЭПФ с использованием схем 1, 2 и 4, обеспечивают надежное пережатие фантома сосуда в при температуре более 33°C. Размягчение клипс происходит при снижении температуры до 18°C, в результате чего клипса размыкается за счет действия давления жидкости, находящейся в фантоме сосуда, и может быть извлечена.

Полученные результаты позволяют заключить следующее:

Разработаны режимы старения под напряжением, наведения ЭПФ и ОЭПФ в клипирующем устройстве для пережатия кровеносных сосудов с вовлечением R-превращения, обеспечивающие функциональность клипирующего устройства.

Варьирование наводимой деформации (в случае клипсы– начального угла разведения браншей в пределах $\angle 60-90^\circ$) позволяет прецизионно регулировать температуры начала и окончания восстановления формы, а также стабильность сохранения угла 45° для ее установки.

В результате проведения стендовых испытаний установлено соответствие функциональности клипирующего устройства медико-техническим требованиям. Результаты успешно проведенной клинической апробации клипирующего устройства в ЦКБ им. Семашко позволяет рекомендовать его для внедрения в клиническую практику.

4.2. Разработка технологии термической обработки и наведения эффектов памяти формы в якорной клипсе для фиксации кишечного стента

Одним из методов хирургического лечения ожирения является проведение операций, направленных на выключение части кишечника из процесса пищеварения посредством фиксации стента с рукавом в луковиче двенадцатиперстной кишки (рис. 4.12). В настоящее время в хирургической практике для этой цели используют шипы, конструкция которых не позволяют обеспечить надежную фиксацию стента, в результате чего происходит смещение стента в кишечник.

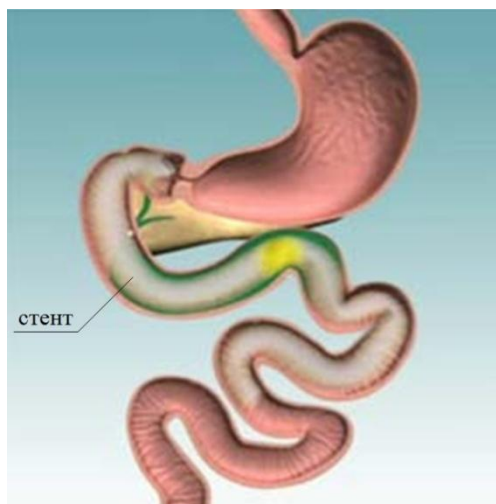


Рисунок 4.12– Схема подшивания кишечного стента

По инициативе доктора Гарри Фрайденберга и М.В. Сутурина (Австралия) и в соответствии с медико-техническими требованиями разработана технология наведения ЭПФ и ОЭПФ в устройстве медицинского назначения – оригинальной якорной клипсе нового поколения «Анкор» из сплава с памятью формы $Ti-50,7 \text{ ат.}\% Ni$ для фиксации кишечного стента эндоскопическим доступом. Конструкция клипсы запатентована [184], дизайн устройства представлен на рисунке 4.13.

В соответствии с медико-техническими требованиями клипса в компактной форме (пунктирное изображение на рис. 4.13) должна размещаться в канале эндоскопа и при выталкивании с дистального конца, прошивать ткань привратника желудка с наложенным на нее полиэтиленовым стентом, надежно фиксировать его и восстанавливать исходно заданную форму при температуре $38-42^{\circ}C$. Для фиксации стента по окружности достаточно пяти-шести клипс.

После выполнения своей функции клипса должна размягчаться при температуре $20^{\circ}C$. Для этого пациенту дают выпить стакан холодной воды, в клипсе реализуется ОЭПФ, она размягчается за счет протекания R-превращения (а при деформирования B19' – превращения) и может быть легко извлечена через канал эндоскопа. Схема захвата и затягивания клипсы в канал эндоскопа представлена на рисунке 4.14. Выталкивание клипсы из канала эндоскопа предполагает обратную последовательность манипуляций.

Форма, приведенная на рисунке 4.13 является исходной и одновременно рабочей: эту форму клипса должна восстанавливать после предварительной деформации и последующего

Для проведения испытаний разработан специальный манипулятор с внутренним диаметром 2.2 мм, имитирующий канал эндоскопа. Манипулятор выполнен в виде трубки, внутри которой размещен стержень с крючком для захвата, выдвижения и затягивании петли клипсы в канал (рис. 4.14 и 4.15 а).

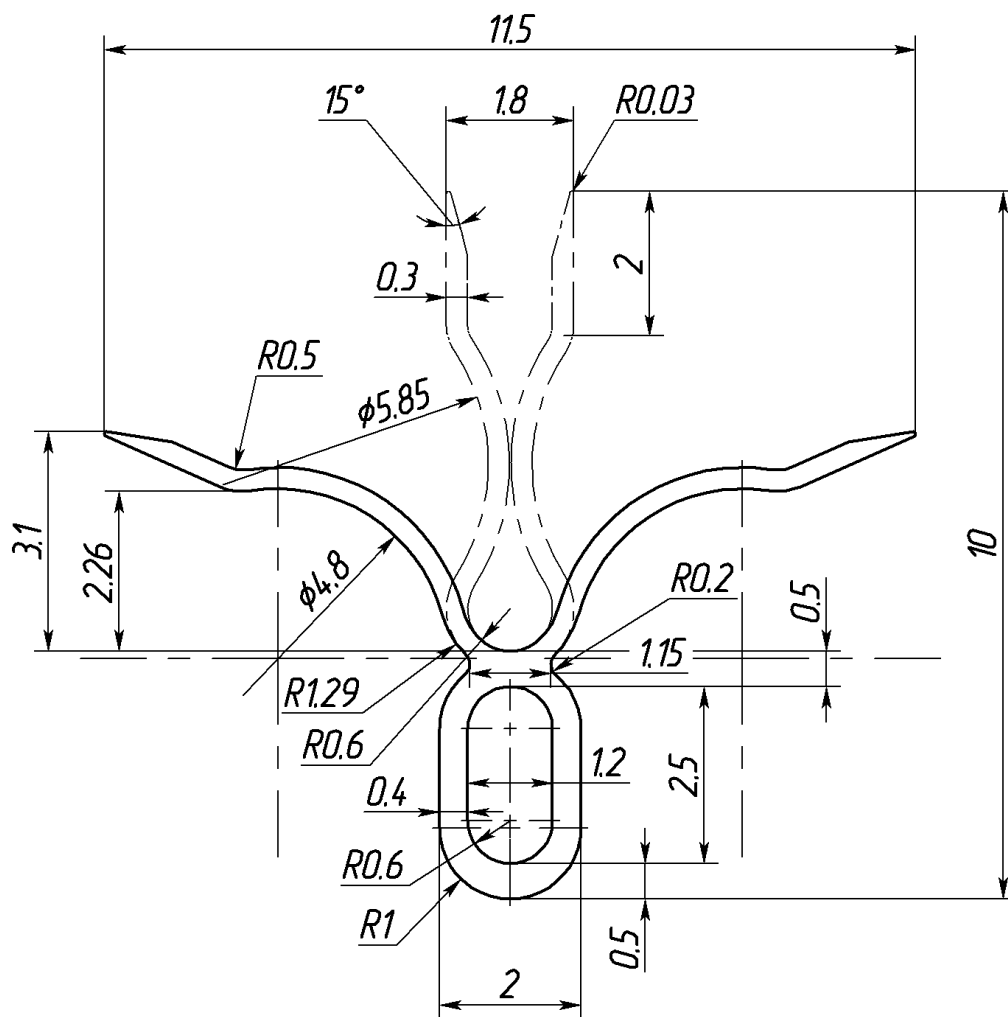


Рисунок 4.13 – Эскиз якорной клипсы для фиксации кишечного стента [184]

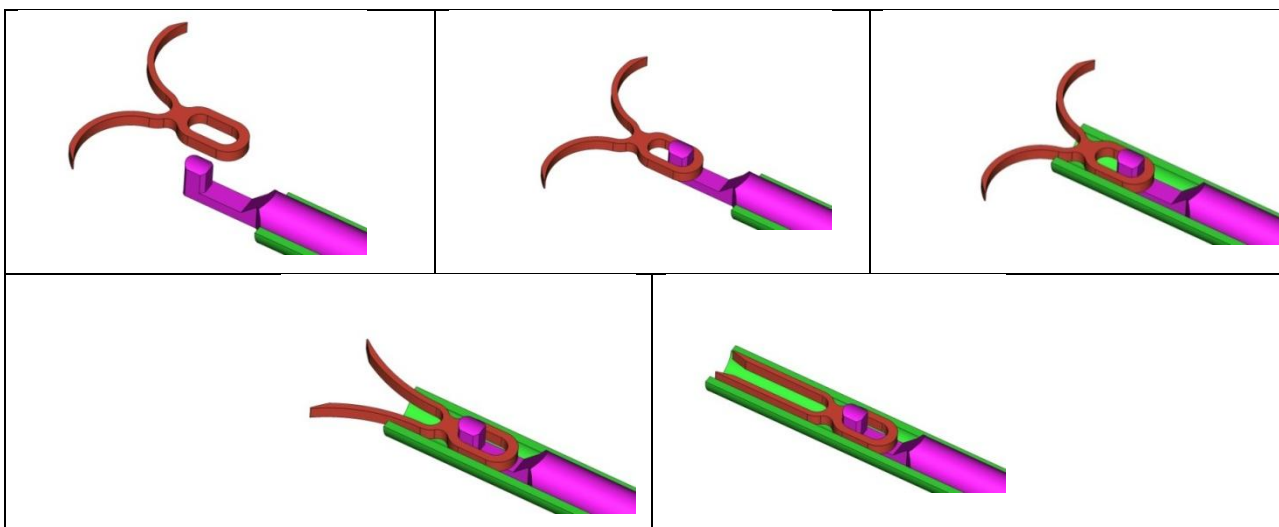


Рисунок 4.14 – Схема захвата якорной клипсы в манипулятор, имитирующий канал эндоскопа

При наведении ЭПФ следует учитывать геометрический фактор. Поэтому для выбора толщины клипсы, которая обеспечит ее функциональность, устройство было выполнено в трех типоразмерах по толщине: 0.8, 0.65 и 0.55 мм.

Клипсы вырезали из прутка сплава Ti–50,7 ат. %Ni диаметром 20 мм, полученного горячей поперечно-винтовой прокаткой при температуре 850–900°C с последующим охлаждением на воздухе. Структурное состояние материала в исходном состоянии и после старения подробно описано в разделе 1.1.

Клипсы в исходной рабочей форме (см. рис. 4.13) подвергали термообработке по двум режимам: (1) 400 °C, 15 мин на сверхупругость и (2) 430°C, 10 ч на ЭПФ.

Клипсу толщиной $h = 0.8$ мм, обработанную по режиму 1 на сверхупругость, деформировали и разгружали при комнатной температуре, после чего нагревали до 37°C. Контроль восстановления формы клипсы осуществляли посредством наложения деформированной клипсы на исходную недеформированную (рис. 4.15). При наложении клипс достоверно определяется наличие остаточной деформации (см. рис. 4.15 б).

Клипсы, обработанные по режиму 2 на эффект памяти формы, испытывали по следующей методике. Клипсу с зафиксированной в манипуляторе петель, помещали в ледяную ванну вместе с манипулятором, выдерживали 30 сек и, не вынимая из ледяной ванны, затягивали в манипулятор и выдерживали при этой же температуре 30 сек. При 0°C клипса находится в области существования R–фазы (см. раздел 1.1). После отогрева при

комнатной температуре клипсу выводили из манипулятора и фотографировали (рис. 4.16). При комнатной температуре клипса сохраняют значительную остаточную деформацию. При нагреве до 37°C в воде клипсы полностью восстанавливают свою исходную форму (рис. 4.16).

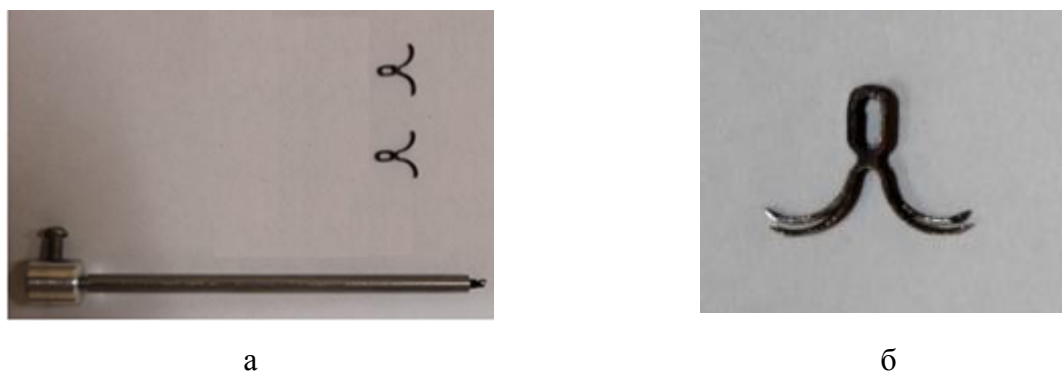


Рисунок 4.15 – Восстановление исходной формы якорной клипсой ($h = 0.8$ мм), обработанной по режиму 1 после деформации в манипуляторе и восстановления формы по механизму сверхупругости при комнатной температуре: (а) вверху – исходная форма, внизу – после деформации; (б) то же при наложении клипс

Наложение исходной и деформированных клипс показали, что клипсы всех исследуемых типоразмеров полностью восстанавливают исходную форму, остаточная деформация отсутствует. Толщина клипсы не влияет на полноту восстановления формы.

При этом проведенные испытания позволили оценить такие свойства клипс как жесткость, продольная устойчивость и металлоемкость. Сопоставление данных параметров позволили сделать выбор в пользу клипсы толщиной 0.65 мм для проведения дальнейших испытаний.

Полученные результаты позволяют заключить, что термообработка клипсы по режиму 2 на ЭПФ обеспечивает наиболее полное восстановление формы после деформации в манипуляторе и нагреве до 37°C. Кроме того, эта обработка является предпочтительной, поскольку при выталкивании из манипулятора клипса сохраняет компактную форму и ее концы направлены вперед (см. рис. 4.17), что обеспечивает надежное внедрение в ткань при прошивании, а не в стороны, как после обработки по режиму 1.

Стендовые испытания выполняли на клипсах той же толщины 0.65 мм, подвергнутых термообработке на ЭПФ по режиму 430°C, 10 ч.

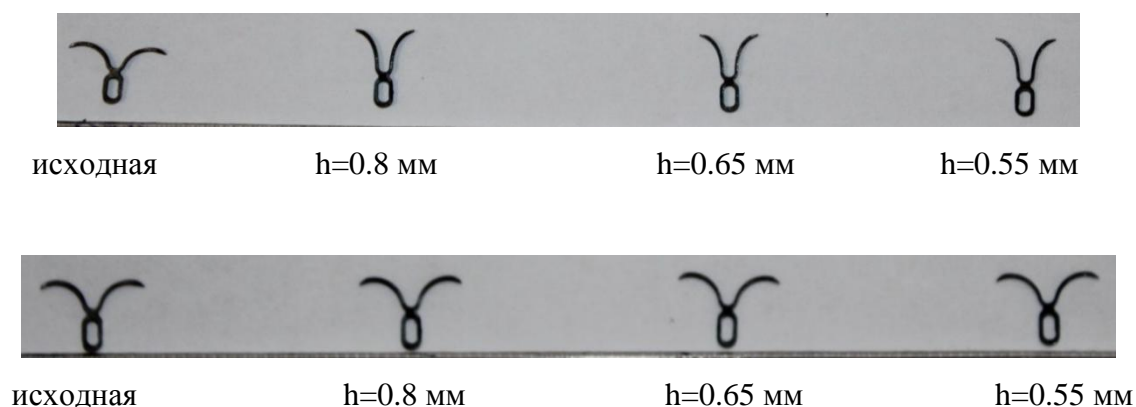


Рисунок 4.16 – Восстановление формы клипс после деформации: верхний снимок – при комнатной температуре; нижний снимок – при нагреве до 37°C

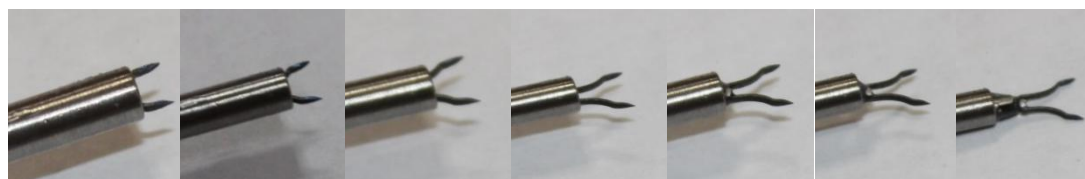


Рисунок 4.17 – Этапы выведения клипсы из манипулятора при комнатной температуре

Стендовые испытания клипс для оценки функциональных свойств проводили на свином желудке и реальном кишечном стенте из полиэтилена.

Клипсы деформировали в ледяной ванне, затягивали в манипулятор, затем подвели к желудку, покрытому фрагментом полиэтилена, вырезанного из стента, и вытаскивали из манипулятора. После прошивания ткани клипсу потягивали за петлю, чтобы убедиться, что она надежно удерживается в ткани. Усилие отрыва клипсы измеряли обычным динамометром при комнатной температуре (рис. 4.18). Установлено, что для извлечения клипсы необходимо приложить усилие около 200 г.

На рисунке 4.19 показаны этапы прошивания (рис. 4.19 а, б) и извлечения клипсы из ткани желудка (рис. 4.19 в). Для оценки полноты восстановления формы клипсой после выполнения ее функции ткань желудка срезали в непосредственной близости от клипсы (см. рис. 4.19 в). После извлечения из ткани желудка клипса накладывали на эталонную, не подвергавшуюся деформации и сравнивали (см. рис. 4.15 б). Сравнение показывает, что извлеченная клипса имеет остаточную деформацию.



Рисунок 4.18 – Измерение усилия при извлечении якорной клипсы



а

б

в

г

Рисунок 4.19 – Прошивание клипсой желудка при 37 °С с усилием: а – прошивание желудка; б – результат прошивания; в – вид клипсы в разрезе; г – наложение клипсы, извлеченной после прошивания, на исходную.

В следующем эксперименте желудок помещали на дно емкости в воду с температурой 38°C, прошивали клипсой. После нагрева до 37°C остается незначительный недовозврат

формы, который исчезает после нагрева до 42°C. Клипса легко затягивается в манипулятор при охлаждении водой до 18–20°C.

Проведенные эксперименты позволили установить температурно-деформационные условия срабатывания клипсы: для полного формовосстановления при прошивании ткани желудка необходимо впрыскивать в место прошивания физраствор или воду, подогретую до 42°C. Для атравматичного извлечения клипсы клипсу достаточно охладить до 18–20°C.

По результатам проведенных исследований и стендовых испытаний разработанная технология термомеханической обработки якорной клипсы и наведения с эффектов может быть рекомендована для практического использования. Выбранные режимы обеспечивают прошивание клипсой тканей желудка и температуру восстановления формы 42°C. Для этого достаточно ввести в желудок через эндоскоп воду, подогретую до требуемой температуры. Прошивающая способность клипсы обеспечивается особенностью дизайна ее кончиков, которые при выведении из манипулятора направлены практически перпендикулярно поверхности ткани, чем обеспечивается лучшая пенетрирующая способность и большая глубина проникновения клипсы в ткань. Температура ткани желудка при прошивании или сразу после этого должна быть не менее 42°C; это обеспечивает полное восстановление формы клипсы в ткани желудка. После выполнения клипсой своей функции и для ее извлечения пациенту достаточно ввести в желудок через канал эндоскопа охлажденной воды 18–20°C. При этом клипса размягчается за счет протекания R–превращения и может быть затянута в канал эндоскопа.

Успешно проведенные стендовые испытания позволили перейти к проведению испытаний в эксперименте.

4.3. Экстравазальный корректор функции клапанов магистральных вен

Варикозная болезнь глубоких вен нижних конечностей является широко распространенным заболеванием [185]. В США этим заболеванием страдает более 80 миллионов человек. По данным [186] почти у 500 тысяч человек в Великобритании и 800 тысяч человек в США хроническая венозная недостаточность сопровождается трофическими язвами. В 80% случаев варикозная болезнь сопровождается эктазией (ectasia) вен и относительной несостоятельностью клапанов [187]. Осложнения варикозной болезни в виде

трофических язв, хронических дерматитов, тромбофлебитов, кровотечений из расширенных вен снижают трудоспособность, часто приводят к временной ее утрате, а иногда являются причиной инвалидности.

При варикозной болезни створки клапана разведены и не предотвращают обратный ток крови (рис. 4.20 а), что ведет к ее застою в нижних конечностях и появлению трофических язв. Для восстановления функции клапана необходимо обеспечить смыкание его створок (рис. 4.20 б).

Методы коррекции клапанного аппарата вен разнообразны и продолжают совершенствоваться. В настоящее время наибольшее применение получили методы экстравазальной коррекции клапанов в связи с малой травматичностью и технической доступностью. Суть метода состоит в сужении вены в области клапана, что приводит к смыканию створок и коррекции его функции. Например, авторы [188] для коррекции клапанов применяли сужение вены муфтой из аутовены, [189] – из синтетических материалов. Однако применение синтетических муфт и из аутомуфт приводит в последующем к рубцеванию и сужению вены. Кроме того, у этих материалов отсутствует эластичность и каркасность, степень сужения вены трудно дозировать.

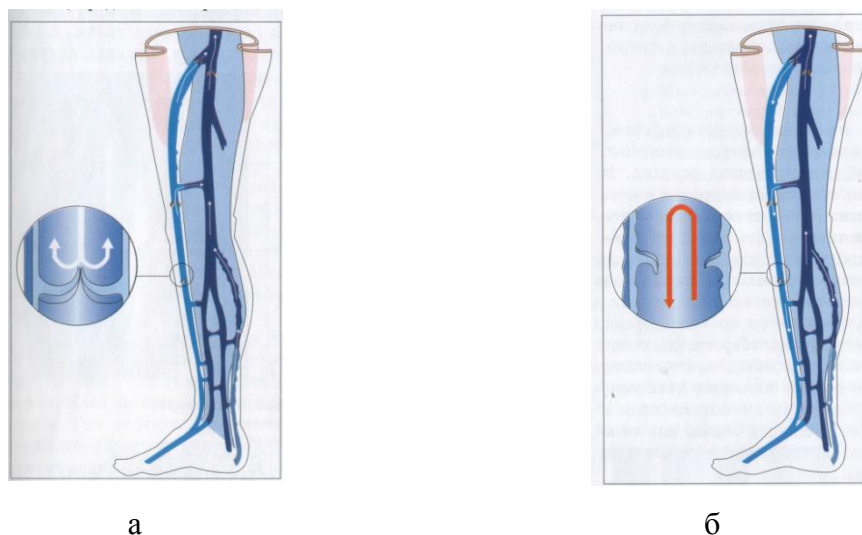


Рисунок 4.20 – Схема венозного оттока из нижней конечности в норме (а) и венозных рефлюксов при варикозной болезни (б) [190].

Этих недостатков лишены каркасные спирали из лавсана [191]: их материал инертен, не подвергается разрушению, техника коррекции проста, зазоры между витками спирали обеспечивают быструю реваскуляризацию венозной стенки. Однако, в связи с анатомической

неполноценностью клапанных створок в 20 – 25% случаев полная коррекция их функции невозможна.

Кроме того, установка спирали - длительный, трудоемкий процесс, требующий мобилизации вены на значительном ее протяжении, что в дальнейшем усиливает рубцовые процессы, требует наложения турникетов, а в процессе навивки спирали в области несостоятельного клапана возможно травмирование вены острыми концами спирали, что в итоге увеличивает длительность послеоперационного периода. Наиболее существенным негативным фактором является то, что спираль (и, вообще, любая муфта) с круглым сечением в значительной степени уменьшает зазор вены, снижая тем самым ее пропускную способность.

Анализ существовавших до настоящего времени методик и приспособлений для хирургического лечения варикозной болезни нижних конечностей позволяет сделать вывод о том, что эффективного способа коррекции несостоятельных клапанов глубоких магистральных вен до последнего времени не существовало.

Новое эффективное устройство для экстравазальной коррекции функции клапанов магистральных вен нижних конечностей при хронической венозной недостаточности разработано совместно с Российским государственным медицинским университетом [192, 193].

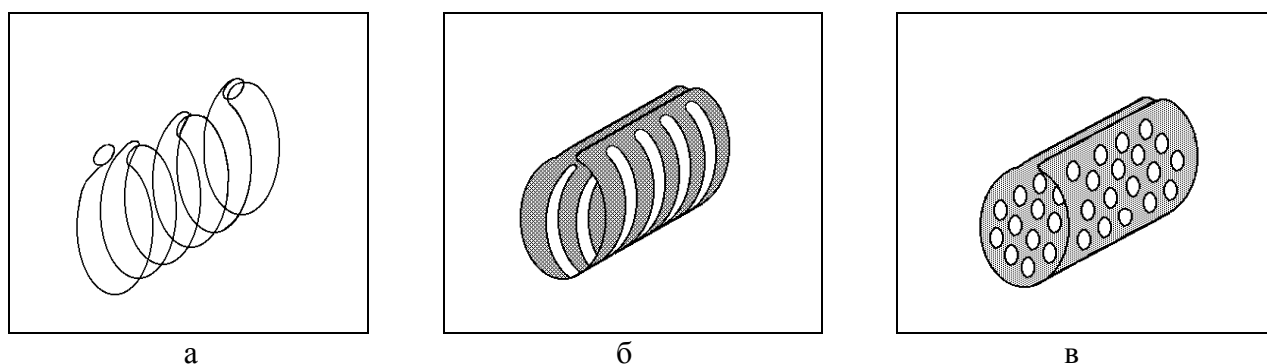


Рисунок 4.21 – Модификации конструкции экстравазального корректора функции клапанов магистральных вен: а) из проволоки; б, в) из перфорированной пластины

Конструкция корректора представляет собой квазисинусоиду, выполненную из проволоки никелида титана диаметром 0.3 – 0.6 мм (рис. 4.21 а). Вершины синусоиды образуют незамкнутый зазор на поверхности цилиндра, который позволяет стенкам вены

лучше адаптироваться к внутренней поверхности корректора. Другая модификация корректора представляет собой каркас, образованный перфорированной пластиной (рис. 12 б, в).

Принцип действия корректора основан на эффекте памяти формы. Перед установкой на вену корректор охлаждают до температуры $0-10^{\circ}\text{C}$ и пластически деформируют в квазиплоскую форму (рис. 4.22). При контакте с веной корректор под действием тепла крови (тела) пациента “вспоминает” свою исходно заданную форму и параметры, обхватывая вену и самофиксируясь на ней за счет точно подобранного размера. Корректор размещают на вене таким образом, чтобы уменьшение диаметра вены происходило только в направлении, перпендикулярном линии смыкания свободных краев створок клапанов. Принципиальное значение при этом имеет эллиптический профиль корректора. Рисунок 4.23 иллюстрирует преимущество применения корректора с эллиптическим сечением по сравнению с традиционно применяемыми устройствами круглого сечения.

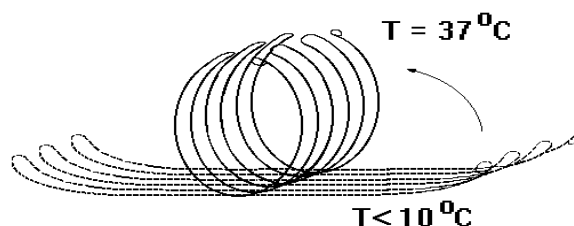


Рисунок 4.22 – Схема работы экстравазального корректора

При коррекции функции клапанов магистральных вен с применением корректора нет необходимости в мобилизации вены на значительном протяжении, что уменьшает травматичность операции, а в ряде случаев, при сагиттальном направлении свободного края створок клапана возможна частичная мобилизация вены (без задней стенки). Установка описанного корректора на вену чрезвычайно упрощена и занимает несколько секунд. Кроме того, значительно сокращается протяженность разреза.

Экстравазальный корректор был использован в 4-й Градской больницы г. Москвы для хирургического лечения 32 больных в возрасте от 20 до 72 лет, страдающих варикозной болезнью нижних конечностей с несостоятельностью клапанов бедренной вены II-III стадии.

При контрольной флебографии в послеоперационном периоде выявляется адекватная коррекция (рис. 4.24).

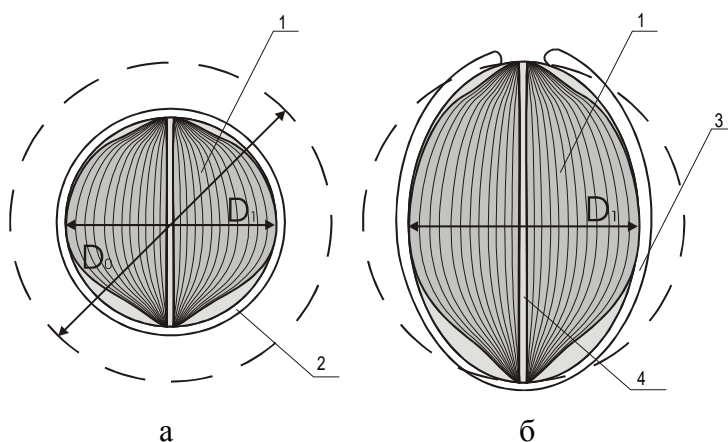


Рисунок 4.23 – Изменения в сечении вены при применении круглого (а) и эллиптического корректора (б): 1 – створки клапана, 2 – круглый корректор, 3 – эллиптический корректор, 4 – линия соединения клапанных створок; D_0 – исходный диаметр вены; D_1 – диаметр вены после коррекции



Рисунок 4.24 – Ретроградная флебография больной К: а – до операции, определяется патологический венозный рефлюкс, 1 – обратный ток венозной крови; б – после операции; достигнута адекватная коррекция работы клапана 2, на флебограмме визуализируется установленный корректор 3

Отдаленные результаты сроком до двух лет показали неизменность положительных результатов: скорректированные клапаны функционируют нормально, обратный ток крови отсутствует.

4.4. Разработка хирургических скобок для экстренной хирургии рваных или резаных ран века

Традиционно ушивание ран с осуществляют с помощью нитей [194, 195]. Очевидно, что медицинскому сотруднику, проводящему сшивание ткани травмированного века с применением нитей, необходимо обладать высокой квалификацией и специальными навыками. Кроме того, традиционную операцию сшивания следует проводить в клинических условиях, что исключает ее экстренное проведение на месте при несчастных случаях, автокатастрофах или других происшествиях.

Современные шовные аппаратов «ETHIKON», с помощью которых на рану накладывается скрепка, не могут быть применены для века, поскольку сила сжатия краев раны скобкой (компрессия) задается механическим воздействием на них степлера, которое, во-первых, не дозируется, а во-вторых, не позволяет контролировать глубину проникновения накладываемых скобок, что неизбежно приведет к травмированию роговицы глазного яблока.

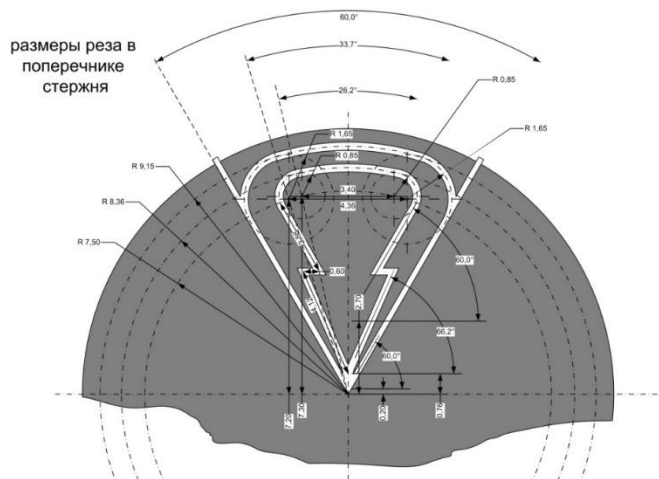
Скобки Мишеля, которые представляют собой никелевые пластинки шириной 2.5 мм длиной 1 см, накладываются специальным пинцетом. Прототипом второго объекта предложенного изобретения является скобки Мишеля [194. 196]. Однако массивность конструкции, а также массивный захват тканей с проникновением на большую глубину исключает ее использование в офтальмологии, в частности, для сшивания резаных ран века. Кроме того, если скобка наложена неудачно, то при необходимости ее снятия возникают проблемы (разжать скобку без повреждения ткани и глаза невозможно). Изложенные недостатки делают невозможным применение известных устройств для сшивания ран века.

Устройство для сшивания ран века скобка должно прошивать последовательно кожу, мышцу, хрящ (последний – не более, чем на 2/3 глубины), не проникая при этом в слизистую, что может повлечь за собой повреждение роговицы, и самопроизвольно срабатывать при контакте с кожей пациента с дозированной компрессией, а также разработать устройство, позволяющее осуществить заявляемый способ, позволит осуществлять операцию медицинскими работниками, не имеющими специального офтальмологического образования и навыков. Это позволит оказывать неотложную помощь пострадавшим на месте без экстренной госпитализации.

Разработка была выполнена совместно с НИИ Глазных болезней им. Гельмгольца [197]. Скобки срабатывают самопроизвольно в интервале температур 32 – 36°C за счет

В качестве материала для скобок использовали никелид титана Ti-50,7 ат.% Ni, полученный горячей поперечно-винтовой прокаткой с последующим отжигом при температуре 430°C, 2 ч. Результаты структурных исследований этого материала приведены в разделе 1.1.

Скобки вырезали из прутка методом электро-эрозионной резки в соответствии с чертежом, представленным на рисунке 4.24. Готовые изделия фиксировали в специальном шаблоне для задания острым концам скобки закругленной формы (рис. 4.25) и подвергали дополнительному старению под напряжением при температуре 430°C в течение 8 ч.



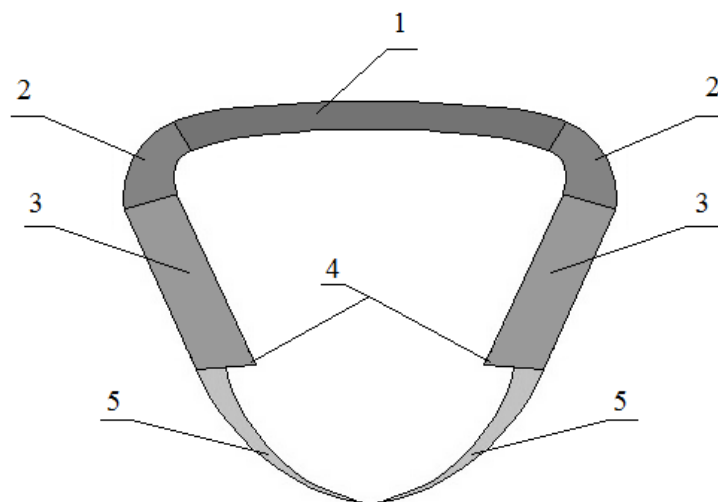


Рисунок 4.25 – Хирургическая скобка в закрытом состоянии: 1) перемычка; 2) своды; 3) ножки; 4) ограничители; 5) закругленные острые концы

Перед установкой скобку деформируют для придания ей формы, удобной для прошивания ткани (рис. 4.26). Для этого предложены два варианта: в первом из них деформированию подвергают перемычку 1 и своды 2 (рис. 4.26 а); во втором – перемычку 1, своды 2 и выпрямляют закругленные острые концы 5 (рис. 4.26 б).

Наведение ЭПФ и ОЭПФ осуществляли при температуре, соответствующей пику $R \rightarrow B19'$ – превращения (20°C) с последующим охлаждением до 0°C в заневоленном состоянии. Температурные режимы схем наведения выбирали основываясь на результатах ДСК.

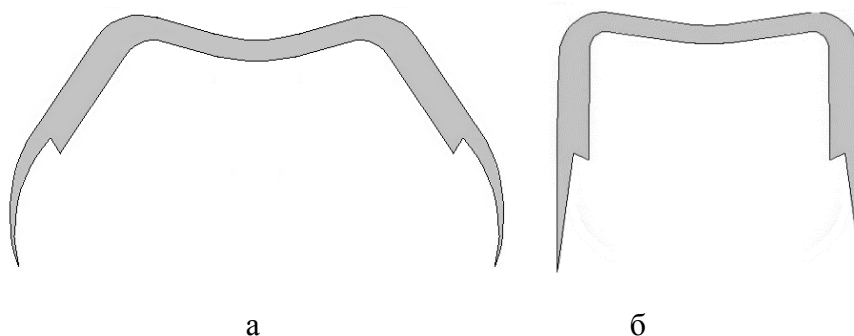


Рисунок 4.26 – Форма скобки во взведенном состоянии (перед прошиванием ткани):
а) деформация перемычки и сводов; б) деформация перемычки, сводов и острых концов ножек

При нагреве медицинская скобка принимает исходно заданную Δ -образную форму с сомкнутыми заостренными концами 5, сближая и адаптируя края раны (рис. 4.27 а).

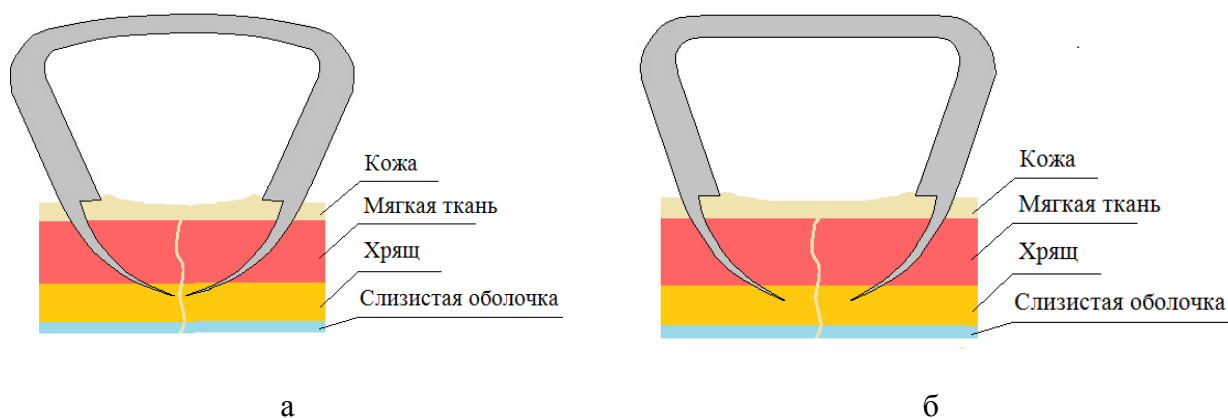


Рисунок 4.27 – Этапы функционирования скобки: а) непосредственно после установки; б) частичное размыкание концов скобки при реализации ОЭПФ

После выполнения скобкой своей функции и заживления раны, скобку извлекают. Для этого перемычку 1 и своды 2 скобки захватывают массивными губками медицинского зажима или пинцета, предварительно охлажденными в ледяной ванне при температуре $0 - 5^{\circ}\text{C}$; при охлаждении реализуется ОЭПФ, перемычка скобки выпрямляется, за счет чего ножки скобки частично самопроизвольно размыкаются (рис. 4.27 б). При этом материал скобки размягчается за счет протекания прямого мартенситного превращения, и давление со стороны рабочих поверхностей ножек 3 скобки снижается, после чего скобку удаляют.

Наличие подобных скобок в арсенале скорой помощи позволит осуществлять операцию медицинскими работниками, не имеющими специального офтальмологического образования и навыков. Это позволит оказывать экстренную помощь пострадавшим на месте без госпитализации. Устройство опробовано в клинической практике НИИ Глазных болезней им. Гельмгольца.

Кроме офтальмологии скобки могут применяться в любых сферах экстренной медицины. Разработка не имеет конкуренции на мировом рынке.

4.5. Разработка датчиков повышения температуры газовой среды

В рамках инициативного проекта и в соответствии с техническим заданием Межрегионального общественного учреждения «Институт инженерной физики» (г.

Серпухов) по заданию Министерства обороны РФ была решена важная задача по организации дополнительной цепи аварийной защиты специального агрегата – разработаны датчики с ЭПФ оригинальной конструкции, а также разработаны технологичные режимы наведения ЭПФ, обеспечивающие прецизионное управление температурой восстановления формы в заданном диапазоне.

В соответствии с техническим заданием датчики должны размещаться в газовой камере размером 3.6×8.1 мм, надежно в ней самофиксироваться и срабатывать при повышении температуры газовой среды за счет реализации ЭПФ, замыкая электрический контакт и прекращая доступ нагретого газа в агрегат. Датчики «запрограммированы» на срабатывание в трех различных температурных интервалах: 43–45°C; 46–48°C и 49–51°C.

Геометрия и дизайн датчиков продиктованы геометрическими параметрами камеры, предназначенной для их размещения. Этому требованию удовлетворяет L-образный профиль квадратного сечения 0.8 мм (рис. 4.29), со сторонами 8 мм и 3.5 мм. Устройство должно размещаться в камере в конфигурации, показанной на рисунке 4.29 б. При вырезке датчикам задавали другую форму, представленную на рисунке 4.29 а и 4.30, которую устройство будет стремиться восстановить при нагреве (см. рис. 4.29 в).

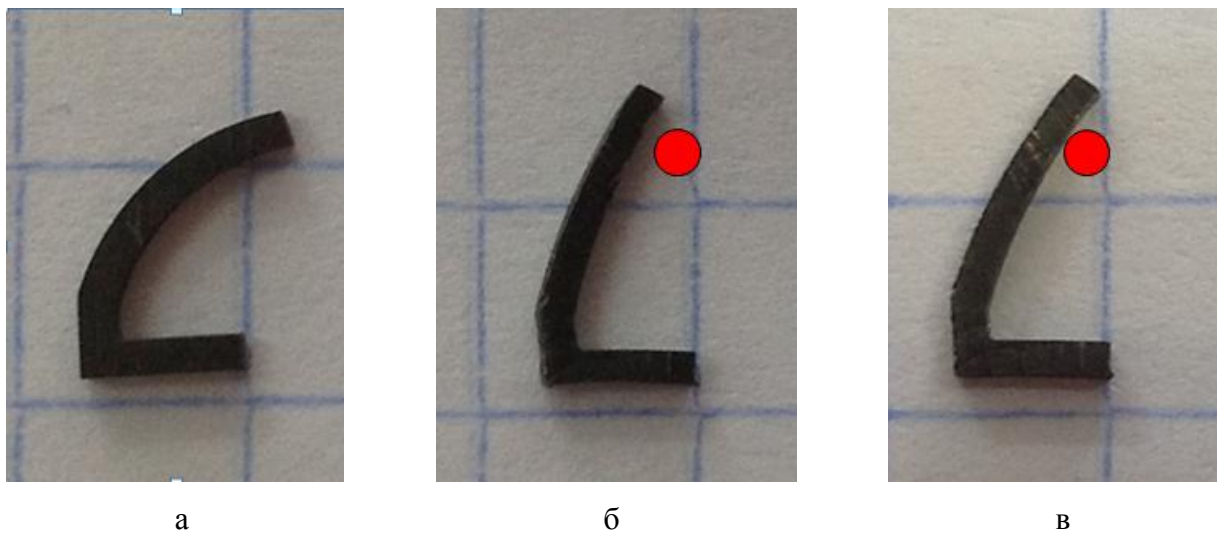


Рисунок 4.29 – Формоизменение рабочего элемента датчиков: а) исходная форма образца при вырезке; б) форма, задаваемая деформацией при наведении через В→R превращение; в) форма, восстанавливаемая при нагреве до 43–51°C. Кругок обозначает электрический контакт

После срабатывания датчикам снова задается исходная форма (рис. 4.29 а) под принудительным механическим воздействием при охлаждении до температуры 20–30°C. Все образцы должны выдерживать не менее двадцати циклов формоизменения: исходная форма → восстановление формы при нагреве → принудительное восстановление исходной формы при температуре 20–30°C.

Предварительные исследования проводили на сплаве Ti–50,7ат.%Ni, выплавленном в ВИЛС, плавка 861. Состояние поставки материала – лист толщиной 2.1 мм, полученный горячей прокаткой при температуре 700°C. Лист разрезали на полосы размером 20 × 170 мм, которые затем подвергали прокатке до толщины 1.2 мм с промежуточными отжигами. После завершения деформации проводили рекристаллизационный отжиг при температуре 700°C, 20 мин с последующей механической шлифовкой для снятия окисной пленки до толщины полосы 1.13 мм. Полученные полосы подвергали холодной прокатке до толщины 0.8 мм; накопленная деформация при этом составила 30%. Последеформационный отжиг проводили при температуре 430°C, 10 ч.

Из полученных полос вырезали образцы (бруски) для исследований вдоль направления прокатки размером 0.8 × 0.8 × 50 мм (рис. 4.30).

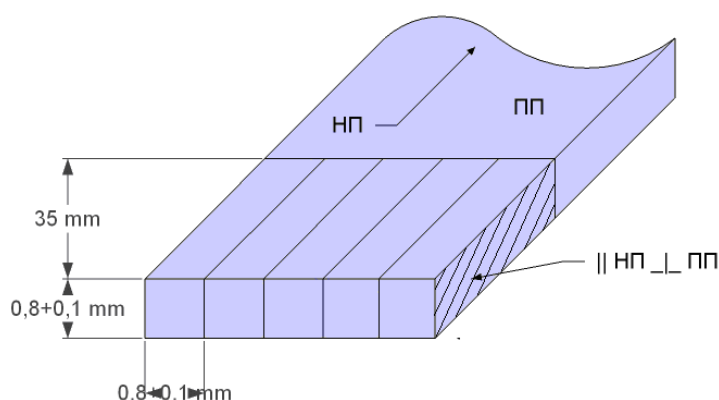


Рисунок 4.30 – Эскиз и схема вырезки образцов для проведения предварительных исследований: ПП – плоскость прокатки; НП – направление прокатки. Штриховкой показана плоскость деформации при изгибе образцов

Образцы деформировали в плоскости перпендикулярной плоскости прокатки и параллельной направлению прокатки (см. рис. 4.30).

Наведение ЭПФ и ОЭПФ осуществляли в области существования R-фазы по схеме, включающей деформирование при комнатной температуре с охлаждением до 0°C в

заневоленном состоянии. Температурные режимы схем наведения выбирали основываясь на результатах ДСК. В первом цикле наведения строили кривые формоизменения для каждого значения наводимой деформации (рис. 4.31). Результаты эксперимента приведены в таблице 4.6.

Наведение ЭПФ и ОЭПФ осуществляли при полной наводимой деформации 5.0; 6.8 и 9.5%. После отжига при температуре 430°C в течение 10 часов при наведении по схеме 1 увеличение полной наводимой деформации с 5.0 до 9.5% сопровождается ростом упругой отдачи с 0.5 до 0.8%; при этом величина ЭПФ увеличивается с 4.3 до 8.4%, а температура восстановления формы повышается с 42°C до 45°C; величина ОЭПФ остается незначительной (0.3 – 0.5%) во всем исследуемом диапазоне. При использовании схемы 2 все исследуемые параметры ЭПФ практически не изменяются.

После ПДО в течение 20 часов с увеличением полной наводимой деформации с 5.0% до 6.8% величина упругой отдачи растет с 0.3% до 1.2%. Максимальное значение обратимой деформации в этом случае составляет 5.2% при $\varepsilon_t = 5.6\%$. Температура восстановления формы во всех случаях равна 45°C; величина ОЭПФ составляет 4%.

Таким образом, после отжига в течение 20 ч при увеличении наводимой деформации с 5% до 6.8% наблюдается снижение обратимой деформации ε_r за счет увеличения вклада упругой отдачи при разгрузке, что позволяет остановить выбор на данном режиме.

На основании проведенных экспериментов были определены режимы термообработки и наведения ЭПФ, обеспечивающие требуемые температуры восстановления формы, которые применяли для наведения ЭПФ в датчиках.

Регулирование температуры срабатывания образцов, а затем датчиков осуществляли за счет варьирования степени наводимой деформации. Максимальная величина наводимой деформации в устройствах была увеличена до 13%, что позволило повысить температуру формовосстановления до 51°. Принцип работы датчика проиллюстрирован на рисунке 4.29. Рабочий (деформируемый) элемент датчика имеет форму, приведенную на рисунке 4.29 а. При наведении ЭПФ рабочий элемент датчика выпрямляется до состояния, приведенного на рисунке 4.29 б, при этом деформация, сообщаемая элементу, определяется заданной температурой срабатывания. В такой конфигурации датчик устанавливают в газовую камеру в специальное гнездо, размер которого в точности соответствует габаритам датчика. При повышении температуры устройство стремится восстановить свои исходную форму и

замыкает электрический контакт (обозначенный кружком), что обеспечивает прекращение доступа нагретого газа в агрегат.

Таблица 4.6 – Характеристики формовосстановления брусков толщиной 0.95 мм $d_{\text{опр}}$

$d_{\text{опр}}, \text{мм}$	Функциональные свойства брусков, %									
	$\varepsilon_t, \%$	ε_i	ε_{el}	ε_r	ε_f	ε_{TW}	$\eta = \varepsilon_{TW}/\varepsilon_r \times 100$	$R = \varepsilon_r/\varepsilon_i \times 100$	A_H	A_K
ПДО 10 ч, схема 0°C →нагрев										
16	5.0	4.5	0.5	4.3	0.3	0.3	6.9	95.5	30	42
11	6.8	6.4	0.4	6.1	0.3	0.4	6.6	95.3	33	43
7	10	8.7	0.8	8.4	0.3	0.5	5.9	96.5	36	45
ПДО 10 ч, схема 20°C →0 °C										
16	5.0	4.8	0.3	4.5	0.3	0.4	8.9	93.8	33	43
11	6.8	6.4	0.5	6.1	0.3	0.4	6.6	95.3	37	43
7	10	8.7	0.9	8.4	0.3	0.5	5.9	96.6	41	47

Перед вырезкой образцов прокатанные полосы подвергали смягчающему отжигу при температуре 430°C, 2 ч.

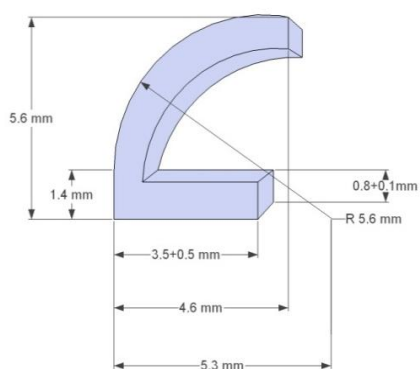


Рисунок 4.31 – Эскиз устройства (а) и полоса никелида титана с профилем вырезанного образца (б)

Величина обратимой деформации устройства, определенной по формуле 2.1 (см. раздел 2.1), составляет 5.3%. Исходя из этого, при наведении ЭПФ рабочий формоизменяемый фрагмент устройства целесообразно деформировать в диапазоне значений наводимой деформации $\varepsilon_t = 6 - 10\%$. Кривые формоизменения брусков, построенные для выбранных значений наводимой деформации, приведены на рисунке 4.32). Увеличение наводимой деформации позволяет регулировать температуру окончания формовосстановления от 42 до 48°C.

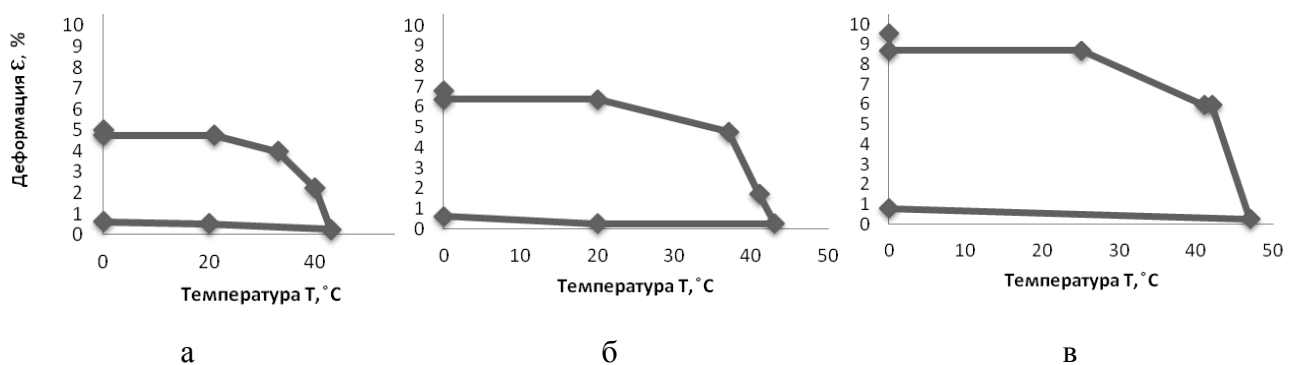


Рисунок 4.32 – Кривые формоизменения сплава Ti – 50,7 ат% Ni после холодной деформации и отжига при $T = 430\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 ч. Наведение ЭПФ по схеме $T_{\text{комн}} \rightarrow 0\text{ }^{\circ}\text{C}$; а) $\varepsilon_t = 5.0\%$; б) $\varepsilon_t = 6.8\%$; в) $\varepsilon_t = 10\%$

Результаты предварительных экспериментов были применены при наведении ЭПФ в готовых датчиках. Разработанные изделия успешно прошли приемочные технические испытания и переданы заказчику.

Заключение по Главе 4

Конструкции медицинского назначения нового поколения для сердечно-сосудистой, эндоскопической и абдоминальной хирургии, разработанные с использованием результатов исследований, обладают уникальными характеристиками, позволяющими реализовать принципиально новые технологии хирургических вмешательств, обеспечивающих недостижимый ранее социальный эффект при лечении населения. Устройства не имеют аналогов и опережают мировой уровень. Внедрение новых разработок будет способствовать снижению смертности, процента инвалидизации населения и принесет весомый социальный эффект. Оригинальность и уровень разработок подтверждены патентами РФ, международными патентами и дипломами международных салонов инноваций и инвестиций (см. Приложения 4А, 4Б).

Перечень устройств, при разработке которых были применены результаты настоящей работы, не ограничивается содержанием Главы 4; этот перечень можно продолжить:

- кишечный стент для установки эндоскопическим доступом [198],
- динамическая пломба для лечения высокой осложненной близорукости [199];
- универсальный способ внутривидеопротокового разрушения камней, разблокирования ущемленной в желчных протоках конкремента корзины Dormia и корзина литотриптора и устройство для его осуществления [200];
- способ клипирования сосудов, мягкоэластичных трубчатых структур, фиксирования тканей и устройство "Клэст" для его осуществления (варианты) [178];
- протез для эндопротезирования сосудов и полых органов и устройство для его имплантации (варианты) [201];
- сверхупругие нитиноловые противоэмболические интравенозные фильтры "Песочные часы" [202]; «Фонарик» и «Паук» [203]; «Калейдоскоп» [204];
- устройство для наложения подвешной холецистостомы [205];
- трахеобронхиальный эндопротез [206].

Опыт применения полученных результатов при разработке конкретных устройств медицинского и технического назначения показал, что для обеспечения функциональности устройств на практике достаточная величина обратимой деформации не превышает 10% в массивных конструкциях. Высокий уровень характеристик формовосстановления, который может быть реализован с учетом новых возможностей управления функциональными

свойствами по результатам настоящего исследования, обеспечивает ресурс надежности функциональных конструкций.

ГЛАВА 5. АНАЛИЗ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ И РАЗРАБОТКА РЕКОМЕНДАЦИЙ ДЛЯ ЕЕ ОБЕСПЕЧЕНИЯ

5.1. Анализ факторов, обеспечивающих воспроизводимость эффектов памяти формы

В настоящее время сплавы с памятью формы на основе никелида титана занимают прочные позиции по применению в медицине и технике. Однако их интенсивное использование сдерживается по ряду причин, обусловленных сложностью обеспечения воспроизводимости характеристик, отвечающих за работоспособность изделий при их серийном выпуске. Поэтому проблема оптимизации технологии производства имплантатов и термочувствительных элементов для обеспечения требуемого уровня характеристик готовых изделий и прецизионного управления ими остаётся актуальной.

Закономерности, полученные в результате исследований, проведенных в рамках настоящей работы, открывают новые возможности управления функциональными свойствами сплавов Ti–Ni для достижения уровня формовосстановления, превышающий ранее достигнутый в 2–2.5 раза. Их использование позволяет осуществлять прецизионное управление комплексом функциональных характеристик в широком диапазоне. Однако для обеспечения воспроизводимости полученных результатов необходимо проанализировать влияние разных факторов на характеристики формовосстановления и провести некоторые дополнительные исследования.

Из факторов, способных влиять на воспроизводимость функциональных характеристик сплавов с ЭПФ, к наиболее значимым можно отнести следующие:

1. Использование разных плавок.
2. Структурное состояние сплава.
3. Температурно-деформационные условия наведения ЭПФ.
4. Схема напряженно-деформированного состояния при наведении ЭПФ.
5. Масштабный фактор и геометрия образца.
6. Наличие оксидного слоя.
7. Используемые формулы при расчете характеристик формовосстановления.

Анализ результатов исследований, полученных в настоящей работе, а также ряд опубликованных данных позволяет выявить особенности и характер влияния перечисленных факторов на воспроизводимость характеристик формовосстановления никелида титана.

5.1.1. Использование разных плавок

Известно, что сплавам на основе никелида титана свойственна резкая концентрационная зависимость характеристических температур мартенситных превращений. Так, изменение содержания никеля на 0.1% в заэквиатомных по содержанию никеля сплавах влечет за собой смещение характеристических температур начала мартенситных превращений на 10–20°C [207]. Это создает проблему получения требуемого интервала только за счет «попадания в состав». Тем более, что температурный интервал изменяется при многократной реализации ЭПФ и ОЭПФ, а также при термомеханической обработке. Старение позволяет целенаправленно и прецизионно регулировать функциональные характеристики.

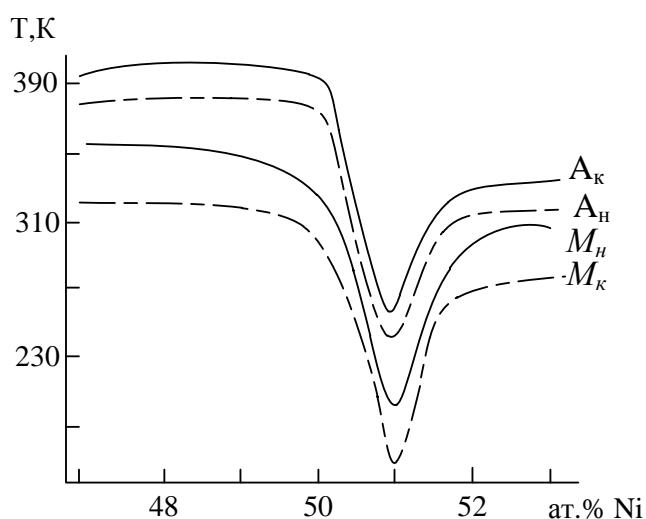


Рисунок 5.1 – Влияние химического состава никелида титана на характеристические температуры мартенситных превращений: адаптировано из [207]

Основную роль в формировании комплекса функциональных свойств в результате старения играют следующие факторы: концентрационные изменения в твердом растворе, изменения в дефектной структуре, возникновение ориентированных полей внутренних напряжений в связи с выделением частиц, когерентных с матрицей, и их релаксация в связи с нарушением когерентности при росте частиц.

Старение никелида титана эффективно влияет на характеристические температуры мартенситных превращений, при этом может изменить их последовательность при охлаждении и нагреве, как было показано, в частности, в разделе 1.3.

Общей закономерностью является снижение температур начала и окончания мартенситных превращений как при нагреве, так и при охлаждении на стадии предвыделения (250–300°C), а затем их повышение на стадии выделения до значений,

превышающих соответствующие закаленному состоянию, и опять понижение после отжига выше 600°C с возвращением к исходному уровню.

Начальное снижение температурного интервала мартенситных превращений объясняют накоплением искажений в структуре твердого раствора на зонной стадии и релаксацией закалочных напряжений. При повышении температуры термообработки до 350–500°C происходит обеднение твердого раствора никелем [22], что влечет за собой повышение характеристических температур мартенситных превращений. Понижение температур мартенситных превращений при достижении закалочных температур (600–900°C) происходит вследствие увеличения равновесной концентрации твердого раствора.

Протяженность температурного интервала легкой деформации при наведении ЭПФ коррелирует с точками M_n – M_k и увеличивается в результате старения с 5–10°C до 30–40°C [82, 208].

Знание изложенных закономерностей, а также использование результатов, описанных в главах 1 и 2, может быть использовано для «попадания» в требуемый диапазон функциональных характеристик при использовании плавок с отличающимся составом. Следует заметить, что публикации, посвященные изучению данной проблеме, отсутствуют. В каждом конкретном случае при получении новой плавки проводят calorиметрические исследования и тестирование материала на восстановление формы в требуемом температурном интервале.

В настоящей работе были использованы сплавы никелида титана от разных производителей с разной предысторией получения образцов. Основные исследования, выполненные в настоящей работе, проводили на проволоке сплава Ti–50.7 ат. %Ni, выплавленного в вакуумно-индукционной печи УППФ-3М; в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ». При исследовании влияния структурного состояния на функциональные свойства в разделе 1.2.3 была использована проволока того же сплава, выплавленного в вакуумной дуговой гарнисажной печи ОАО ВИС. Технология получения проволоки подробно описана в разделе 1.2.3. Диаметр проволоки в обоих случаях составлял 0.25–0.32 мм.

В таблице 5.1 приведены характеристические температуры мартенситных превращений, в состоянии поставки в соответствии сертификатом производителя на материал. Температуры превращений сплава, выплавленного в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ» определяли методом ДСК после закалки с температуры 700°C. Температуры превращений сплава, выплавленного в ОАО ВИС, определены методом прогиба под малыми нагрузками после закалки от 900°C. При этом данные по

химическому составу в сертификате ОАО ВИЛС отсутствовали; химический состав второго сплава приведен в таблице 1.6 раздела 1.2.

Таблица 5.1 – Критические температуры мартенситных превращений сплава Ti–50.7 ат. %Ni от разных производителей в состоянии поставки

№	Поставщик	Характеристические температуры мартенситных превращений, °С				
		M _н	M _к	A _н	A _к	T _R
1	ООО ПЦ МАТЭК-СПФ	–26	–34	–11	–1	не определяли
2	ОАО ВИЛС	–8	–24	0	9	–2

Примечания к таблице 5.1:

M_н, M_к – температуры начала и окончания мартенситного превращения при охлаждении; A_н, A_к – начала и окончания обратного мартенситного превращения при нагреве; T_R – начала образования промежуточной R–фазы из B2–аустенита.

Сравнительные результаты исследований характеристических температур мартенситных превращений и основные функциональные свойства, полученные на сплавах разных производителей ООО «Промышленного центра МАТЭК-СПФ» (1) ОАО ВИЛС (2) и приведены в таблице 5.2. Для сравнительного анализа выбраны одинаковые режимы термообработки: 600°C, 1 ч и 430°C, 10 ч; отжиг по этим режимам проводили после холодной деформации $\epsilon = 0.6$.

Обращает на себя внимание различие в положении пиковых температур мартенситных превращений, которое максимально после рекристаллизационного отжига при 600°C (см. табл. 5.2).

В работе [209] при расчете характеристик формовосстановления использовали формулу 5.1; в настоящей работе – формулу 5.2 (см. далее в разделе 5.1.7.). Поэтому для обоснованного сопоставления характеристик формовосстановления, приведенных в цитируемых публикациях, их значения были пересчитаны по формуле 5.2. Следует заметить, что приведенные значения наводимой деформации ϵ_t в экспериментах, проводимых в достаточно продолжительном временном интервале, несколько отличаются вследствие различных диаметров используемых оправок для наведения ЭПФ и проволоки (вследствие разной степени ее утонения при травлении).

Таблица 5.2 – Характеристические пиковые температуры мартенситных превращений и основные функциональные свойства сплава Ti–50.7 ат. %Ni от разных производителей

Режим т/о	Поставщик сплава	Источник данных	Марка калориметр	Пиковые температуры мартенситных превращений, °C				Основные функциональные свойства, %			
				Охлаждение		Нагрев					
				T _{B2→R}	T _{R→B19'}	T _{R→B2}	T _{B19'→B2}	ε _t	ε _{el}	ε _r	ε _{TW}
								Наведение по схеме через R→B19'			
600°C, 1 ч	1	разделы 1.3; 2.3	Mettler Toledo	−33	−37	−	−9	15.7	0.1	15.5	2.2
	2	разделы 1.2; 2.2	Perkin Elmer	−18	−25	−	3	15.3	0.1	15.0	1.0
								Наведение по схеме через B2→R→B19'			
430°C, 10 ч	1	раздел 1.2	Mettler Toledo	38	−	42	43	16.2	3.5	11.7	2.2
	2	[209]	Perkin Elmer	35	−	−	38	17	3.2	12.6	1.3

Примечания к таблице 5.2:

в графе «Поставщик» номера соответствуют таблице 5.1:

ϵ_t – наводимая деформация, %;

ϵ_{el} – упругая отдача, %;

ϵ_r – обратимая деформация, %;

ϵ_{TW} – величина ОЭПФ, %;

схема наведения через R→B19' соответствует схеме 8 на рисунке 2.4 (раздел 2.1)

схема наведения через B2→R→B19' соответствует схеме 7 (там же)

На рисунке 5.2 приведены зависимости функциональных свойств от величины наводимой деформации после рекристаллизационного отжига при температуре 600°C, 1 ч; этот режим обработки был выбран по результатам исследований влияния структурного состояния на характеристики формовосстановления сплава 1 в разделе 1.2.3, как обеспечивающий максимальную обратимую деформацию и полную обратимую деформацию. Сравнение представленных зависимостей показывает, что при наводимой деформации $\epsilon_t = 16\%$ все основные функциональные характеристики практически совпадают. При увеличении наводимой деформации до 19% обратимая деформация ϵ_r практически не изменяется, оставаясь на уровне 15–15.5%. При этом в сплаве ОАО ВИЛС наблюдается рост остаточной деформации ϵ_f и, как следствие, стабилизация значений полной обратимой деформации на уровне 15%. Величина ОЭПФ ϵ_{TW} снижается с 2% до 1% в исследуемом интервале.

В сплаве «ПЦ МАТЭК-СПФ» возрастает вклад упругой отдачи в формовосстановление, в результате чего полная обратимая деформация ε_r^{tot} увеличивается до 18%. Величина ОЭПФ ε_{TW} увеличивается с 0.2% до 4%.

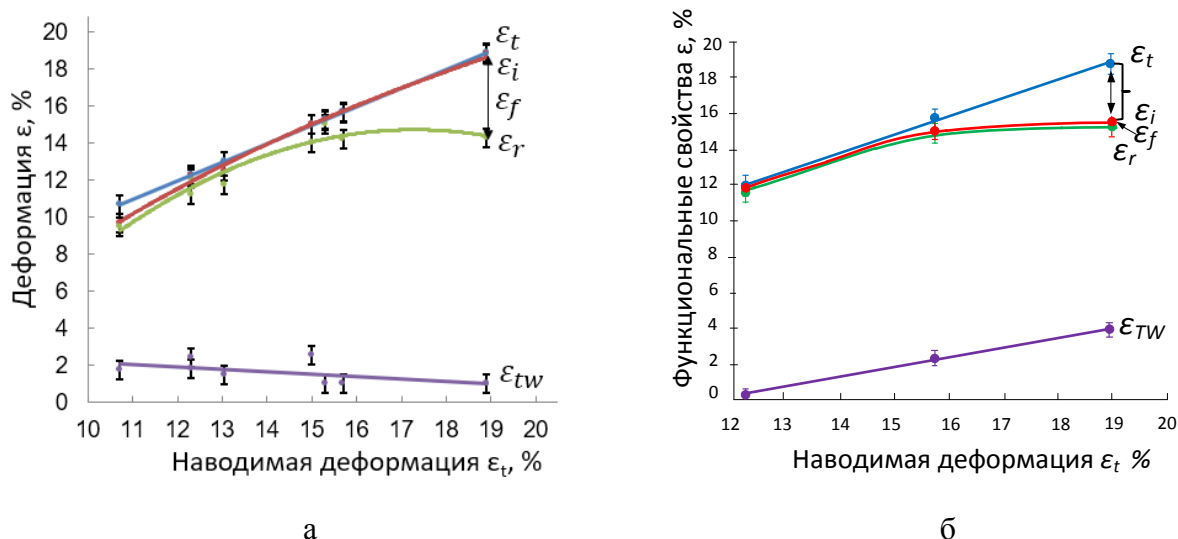


Рисунок 5.2 – Сравнение функционального поведения сплава Ti–50.7 ат. %Ni от разных производителей, подвергнутого холодному волочению с на копленной деформацией $\varepsilon = 0.6$ и рекристаллизационному отжигу при 600°C, 1 ч: а) ОАО ВИЛС; б) «Промышленный центр МАТЭК-СПФ»

В работе [210] исследовали влияние примесей на свойства сверхупругой проволоки из сплава на основе никелида титана на сопротивление разрушению при циклических испытаниях. Анализ химического состава показал, что проволока компании «Memгу» (США) отличается от проволоки, произведенной в «ПЦ МАТЭКС» (России) компанией «Grikin» (Китай) отсутствием алюминия, содержание которого в проволоке двух других производителей составляло в среднем 0.36% вес. Циклические испытания, проведенные при комнатной температуре, на проволоке диаметром 0,9÷1,5 мм, предварительно подвергнутой термообработке по одному режиму (авторы его не сообщают) показали, что практически все образцы из проволоки «Memogu» выдержали не менее 10000 циклов, в то время как образцы «ПЦ МАТЭКС» стояли в интервале 1500÷2500 циклов.

Использование плавок от разных производителей с разной технологией их выплавки и дальнейшего передела может оказывать влияние на воспроизводимость механических и функциональных характеристик. Обеспечение и возможность их воспроизводимости зависит от поставленной задачи в каждом конкретном случае. Для исключения или подтверждения этого влияния следует проводить предварительное тестирование материала на соответствие установленным требованиям.

5.1.2. Структурное состояние сплава

Все функциональные свойства СПФ являются структурно-чувствительными. Возможность их регулирования при варьировании структурного состояния является установленным фактом и глубоко изучена [11–21]. В Главе 2 было показано, что закономерности, полученные в результате проведенных исследований в рамках настоящей работы, открывают новые возможности управления функциональными свойствами сплавов Ti–Ni. При учете исходного фазового состояния при наведении ЭПФ можно реализовать их уровень, превышающий ранее достигнутый, в 2–2.5 раза и осуществлять прецизионное управление комплексом функциональных характеристик в широком диапазоне. Поэтому для обеспечения их воспроизводимости необходимо учитывать структурное состояние – размеры зерна, субзерна и параметры частиц фазы Ti_3Ni_4 , выделяющейся при старении.

5.1.3. Температурно-деформационные условия наведения

В работах, посвященных исследованию влияния деформационных параметров на функциональные свойства СПФ, упускается из виду важность исходного фазового состояния и возможность реализации разных механизмов (последовательностей) превращений при наведении ЭПФ и ОЭПФ. Традиционно наведение ЭПФ и ОЭПФ осуществляют при комнатной температуре [40, 50, 51, 54, 57, 59] либо в жидком азоте игнорируя к фазовое состояние сплава, которое определяется его химическим составом сплава и структурой (микроструктурой); при этом можно констатировать, что реализуемые предельные величины обратимой деформации ЭПФ и ОЭПФ не превышают 7.5 и 4% соответственно. На основании результатов исследований, направленных на изучение влияния исходного фазового состояния при наведении ЭПФ на реализацию характеристик формовосстановления установлено, что учет данного фактора является дополнительным мощным инструментом регулирования функциональных свойств и значительно расширяет диапазон их варьирования (см. раздел 2.1). При этом решающую роль играет диапазон значений наводимой деформации, в котором реализуется резкий рост характеристик формовосстановления, различный для никелида титана разного состава.

Варьирование наводимой деформации позволяет прецизионно регулировать температуру формовосстановления и прочие характеристики (см. Главу 2). Так, например, если в рекристаллизованном состоянии (600°C , 1 ч) температура окончания

мартенситного превращения A_k при нагреве, определенная методом ДСК составляет минус 5°C (см. табл. 1.14, раздел 1.3), то при деформировании в диапазоне 11–20% температуру формовосстановления можно повысить до $50\text{--}60^\circ\text{C}$ (см. раздел 2.3). Эту возможность следует также учитывать как дополнительный инструмент регулирования функциональных характеристик, в частности, при «непопадании» сплава в состав.

В работе [211] изучали влияние отклонения температуры разгрузки, а также времени выдержки перед разгрузением при использовании схемы наведения ЭПФ через $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ -превращение (схема 7 на рис. 2.4, раздел 2.1) в сплаве Ti-50.7\%Ni . Установлено, что эти факторы оказывают выраженное влияние на обратимое формоизменение, причем характер этого влияния зависит от структурного состояния (рис. 5.3).

Максимальные характеристики формовосстановления реализуется только при температуре выдержки и разгрузки -196°C , как для рекристаллизованного состояния с последующим старением при 430°C , 10 ч, так и для смешанной наноструктуры независимо от времени выдержки под нагрузкой. Повышение температуры разгрузки сопровождается резким снижением обратимой деформации, которое может быть обусловлено недостаточной стабилизацией мартенсита напряжений при охлаждении, образовавшегося в ходе нагружения. Влияние времени выдержки под нагрузкой на величину обратимой деформации связано с релаксацией напряжений образовавшегося мартенсита. Величина ОЭПФ в меньшей степени реагирует на изменение температуры разгрузки и времени выдержки под нагрузкой.

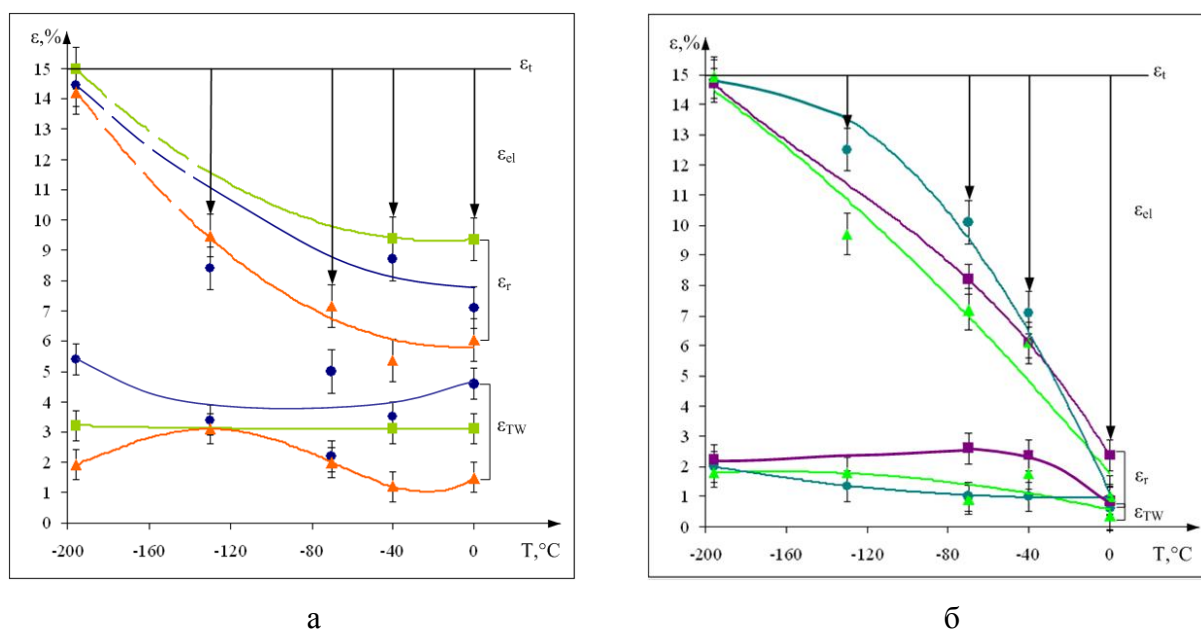


Рисунок 5.3 – Зависимость параметров ЭПФ и ОЭПФ сплава Ti-50.7\%Ni от температуры выдержки и разгрузки, после холодного волочения $\epsilon = 0.6$; время выдержки под нагрузкой ●—30 секунд, ■—60 секунд, ▲—3 минуты [211]:
а) 700°C , 20 мин + старение при 430°C , 10 ч; б) последеформационный отжиг 430°C 10 ч

Изложенные доводы позволяют заключить, что для получения воспроизводимых характеристик формовосстановления следует строго придерживаться рекомендуемых схем наведения ЭПФ; при этом непременно учитывать влияние величины наводимой деформации, температуры разгрузки и времени выдержки под нагрузкой.

5.1.4. Схема напряженно-деформированного состояния при наведении ЭПФ

Во Введении были приведены ссылки на публикации, посвященные исследованию функциональных свойств при наведении ЭПФ с использованием широкого спектра схем напряженно-деформированного состояния.

Для проведения исследований в рамках настоящей работы использовали схему изгиба; она обладает большей мягкостью по сравнению с растяжением; при изгибе упрочнение и накопление остаточной деформации идет медленнее, чем при растяжении [212]. Автор подчеркивает, что испытания на изгиб применяют, в частности, при исследовании механических свойств интерметаллидов.

В изгибаемом образце создается неоднородное напряженное состояние, зависящее от геометрии образца и способа нагружения. При изгибе моментом M (рис. 5.4) часть слоев заготовки получает удлинение в тангенциальном направлении, а другая часть – сжатие (зона растяжения и зона сжатия). Учитывая допустимость использования гипотезы плоских сечений, можно полагать, что нейтральная поверхность напряжений, разделяющая зоны растяжения и сжатия не претерпевает деформации (рис. 5.4 а) [213]. При наличии растягивающих продольных сил, действующих на изгибаемую заготовку, необходимо, чтобы к внутренней поверхности заготовки были приложены сжимающие напряжения σ_n (рис. 5.4 б). При такой схеме напряженно-деформированного состояния нейтральная поверхность напряжений все более смещается к внутренней поверхности заготовки (рис. 5.4 б).

Авторы [213] подчеркивают, что при относительно малых радиусах кривизны, радиус нейтральной поверхности напряжений зависит не только от величины продольных сил, но и относительного радиуса кривизны внутренней поверхности r_B/S (см. рис. 5.4).

В опубликованных источниках содержится ограниченное количество данных по влиянию схемы деформирования, используемой при наведении ЭПФ на реализацию характеристик формовосстановления.

В работе [214] показано, что нейтральная плоскость может выходить за пределы заготовки, смещаясь к центру окружности (рис. 5.5).

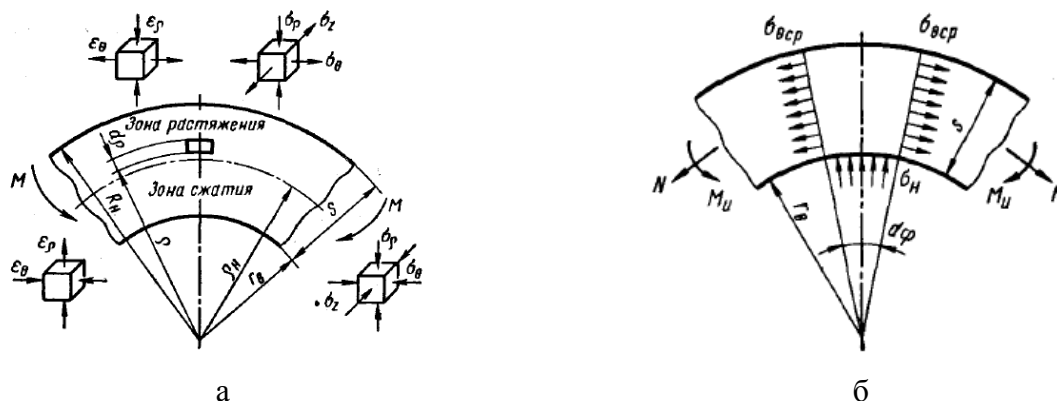


Рисунок 5.4 – Схема напряженно-деформированного состояния при изгибе [213]: а) чистый прямой изгиб; б) изгиб на оправке

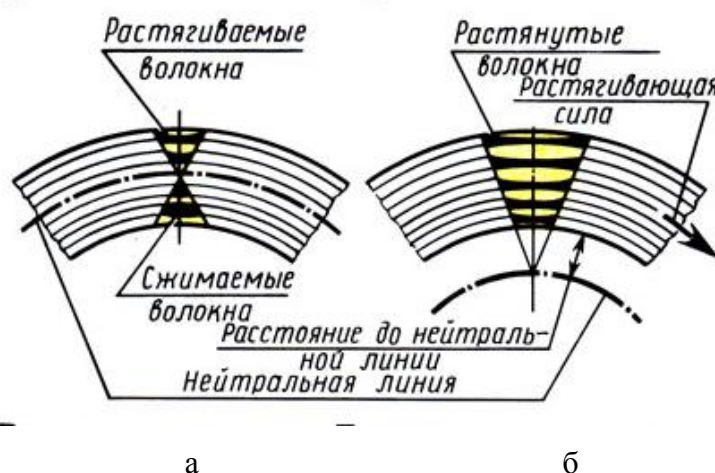


Рисунок 5.5 – Напряжения в заготовке при простом изгибе (а) и при изгибе с растяжением (б) [214]

В работе В.И. Зельдовича с соавторами [47] проводили сравнительные исследования параметров ЭПФ и ОЭПФ в сплаве Ti–50.5% Ni после деформации растяжением и прокаткой на образцах, подвергнутых закалке с 800°C и имеющих рекристаллизованную структуру B2–аустенита. Деформацию растяжением и прокаткой осуществляли при комнатной температуре (в состоянии B2+B19') с различными скоростями деформации. Величина остаточной пластической деформации ϵ_f после разгрузки образца изменялась от 0.7 до 16 % (при $\epsilon_t > 16$ % образец разрушился). Упругой отдачи при разгрузке не наблюдали.

После деформации прокаткой величина обратимой деформации и степень восстановления формы в 2 раза меньше, а величина ОЭПФ в 3 раза меньше, чем после растяжения на ту же степень. Повышение степени деформации при растяжении с 7% до

16% сопровождается трехкратным увеличением значения ОЭПФ, достигая 1.6%; при прокатке оно остается на уровне 0.6% [47].

После деформации прокаткой ϵ_{TW} примерно 3 раза меньше, чем после растяжения на ту же степень. Повышение степени деформации прокаткой от 7% до 16 % не приводит к увеличению значения ϵ_{TW} . На основании полученных результатов авторы заключают, что вид деформации играет определяющую роль в формировании ЭПФ и ОЭПФ. При деформации прокаткой характер напряженного состояния существенно отличается от деформации растяжением: главными напряжениями являются сжимающие, действующие перпендикулярно плоскости прокатки. Это отличие приводит к различию процессов формирования структуры и текстуры В19'-фазы как на стадии отбора ориентировок при мартенситном превращении В2→В19', так и на стадии деформации мартенситной структуры. Очевидно, что деформация растяжением приводит к таким изменениям структуры и текстуры, которые более благоприятны, чем прокатка, для реализации ЭПФ и ОЭПФ при последующих испытаниях по схеме сжатие – растяжение (рис. 5.6).

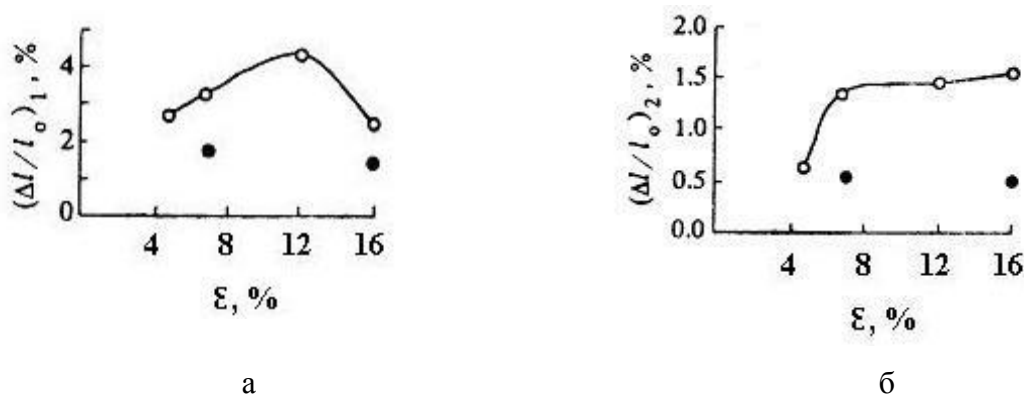


Рисунок 5.6 – Зависимость величины деформации при ЭПФ (а), ОЭПФ (б) от степени деформации растяжением (○) и прокаткой (●) [47]

Сравнительные исследования механических и функциональных характеристик при деформации растяжением и сжатием проводили в работах [215–219]

В работе [215] при исследовании характеристик формовосстановления трубок диаметром 5.1 мм и толщиной стенок 0.63 мм из никелида титана (состав сплава не указан) при растяжении и сжатии было установлено, что ресурс обратимой деформации, реализуемый при сжатии, примерно в 2 раза меньше, чем при растяжении (рис. 5.7).

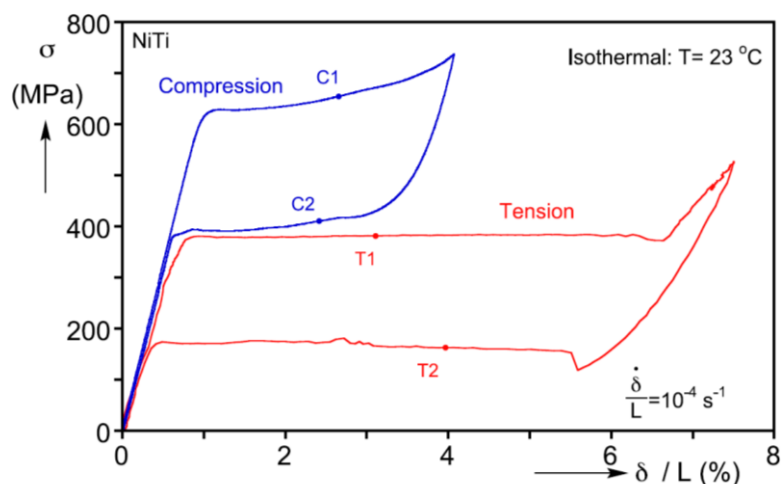


Рисунок 5.7 – Диаграммы деформации при растяжении и сжатии в режиме нагрузки–разгрузки (изотермическая деформация при температуре 23°C): верхняя кривая – сжатие; нижняя кривая – растяжение [215]

Результаты сравнительных исследований механических и функциональных характеристик при деформировании по схемам растяжения, сжатия и изгиба трубок при разных температурах опубликованы в работе [217]. Исследовали напряженно-деформированное состояние с применением оптического метода DIC (Digital Image Correlation). Показано, что диаграмма деформации при изгибе в режиме нагрузки–разгрузки является производной от диаграмм деформации при растяжении и сжатии.

Условия проведения эксперимента по изгибу, используемые в настоящей работе, с использованием схемы наведения через $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ (см. рис. 2.4 схема 7 в разделе 2.1) были воспроизведены при растяжении на испытательной машине, разработанной к.ф.-.м.н. А.В. Коротицким в сотрудничестве с аспирантом В. Демерсом (представленной на рисунке 5.8 (машина базируется в Высшей технологической школе, ВТШ, г. Монреаль, Канада). Наведение деформации ϵ_t осуществляли при температуре $T = A_k + (3 \div 5)$, в области существования B2–фазы и выдерживали в течение 30 сек (рис. 5.9 А–В). Затем образец охлаждали до температуры -196°C (В–С), в заневоленном состоянии, выдерживали при этой температуре в течение 30 сек и разгружали до 100 МПа, фиксируя при этом реализацию упругой отдачи ϵ_{el} . При нагреве до $37 \div 50^\circ\text{C}$ (D–E), поддерживая напряжение на том же уровне (100 МПа), измеряли остаточную деформацию ϵ_f (на рис. 5.9 обозначена как ϵ_d) и вычисляли обратимую деформацию ϵ_r . Далее образец охлаждали (E–F) до -196°C и измеряли обратимую деформацию ОЭПФ ϵ_{TW} .

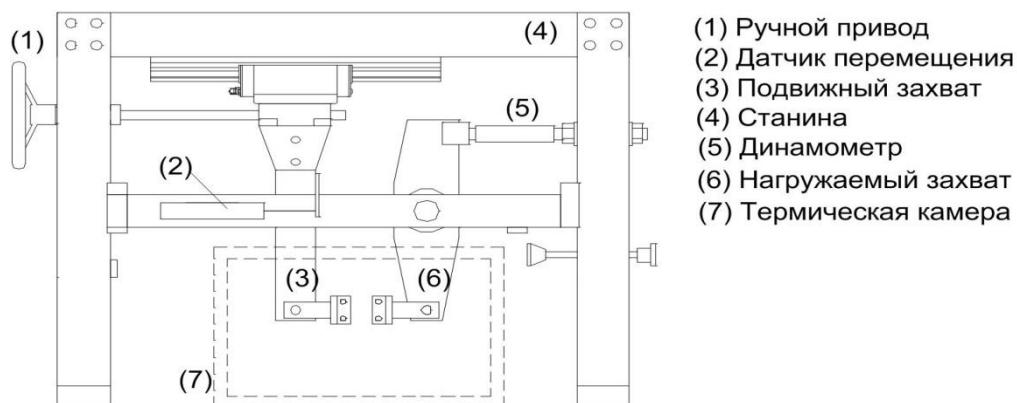


Рисунок 5.8 – Лабораторная машина для испытаний на растяжение

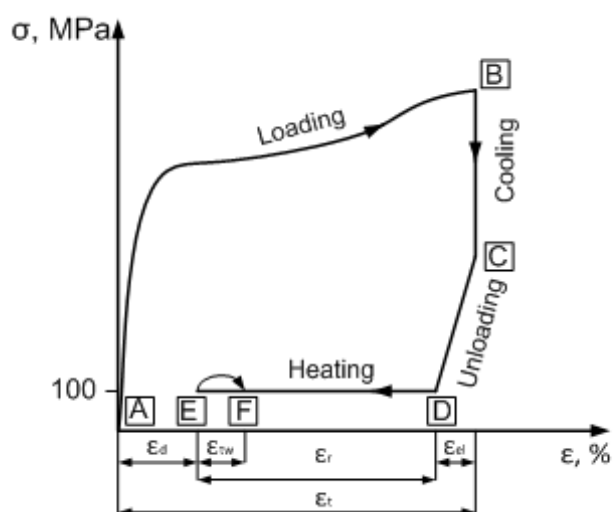


Рисунок 5.9 – Схема проведения испытаний на растяжение: АВ – нагружение; ВС – охлаждение под нагрузкой до -196°C ; CD – разгрузка до напряжения 100 МПа; DE – нагрев под нагрузкой 100 МПа; EF – охлаждение до -196°C под нагрузкой 100 МПа

Кривые формоизменения, полученные при растяжении в условиях наводимой деформации 15% и 18%, показывают, что величина обратимой деформации ϵ_r не превышает 7.3–8% (рис. 5.10, табл. 5.3). При этом величина остаточной деформации ϵ_f составляет 6% и 8.7% соответственно. Полученные результаты подтверждают данные [212], в соответствии с которыми в условиях деформации растяжением упрочнение и накопление остаточной деформации происходит быстрее, чем при изгибе.

В работе [220] исследовали функциональные свойства сплава Ti–50.2 ат.% Ni, имеющего рекристаллизованную структуру с размером зерна в диапазоне 20–500 нм при растяжении. Испытания проводили с использованием стандартных массивных образцов (с головкой) в неизотермических условиях: нагрев до 130°C – деформирование под нагрузкой 100–600 МПа – охлаждение под нагрузкой до минус 50°C – нагрев.

Максимальная величина обратимой деформации 15% была реализована в сплаве с размером зерна 130 нм при напряжении 400 МПа и выше. Измельчение размера зерна до 8 нм приводит к снижению величины обратимой деформации до 12.5%.

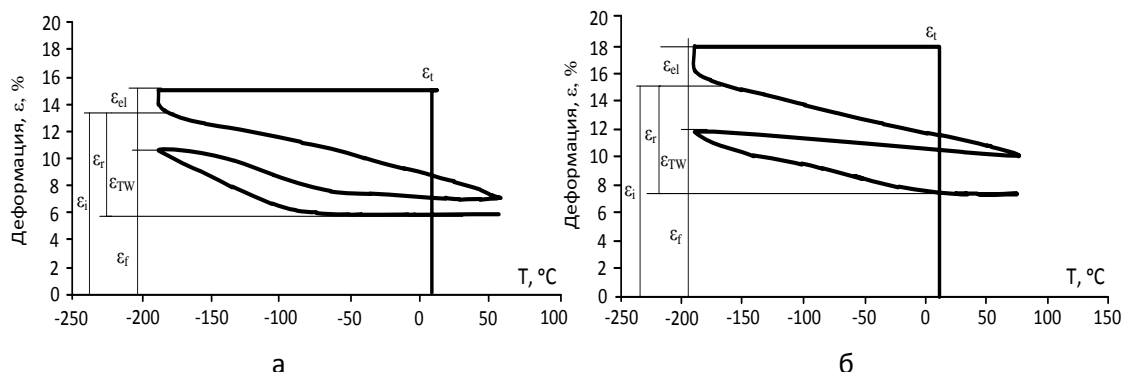


Рисунок 5.10 – Кривые формоизменения сплава Ti–50,7 ат.% Ni, подвергнутого рекристаллизационному отжигу при 600°C, 1 ч после холодной деформации ($\epsilon=0.6$), полученные при растяжении: а) наводимая деформация 15%; б) наводимая деформация 18%

Таблица 5.3 – Параметры ЭПФ и ОЭПФ при наведении растяжением после рекристаллизационного отжига 600°C, 1 ч

Наводимая деформация, %	Определяемые параметры формовосстановления, %			
	ϵ_{el}	ϵ_r	ϵ_{tw}	ϵ_f
15	1	8	4.3	6
18	2	7.3	3.6	8.7

Аномально высокие значения обратимой и полной обратимой деформации при деформации кручением были воспроизведены в работах [221, 222] при исследовании бинарных сплавов никелида титана с содержанием никеля 50.2% и 50.9% соответственно. В работе [221] исследования проводили на прутках сечением 1 мм с субмикрокристаллической структурой, в работе [222] – на проволочных образцах диаметром 1.15 мм, имеющих микрокристаллическую структуру с размером зерна менее 2 мкм. В работе [222] аномально высокие значения обратимой деформации были воспроизведены при испытаниях по схеме изгиба.

Таким образом, анализ влияния схемы напряженно-деформированного состояния на воспроизводимость функциональных характеристик позволяет заключить, что вид деформации, используемой при наведении эффектов памяти формы, оказывает выраженное влияние на формирование ЭПФ и ОЭПФ и на воспроизводимость

функциональных характеристик никелида титана. При воспроизведении идентичных температурно-деформационных условий при растяжении проволоки результаты, полученные в условиях изгиба, невоспроизводимы. Использование массивных образцов, изготовленных по требованиям ГОСТ 13813–68 [87], при испытаниях на растяжение обеспечивает воспроизводимость результатов. Проведение испытаний по схеме деформации кручением в соответствии с ГОСТ обеспечивает воспроизводимость результатов.

5.1.5. Масштабный фактор и геометрия образца

Размеры нагружаемого объекта влияют на механические свойства материала [88]. Зависимость сопротивления деформированию и разрушению конструкционных материалов в одинаковых условиях нагружения от размеров испытываемого объекта при сохранении их геометрического подобия называют масштабным эффектом или масштабным фактором.

По характеру проявления масштабного эффекта все материалы условно делятся на две группы. К первой группе относятся хрупкие и квазихрупкие материалы, ко второй – материалы со значительными остаточными пластическими деформациями.

Влияние размеров образца на его прочность более ярко выражено у материалов первой группы; их разрушение обычно происходит путем хрупкого отрыва и, как правило, сопровождается значительным рассеиванием значений прочности.

К пластичным материалам относится большинство широко применяемых конструкционных материалов (стали, алюминиевые, титановые, медные и другие сплавы). Вопрос о влиянии масштабного фактора на их сопротивление деформированию и разрушению даже в экспериментальном плане изучен недостаточно.

При испытании многих сталей и сплавов на растяжение показано, что с увеличением характерных размеров образцов предел пропорциональности и условный предел текучести практически не изменяются, но имеет место снижение предела прочности, истинного сопротивления разрушению и относительного сужения. Несмотря на то, что к настоящему времени накопилось достаточно много информации о материалах и их свойствах, до сих пор нет единого мнения о тех или иных предпосылках, на основе которых можно было бы описать или хотя бы качественно объяснить особенности влияния размеров детали на прочность и деформационные свойства. Очевидно, это влияние следует связывать не только с физической природой материала, но и с особенностями механического нагружения объекта.

Изменение характеристик механических свойств материалов в зависимости от размеров образцов связывают с технологическими, механическими, энергетическими и статистическими факторами, совместное действие которых чрезвычайно усложняет картину.

Анализ публикаций, посвященных исследованию влияния деформационных параметров на функциональные свойства СПФ, свидетельствует о неоднозначности, а иногда и противоречивости результатов, полученных разными группами исследователей. Причины этой неоднозначности результатов заключаются, в частности, в использовании разных объектов исследований (проволоки, прутка, трубки, ленты, пружины). Публикаций, посвященных исследованию влияния масштабного фактора на функциональные свойства сплавов с памятью формы обнаружить не удалось.

При деформировании по схеме изгиба в образце создается неоднородное напряженное состояние, зависящее от геометрии образца и способа нагружения [213]. При чистом изгибе узких образцов с прямоугольным сечением напряженное состояние в каждой точке можно считать линейным. В широких образцах (с отношением ширины к высоте сечения более трех) при деформации изгибом создается двухосное напряженное состояние из-за затруднения поперечной деформации. Нижняя часть образца оказывается растянутой, верхняя – сжатой. К тому же напряжения, связанные с величиной изгибающего момента, различны по длине и сечению образца. Максимальные напряжения возникают вблизи поверхности. Все это затрудняет оценку средних истинных напряжений и деформаций, строго характеризующих механические свойства при изгибе.

В настоящей работе аномально высокие значения обратимой и полной обратимой деформации были получены на тонких проволочных образцах диаметром 0.25–0.32 мм (проведение исследований на более тонких образцах было неосуществимо из-за ограничений используемой методики эксперимента). Естественно возникает вопрос: насколько воспроизводим полученный результат на проволоке большего диаметра ?

В соответствии с данными [209] увеличение диаметра образца с 0.3 мм до 0.45 мм при наведении ЭПФ по схеме $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ приводит к деградации отдельных функциональных характеристик сплава Ti–50.7 ат.% Ni, причем степень деградации в материале с разной структурой различна [10] (см. табл. 5.4, рис. 5.11).

Так, снижение параметров ЭПФ и ОЭПФ в образцах со смешанной наноструктурой при увеличении диаметра образца с 0,3 до 0,45 мм выражена в меньшей степени (с 14,8 до 12,8 %), чем в рекристаллизованном состоянии (с 13,5 до 5,6%).

Результаты эксперимента позволяют заключить, что степень деградации

параметров ЭПФ и ОЭПФ при увеличении диаметра образца в 1.5 раза (с 0.3 до 0.45 мм) зависит от структурного состояния сплава и величины наводимой деформации ε_t . Так в рекристаллизованном состоянии аустенита при увеличении наводимой деформации ε_t с 15% до 19 % (рис. 5.11 а,б) наблюдается усиление деградации обратимой деформация ЭПФ ε_r при одновременном росте параметров ε_{el} , ε_f , ε_{tw} .

При наводимой деформации $\varepsilon_t = 15\%$ в сплаве со смешанной наноструктурой деградация обратимой деформация ЭПФ ε_r выражена намного слабее (на 2 %), чем в рекристаллизованном состоянии (в 2.4 раза; см. рис. 5.11 в, г). При этом закономерность изменения ОЭПФ в различных структурных состояниях разная: в рекристаллизованной структуре увеличение диаметра проволоки приводит к росту величины ОЭПФ (с 1.54 до 3.4 %), а в смешанной структуре – к ее уменьшению (с 2 до 1.2 %). Критерий η в полигонизованном состоянии уменьшается с 17 до 9,4 %, а в рекристаллизованном увеличивается с 11.3 до 60 %. Степень восстановления формы R в полигонизованном состоянии не изменяется и остается на уровне $\sim 99\%$, а в рекристаллизованном уменьшается с 94 до 50 %.

Таблица 5.4 – Влияние размерного фактора на параметры ЭПФ и ОЭПФ сплава Ti–50,7 ат.% Ni: в числителе – значения, полученные на проволоке диаметром 0.3 мм; в знаменателе – полученные на проволоке диаметром 0.45 мм

$\varepsilon^*_t, \%$	ε_{el}	ε_i	ε_r	ε_{tw}	ε_f	η	R
Рекристаллизованная структура с размером зерна 3–5 мкм (НТМО $\varepsilon = 0.6 + \text{ПДО } 600^\circ\text{C}, 1 \text{ ч}$)							
12.2/11.3	1.5/1.3	10.7/10.0	10.5/5.9	1.8/2.3	0.2/4.1	16.9/39.6	98/59
15.0/15.0	0.7/3.7	14.3/11.3	13.5/5.6	1.5/3.4	0.8/5.6	11.4/60.0	94/50
17.9/18.8	0.2/3.7	17.7/15.0	16.6/8.6	2.7/3.6	1.0/6.4	16.3/41.7	94/57
Смешанная нанозеренная структура с размером структурных элементов 90 нм (НТМО $\varepsilon = 0.6 + \text{ПДО } 430^\circ\text{C}, 10 \text{ ч}$)							
15.0/15.0	0.2/2.1	14.8/12.9	14.8/12.8	2/1.2	0.2/0.1	16.9/9.4	98.7/99

Примечания к таблице 5.4:

* разные значения наводимой деформации ε_t получены из-за разной степени утонения проволоки при травлении;

НТМО – низкотемпературная термомеханическая обработка

$$\eta = \varepsilon_{tw} / \varepsilon_r \times 100$$

$$R = \varepsilon_r / \varepsilon_i \times 100$$

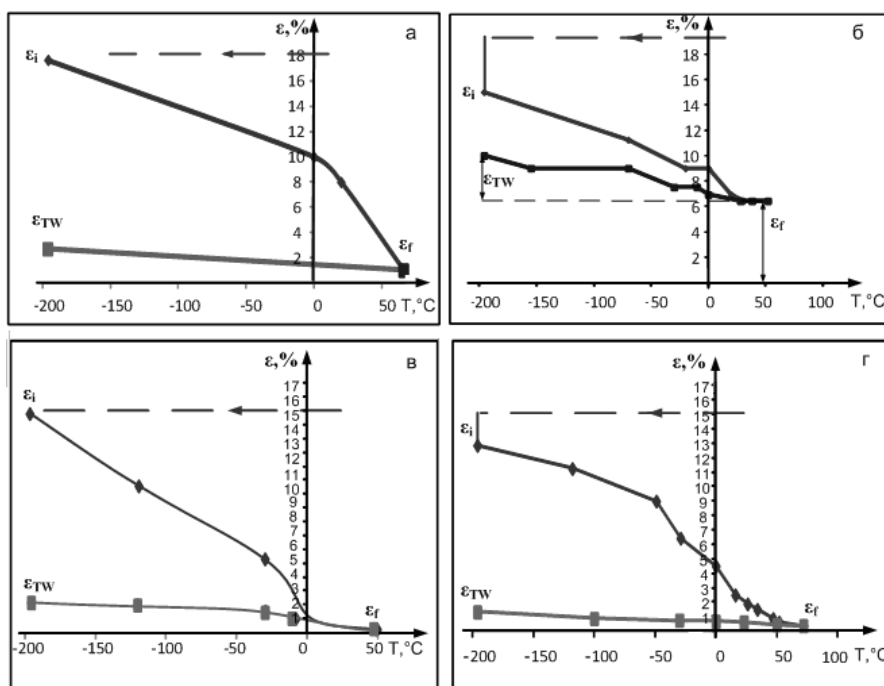


Рисунок 5.11 – Кривые формоизменения сплава Ti–50,7 ат.% Ni после НТМО и ПДО: а, б) НТМО + ПДО 600⁰C, 1 ч; $\epsilon_i = 18$ (19) %; в, г) НТМО + ПДО 430⁰C, 10 ч; $\epsilon_i = 15$ %; а, в) проволока диаметром 0,3 мм; б, г) проволока диаметром 0,45 мм

Наблюдаемые закономерности могут быть объяснены с привлечением данных [213], приведенных в разделе 5.1.3. При использовании тонкой проволоки 0.25–0.3 мм деформирование на оправке происходит в отсутствии растягивающих напряжений. При увеличении диаметра проволоки при деформировании на оправке возникают неконтролируемые усилия растяжения, которые тем больше, чем больше диаметр проволоки.

Для того, чтобы избежать неконтролируемого растяжения была предложена и опробована новая конструкция устройства для наведения ЭПФ изгибом (см. рис. 5.12)

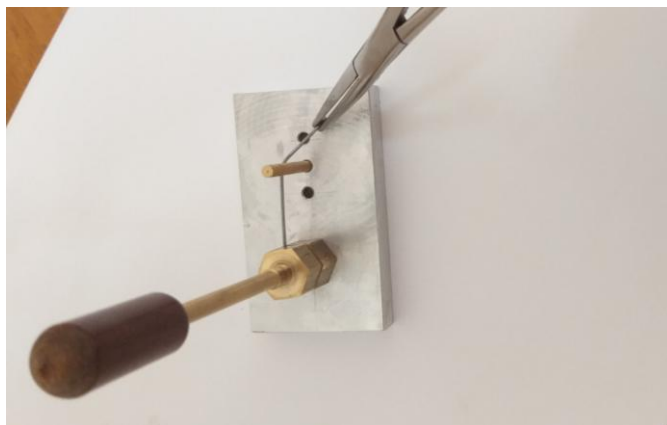


Рисунок 5.12 – Устройство для наведения ЭПФ в отсутствии растягивающих напряжений

Наведение ЭПФ осуществляли на образцах проволоки сплава Ti–50.8 ат.%Ni (ЗАО МАТЭК–СПФ) диаметром 0.2–0.9 мм при использовании схемы 8 (R→B19'). На рисунке 5.13 представлены фотографии образцов разного диаметра при температуре 90°C после наведения ЭПФ по схеме R→B19' при наводимой деформации 12.7% (рис. 5.13 а) и 16% (рис. 5.13 б).

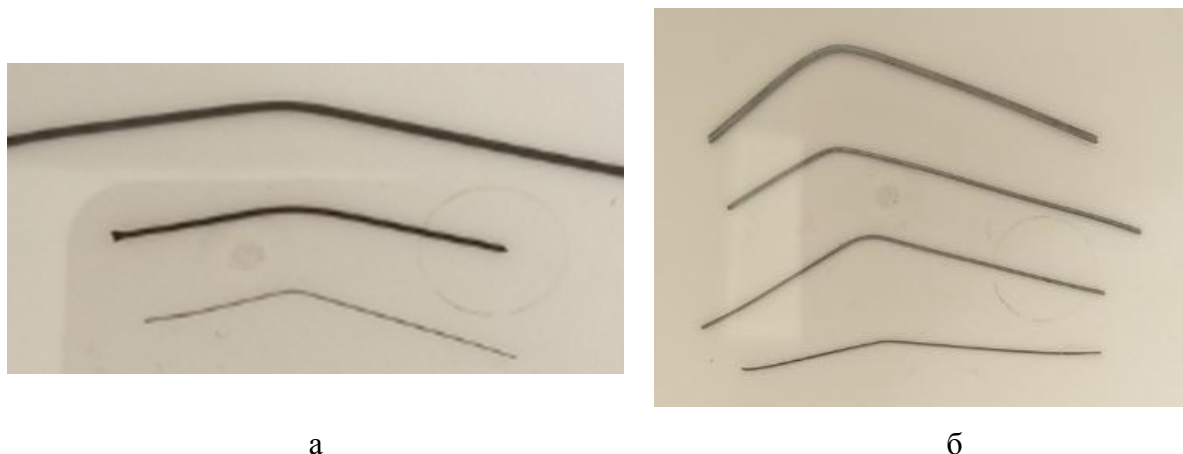


Рисунок 5.13 – Образцы сплава Ti–50.8 ат.%Ni после наведения ЭПФ при наводимой деформации при температуре 90°C после реализации ЭПФ: а) 12.7% (диаметр проволоки 0.9 мм, 0.6 мм и 0.2 мм) и б) 16.0 % (диаметр проволоки 0.9 мм, 0.6 мм 0.45 и 0.3 мм)

Расчеты показывают, что воспроизводимость функциональных характеристик зависит от величины наводимой деформации. При наводимой деформации $\varepsilon_t = 12.7\%$ реализуемая величина полной обратимой деформации ε_r^{tot} на всех образцах составляет 11–11.4 %, остаточная деформация $\varepsilon_f = 1.3–1.7$ %, т.е. увеличение диаметра проволоки с 0.2 мм до 0.9 мм не влияет на данные характеристики (см. рис. 5.14 а).

При наводимой деформации $\varepsilon_t = 16\%$ отмечается деградация величины ε_r^{tot} с 14.4% в образце диаметром 0.3 мм до 10.7% в образце диаметром 0.9 мм. Соответственно величина остаточной деформации увеличивается с 1.6% до 5.3% (см. рис. 5.14 а).

Полученные результаты позволяют заключить, что влияние геометрии образца на функциональные характеристики становится выраженной при значениях наводимой деформации более 12%. Причины влияния размерного фактора и зависимости от структуры нуждаются в дальнейшем изучении.

В этой связи целесообразно проведение систематических исследований, направленных на изучение воспроизводимости функциональных свойств и механических характеристик в зависимости размера и формы образцов в никелиде титана с разным структурным состоянием.

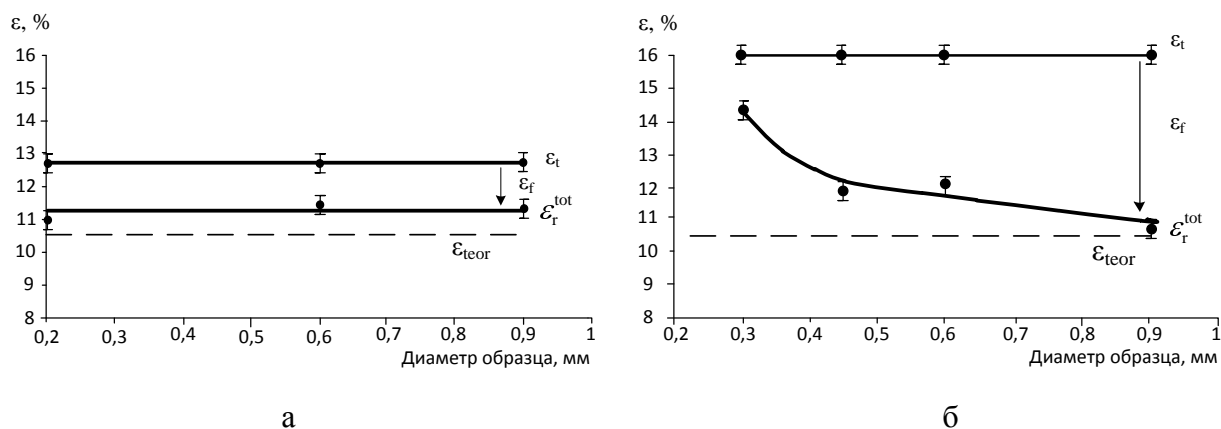


Рисунок 5.14 – Изменение величины полной обратимой деформации $\varepsilon_r^{\text{tot}}$ сплава Ti–50.8 ат.% Ni (после холодного волочения $\varepsilon = 0.6$ и рекристаллизационного отжига 600°C , 1 ч) зависимости от диаметра проволоки: а) $\varepsilon_t = 12.7\%$; б) $\varepsilon_t = 16\%$

5.1.6. Наличие оксидного слоя

Изделия технического и медицинского назначения из сплавов Ti–Ni с памятью формы во многих случаях работают на изгиб. Воспроизводимость функциональных свойств, в особенности в тонких образцах сплавов Ti–Ni, зависит от состояния поверхности, в частности, наличия или отсутствия окисной пленки, образующейся в процессе последеформационного отжига.

В главе 3 настоящей работы приведены результаты исследований по влиянию оксидного слоя, образующегося на поверхности никелида титана в условиях изотермического и неизотермического отжига.

Установлено, что присутствие оксидного слоя оказывает влияние не только на характеристические температуры мартенситных превращений, но и на характеристики формовосстановления; степень влияния оксидного слоя на характеристики формовосстановления зависит от его толщины, структуры, размера образца и термомеханических условий деформирования. Руководствуясь полученными данными, необходимо учитывать их для обеспечения воспроизводимости функциональных характеристик:

- при малых деформациях $\sim 0.7\%$ влияние оксидного слоя на температуру окончания восстановления формы выражено, независимо от температуры его формирования;

- при деформации 8% и более оксидный слой толщиной менее 10 мкм , сформировавшийся при отжиге в диапазоне температур $350\text{--}450^\circ\text{C}$, практически не влияет на температуру окончания формовосстановления и величину обратимой деформации;

поэтому при проведении экспериментальных исследований, а также при производстве устройств технического назначения необходимость его удаления отсутствует;

– массивный слой толщиной 10–15 мкм и более, формирующийся в диапазоне температур отжига 500–700°C, оказывает выраженное влияние на характеристики формовосстановления, поэтому для обеспечения воспроизводимости результатов его необходимо удалять.

5.1.7. Используемые формулы при расчете характеристик формовосстановления

В разных публикациях приводятся различные формулы для определения характеристик формовосстановления при испытаниях. В работах [16, 208, 223–227 и др.] использовали формулу

$$\varepsilon = d/D \quad 5.1$$

где d – диаметр проволоки, мм

D – диаметр оправки, используемой при деформировании при наведении ЭПФ.

Эта формула является достаточно распространенной, однако первоисточник, в котором приводится ее вывод, и ссылки на него, а следовательно, и принятые при этом допущения, обнаружить не удалось.

Другая формула, используемая в настоящей работе, вывод которой приводится в [228], учитывает положение нейтральной плоскости, представляется более корректной и позволяет определять деформацию, которую испытывает наружный слой образца:

$$\varepsilon = d/d+D \quad 5.2$$

Получаемые при этом значения характеристик формовосстановления с использованием формулы 5.2, оказываются заниженными по сравнению с результатами, получаемыми при использовании формулы 5.1, причем тем в большей степени, чем более массивный образец (по диаметру или толщине) подвергают деформированию. При этом, чем больше диаметр оправки D (т.е. чем меньше наводимая деформация), тем вклад диаметра образца в рассчитываемое значение деформации становится меньше. При использовании в настоящей работе диапазона значений наводимой деформации 11–21% (при использовании оправок диаметром 1.2–3.0 мм) и диаметра проволоки 0.25–0.32 мм вклад диаметра образца оказывается достаточно весомым по сравнению с формулой 5.1, а значения характеристик формовосстановления несколько заниженными.

Формулу 5.2 использовали в работах [43, 44, 229] для расчета величины наводимой деформации. В этих же работах величину обратимой деформации ε_r и ОЭПФ оценивали

по углу отклонения образца при нагреве–охлаждении (в индексах даны обозначения, используемые в настоящей работе):

$$\varepsilon_f = [(180^\circ - \theta_f)/180] \times \varepsilon_t \quad 5.3$$

$$\varepsilon_{TW} = [(\theta_f - \theta_{TW})/180] \times \varepsilon_t \quad 5.4$$

где θ_f (на рис. 5.15 – θ_h) и θ_{TW} – угловая позиция образца после нагрева (остаточная деформация) и после охлаждения при реализации ОЭПФ.

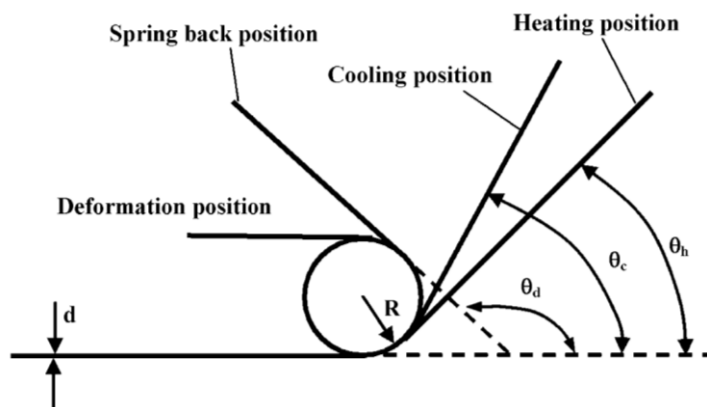


Рисунок 5.15 – Схема угловых позиций образца при измерении функциональных характеристик [229]

Если расчет функциональных характеристик по угловой позиции прямого образца представляется корректным (см. рис. 5.15), то такой подход при оценке свойств изогнутого образца должен вносить значительную погрешность (см. рис. 5.16), поскольку кривизна образца, продеформированного по всей длине, изменяется при нагреве–охлаждении, что влияет на положение его конца, по которому измеряется угол.

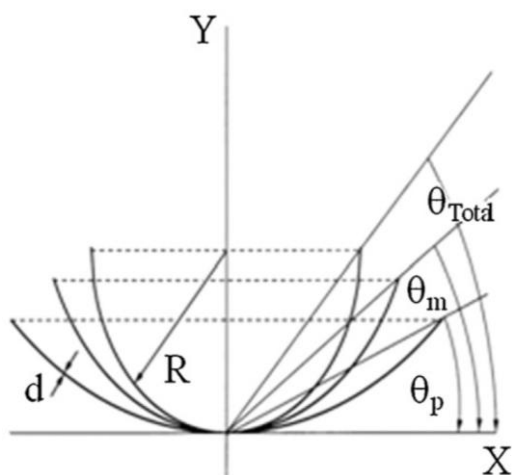


Рисунок 5.16 – Схема измерения функциональных свойств изогнутого образца по угловой позиции его конца [43]

В работе [230] для расчета деформации при растяжении пружины из сплава Ti–50.6%Ni авторы использовали формулу 5.1, используемую для расчета деформации монолитного образца (прутка, проволоки и т.п.). Величину ОЭПФ (ε_{TW}) определяли по формуле:

$$\{(L_M - L_A)/L_M\} 100 \%, \quad (5.5)$$

где L_M и L_A – длина пружины в мартенситном и аустенитном состоянии соответственно;

Ее величина составила 27 %. Поскольку примененная формула характеризует свойства монолитного материала, она не отражает свойства собственно пружины как конструкции и дает сильно завышенные результаты.

Для расчета удлинения и сжатия пружины как конструкции существует другая формула [1]:

$$\varepsilon = \Delta h d / 2\pi D, \quad (5.6)$$

где Δh – изменение расстояния между витками при деформации, мм;

d – диаметр проволоки, мм;

D – диаметр пружины, мм.

При пересчете по формуле 5.6, применяемой для расчета деформации пружин, величина ОЭПФ составит всего 0.55%. Работу [60], в которой для расчета функциональных свойств пружины при деформации сжатием, также применяли формулу 5.1, также можно привести в качестве примера некорректного подхода.

Приведенные примеры использования формул при расчете характеристик формовосстановления позволяют заключить, что для получения корректных и сопоставимых результатов исследований выбор формул должен быть строго обоснован с учетом предпосылок, учтенных при их выводе и используемом объекте исследования.

Данные, приведенные в настоящем разделе, позволяют заключить, что для обеспечения воспроизводимости функциональных характеристик сплавов с памятью формы, все факторы, рассмотренные в настоящем разделе, должны быть учтены.

5.2. Рекомендации для прецизионного управления функциональными свойствами никелида титана

Применительно к сплавам на основе никелида титана основными видами термообработки является термомеханическая обработка, а также закалка после гомогенизационного отжига с последующим отжигом, включая старение [14]. В

настоящей работе было показано, что знание закономерностей структурообразования, в том числе с применением продолжительного старения, а также наведение ЭПФ в диапазоне значений 10–20% с учетом исходного фазового состояния в процессе отжига, позволяет прецизионно регулировать характеристики формовосстановления никелида титана.

В таблице 5.5 представлена совокупность параметров, обеспечивающих достижение наилучшего комплекса функциональных свойств никелида титана разного состава, соответствующих разным структурным состояниям,

Таблица 5.5 – Функциональные свойства Ti–50,7 ат.%Ni в различных структурных состояниях при наведении ЭПФ по схеме R→B19'

Режим т/о после деформации (ε = 0,6)	Структура аустенита	Размер структурных элементов, мкм	Функциональные свойства ε, %							
			ε _t	ε _l	ε _{el}	ε _r	ε _r ^{tot}	ε _f	ε _{TW}	A _к , °C
Сплав Ti–50.7 ат.%Ni										
430°C, 10 ч	Смешанная наноструктура	~ 0.1	15-16	14-15	0.7- 0,8	14-15	15-16	0.6- 0,7	1.7- 1,9	40
600 °C, 1 ч	Рекристал.	3–5	18-19	15-16	3.0- 3.5	14-15	18-19	0,2	2-2.5	60
800 °C, 1 ч +430°C, 10ч	Рекристал. +Ti ₃ Ni ₄	13–15	16-16.5	16-16.5	0	12- 12.5	12- 12.5	4,0	2.5- 3.0	90
Сплав Ti–50.2 ат.%Ni										
430–550°C, 1 ч	Рекристал.	≤ 6	18–20	17–18	1–3	16–17	17– 19	0.5–2	2–4	40– 62
Сплав Ti–50.0 ат.%Ni										
350–450°C, 1 ч	Смешанная наноструктура– рекристал.	≤ 3	15–15.5	7–10	5–8	8-9	13– 15	0.1–2	0.2–1	200

Следует заметить, что максимальный размер зерна в рамках настоящей работы и рекомендаций ограничен 13–15 мкм. Результаты проведенных исследований показывают, что для достижения высокого уровня функциональных свойств не следует стремиться к

получению структуры с более крупным зерном из-за резкого их падения в рекристаллизованном состоянии и неэффективности последующего старения.

На основании анализа полученных результатов составлен алгоритм, использование которого позволит осуществлять выбор оптимальной технологии деформационно-термической обработки для реализации требуемого комплекса функциональных свойств (рис. 5.17).

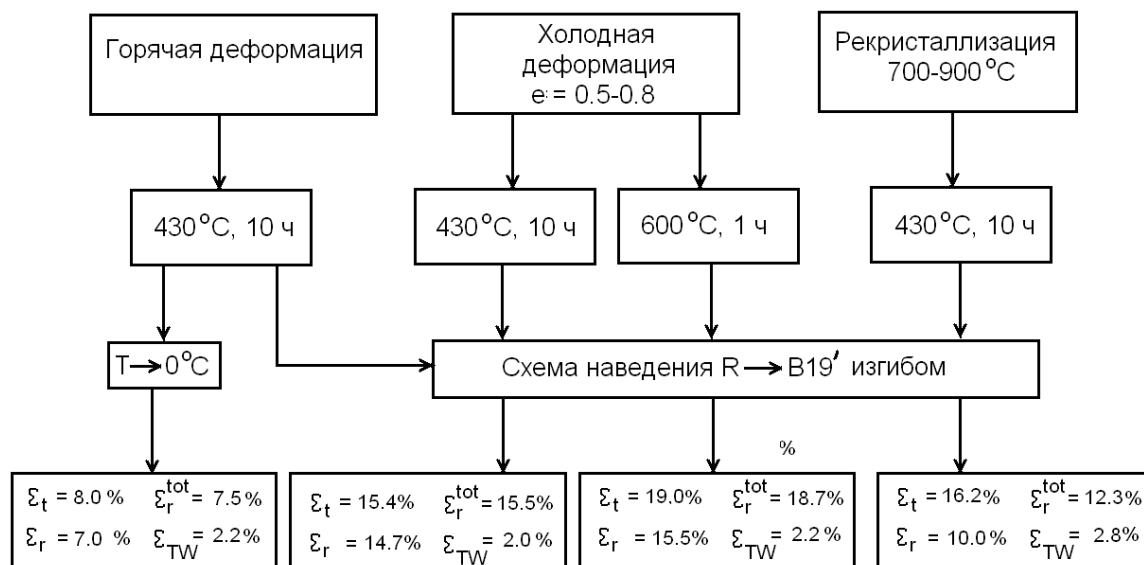


Рисунок 5.17 – Алгоритм для достижения требуемого уровня функциональных характеристик в сплаве Ti–50,7 ат.%Ni

Результаты, полученные в настоящей работе, опыт их использования при разработке устройств медицинского и технического назначения, а также проведенный анализ влияния различных факторов на характеристики формовосстановления позволяют сформулировать рекомендации для прецизионного управления функциональными свойствами никелида титана:

1. Необходимо учитывать структурное состояние сплава (в частности, размер структурных элементов), исходное фазовое состояние и температурно-деформационные условия наведения ЭПФ: данные факторы оказывают выраженное влияние на характеристики формовосстановления. Для определения температуры деформирования при наведении ЭПФ следует использовать данные калориметрических исследований. При этом решающую роль играет диапазон значений наводимой деформации, в котором реализуется резкий рост характеристик формовосстановления, различный для никелида титана разного состава. При отклонении состава сплава от ожидаемого варьирование величины наводимой деформации в диапазоне 5–20% позволяет варьировать

характеристики формовосстановления в широких пределах, а также реализовать требуемые.

2. Для достижения высокого уровня функциональных свойств следует стремиться к получению смешанной наноструктуры, либо мелкозернистой рекристаллизованной структуры со средним размером структурных элементов в диапазоне 0.07–8 мкм.

3. Для наиболее эффективного регулирования температуры формовосстановления стареющих сплавов с содержанием никеля более 50.5% следует придерживаться температуры отжига $430 \pm 10^\circ\text{C}$ с выдержкой 1 – 10 ч. Для нестареющих и слабостареющих сплавов для этой цели целесообразно использовать отжиг в интервале температур 350–600°C.

4. При проведении исследований, а также при проектировании различного рода устройств следует учитывать влияние геометрии объекта на воспроизводимость функциональных характеристик. При использовании проволоки диаметром 0.25–0.32 мм функциональные свойства воспроизводимы независимо от величины наводимой деформации. При увеличении диаметра образца до 0.9 мм функциональные свойства воспроизводимы при наводимой деформации до 12%; ее увеличение приводит к постепенной деградации функциональных характеристик, которую следует учитывать.

5. Для достижения максимального уровня характеристик формовосстановления следует учитывать совокупность следующих факторов, отраженных в таблице 5.5 и в алгоритме, приведенном на рисунке 5.17:

- диапазон размеров структурных элементов для каждого из исследуемых сплавов;
- температуру последеформационного отжига и продолжительность старения;
- использование схем наведения ЭПФ захватывающих $R \rightarrow B19'$ –превращение в процессе нагружения;
- величину наводимой деформации.

6. Варьировании величины наводимой деформации в пределах до 20% позволяет регулировать температуру окончания формовосстановления в диапазоне 37–100°C в стареющих сплавах и до 200°C в нестареющих. При этом следует учитывать уменьшение ресурса обратимой деформации, соответствующее увеличение остаточной деформации и снижение температуры окончания формовосстановления при увеличении наводимой деформации, которая определяется составом и структурой сплава. Для точного измерения температуры окончания формовосстановления целесообразно проводить постепенный нагрев с использованием видеосъемки, и по ее результатам фиксировать температуру, выше которой форма образца не изменяется.

7. При проектировании дизайна изделия следует учитывать остаточную деформацию (в рамках настоящей работы это было применено при разработке клипирующего устройства для создания гемостаза (см. раздел 4.1), а также при разработке датчиков повышения температуры газовой среды (см. раздел 4.5).

8. При выборе схемы напряженно-деформированного состояния и геометрии образцов следует учитывать требования ГОСТ 13813–68 [87].

9. При измерении функциональных характеристик следует учитывать влияние оксидного слоя на поверхности тонких (до 0.45 мм) образцов: при малых деформациях ~0.7% оно существенно, независимо от температуры его формирования. При наводимой деформации более 8% оксидный слой толщиной менее 10 мкм, сформировавшийся при отжиге в диапазоне температур 350–450°C, практически не влияет на температуру окончания формовосстановления. Присутствие массивного слоя толщиной 10–15 мкм и более, формирующегося в диапазоне температур отжига 500–700°C, приводит к снижению характеристик формовосстановления и должен быть удален.

Настоящие рекомендации могут быть использованы при проведении исследований, сплавов никелида титана с содержанием никеля от 50.0 ат.% до 51 ат.%, а также при разработке устройств широкого спектра назначения.

Заключение по главе 5

В Главе 5 на основании анализа опубликованных данных, а также результатов, полученных в рамках настоящего исследования, проанализированы факторы, оказывающие влияние на воспроизводимость характеристик формовосстановления: использование разных плавок; структурное состояние сплава; температурно-деформационные условия наведения ЭПФ; схема напряженно-деформированного состояния при наведении эффектов памяти формы; геометрия образца; наличие оксидного слоя; используемые формулы при расчете характеристик формовосстановления.

Изучено влияние геометрии образца в диапазоне значений диаметра проволоки 0.2 – 0.9 мм на функциональные характеристики при разных значениях полной наводимой деформации. Установлено, что влияние геометрии образца зависит от величины полной наводимой деформации: оно отсутствует при наводимой деформации 12% и выражено при наводимой деформации 16%.

Проанализированы и обоснованы условия проведения эксперимента при наведении ЭПФ по схеме изгиба, растяжения и кручения, обеспечивающие воспроизводимость функциональных свойств. Показано, что для получения воспроизводимых результатов необходимо строго придерживаться требований ГОСТ при выборе образцов для испытаний по соответствующей схеме напряженно-деформированного состояния.

Приведены примеры некорректного использования формул расчета характеристик формовосстановления, приводящих к несопоставимости результатов, полученных разными авторами.

Обосновано, что для получения воспроизводимых функциональных характеристик все перечисленные факторы должны быть учтены. Это представляется особенно важным в свете решения остающейся актуальной проблемы оптимизации технологии производства имплантатов и термочувствительных элементов для обеспечения требуемого уровня характеристик, отвечающих за работоспособность готовых изделий в условиях серийного производства.

Сформулированы рекомендации и составлен алгоритм, использование которых обеспечит получение воспроизводимых характеристик формовосстановления, а также позволит регулировать их в соответствии с поставленной задачей.

Результаты работы использованы в Промышленном центре «МАТЭК-СПФ» при совершенствовании технологического процесса получения проволоки никелида титана с повышенными функциональными характеристиками (см. Приложение 5А).

Проведенный анализ факторов, оказывающих влияние на воспроизводимость функциональных свойств, позволяет заключить следующее:

1. Использование плавок от разных производителей с разной технологией их выплавки и дальнейшего передела может оказывать влияние на воспроизводимость механических и функциональных характеристик. Обеспечение и возможность их воспроизводимости зависит от поставленной задачи в каждом конкретном случае. Для исключения или подтверждения этого влияния следует проводить предварительное тестирование материала на соответствие установленным требованиям.

2. Структурное состояние сплава (включая размер структурных элементов) и температурно-деформационные условия наведения ЭПФ оказывают выраженное влияние на характеристики формовосстановления. Для получения воспроизводимых характеристик формовосстановления следует строго придерживаться рекомендуемого структурного состояния и схем наведения ЭПФ; при этом непременно учитывать влияние величины полной наводимой деформации, температуры разгрузки и времени выдержки под нагрузкой.

3. Учет исходного фазового состояния при наведении ЭПФ является дополнительным мощным инструментом регулирования функциональных свойств и значительно расширяет диапазон их варьирования. При этом следует учитывать влияние величины наводимой деформации, температуры разгрузки и времени выдержки под нагрузкой.

4. Схема напряженно-деформированного состояния, используемая при наведении эффектов памяти формы, оказывает выраженное влияние на воспроизводимость функциональных характеристик никелида титана. При изгибе с неконтролируемым натяжением образца отмечается деградация функциональных характеристик с увеличением диаметра проволоки образца. В отсутствии натяжения характеристики формовосстановления воспроизводимы в диапазоне диаметров проволоки 0.2–0.9 мм. При воспроизведении идентичных температурно-деформационных условий при растяжении проволоки результаты, полученные в условиях изгиба, невоспроизводимы. Использование массивных образцов, изготовленных по требованиям ГОСТ 13813–68 [87], при испытаниях на растяжение обеспечивает воспроизводимость результатов. Проведение испытаний по схеме деформации кручением обеспечивает воспроизводимость результатов.

5. Геометрия образца в исследуемом диапазоне диаметров проволоки 0.2–0.9 мм оказывает выраженное влияние на функциональные характеристики при значениях полной наводимой деформации более 12%. При наводимой деформации $\varepsilon_t = 16\%$

отмечается деградация величины полнорой обратимой деформации с 14.4% до 10.7% при увеличении диаметра образца от 0.3 мм до 0.9 мм. Причины влияния размерного фактора нуждаются в дальнейшем изучении.

6. Влияние оксидного слоя на поверхности тонких (до 0.45 мм) образцов на характеристики формовосстановления зависит от температурных условий его формирования и величины наводимой деформации: оно выражено при малых деформациях ~0.7% независимо от температуры его формирования. Оксидный слой толщиной менее 10 мкм, сформировавшийся при отжиге в диапазоне температур 350–450°C, практически не влияет на температуру окончания формовосстановления при деформации более 8%. Присутствие массивного слоя толщиной 10–15 мкм и более, формирующегося в диапазоне температур отжига 500–700°C, не обеспечивает воспроизводимости характеристик формовосстановления, поэтому для обеспечения воспроизводимости результатов его необходимо удалять.

7. Выбор формул для расчета характеристик формовосстановления должен быть строго обоснован с учетом предпосылок, учтенных при их выводе и используемом объекте исследования.

8. Сформулированные рекомендации для прецизионного управления функциональными свойствами следует учитывать при проведении исследований, а также при решении прикладных задач для получения воспроизводимых характеристик.

9. Результаты работы использованы в Промышленном центре «МАТЭК-СПФ» при совершенствовании технологического процесса получения проволоки никелида титана с повышенными функциональными характеристиками.

ВЫВОДЫ

В результате систематического совокупного комплексного исследования влияния исходной зеренной структуры, полученной путем применения широкого спектра схем деформации и режимов последеформационного отжига, на микроструктуру выделений фазы Ti_3Ni_4 , формирующейся в процессе старения, стадийность мартенситных превращений, и функциональные свойства никелида титана, при использовании оригинальных схем наведения ЭПФ получены результаты, позволяющие сформулировать следующие выводы:

1. Исходная зеренная структура В2-аустенита сплава $Ti-50.7$ ат. %Ni, сформированная в результате варьирования температурно-деформационных режимов обработки давлением и последеформационного отжига, оказывает выраженное влияние на формирование микроструктуры фазы Ti_3Ni_4 , выделяющейся при старении:

- исходная гетерогенность структуры, сформированной в процессе горячей деформации усиливается в результате старения;

- после старения сплава, подвергнутого холодной деформации, присутствие фазы Ti_3Ni_4 обнаруживается только электронографически и рентгенографически (вследствие ее дисперсности), причем рентгенографически она обнаружена впервые;

- увеличение размера рекристаллизованного зерна сопровождается увеличением диаметра частиц фазы Ti_3Ni_4 во всех зонах зерна в разных пропорциях, их форма изменяется, от эллиптической к линзовидной; эти закономерности объяснены экспериментально на основе различия в распределении Ni и Ti в структуре с разным размером зерна;

Определены оптимальные режимы отжига, обеспечивающие наибольшую интенсивность и глубину протекания процессов старения.

2. Определены условия изменения стадийности мартенситных превращений, связанные с эволюцией размера структурных элементов и морфологии, характера распределения и размера выделяющихся при старении частиц фазы Ti_3Ni_4 :

- в рекристаллизованной мелкозернистой структуре при охлаждении реализуются два последовательных накладывающихся мартенситных превращения $B2 \rightarrow R$ и $R \rightarrow B19'$, которые при увеличении размера зерна сливаются с переходом в конечном счете в $B2 \rightarrow B19'$ –превращение; при нагреве реализуется обратное мартенситное превращение $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$ в мелкозернистой структуре или $B19' \rightarrow B2$;

– при одинаковой температуре и времени старения в сплаве Ti–50.7 ат.%Ni с исходной дислокационной и частично аморфизированной структурой, сформировавшейся в результате холодной деформации ($\epsilon = 0.6$) наблюдается заметное запаздывание реализации мартенситного превращения $R \rightarrow B19'$ по сравнению со сплавом, имеющим исходную аморфно–нанокристаллическую структурой ($\epsilon = 1.55$). Причина этого заключается в торможении роста субзерен полигонизованной субструктуры из-за декорирования их выделениями фазы Ti_3Ni_4 ;

– в структуре с высокой степенью гетерогенности присутствуют все типы мартенситных превращений, присущих стареющим сплавам Ti–Ni. При охлаждении и нагреве они развиваются через промежуточную R–фазу. Прямое $B2 \rightarrow B19'$ –превращение реализуется в структуре с самым крупным зерном после старения при 430°C, 10 ч и связано с нарушением когерентной связи при образовании большого количества крупных частиц (~350 нм) и обеднением B2–аустенита никелем. Реализация той или иной схемы превращений при нагреве и величина наблюдаемого гистерезиса существенно зависят от размера зерна и развития процессов старения и могут изменяться в широких пределах;

– предложена схема, поясняющая привязку разных типов мартенситных превращений к определенным зонам зерна с учетом размера и распределения частиц фазы Ti_3Ni_4 .

3. Предложены и опробованы оригинальные температурно-деформационные схемы наведения эффектов памяти формы, охватывающие весь спектр исходных фазовых состояний и последовательности их переходов в никелиде титана. Одновременное варьирование исходного фазового и структурного состояний позволяет осуществлять прецизионное управление комплексом функциональных свойств в соответствии с поставленной задачей. Выявлена решающая роль пути мартенситного превращения через промежуточную R–фазу при наведении эффектов памяти формы в достижении максимального уровня функциональных характеристик никелида титана.

4. Влияние старения на эволюцию функциональных свойств сплава Ti–50.7 ат.% Ni неоднозначно и зависит от исходной структуры: оно слабо выражено в холоднодеформированном сплаве и ярко выражено в материале с исходной рекристаллизованной структурой и зависит от размера зерна B2–аустенита.

5. Впервые экспериментально выявлена совокупность условий, определяющих реализацию аномально высоких характеристик формовосстановления после деформации изгибом заэквиатомных по содержанию никеля сплавов: полной обратимой деформации ϵ_r^{tot} до 20%; обратимой деформации ϵ_r до 15–17%, обратимой деформации ϵ_{TW} до 4–5%,

превышающих кристаллографический ресурс обратимой деформации решетки в 1.3–1.6 раза и ранее достигнутый в 2–2.5 раза:

- использование схем наведения ЭПФ захватывающих превращения $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ и $R \rightarrow B19'$ в процессе нагружения;
- варьирование величины наводимой деформации в диапазоне 11–20%;
- диапазон размеров структурных элементов (зерен/субзерен) B2–аустенита и соответствующих режимов обработки для их получения сплава конкретного состава.

6. Систематически исследованы характеристики оксидного слоя, образующегося в процессе отжига в диапазоне температур 350–700°C на поверхности сплавов Ti–Ni. Методом энергодисперсионного анализа выявлены особенности распределения титана и никеля в оксидном слое. Установлены закономерности влияния оксидного слоя на характеристики формовосстановления в зависимости от его толщины, структуры, размера образца и термомеханических условий деформирования.

7. Результаты исследований были использованы для разработки и создания устройств медицинского назначения нового поколения для сердечно-сосудистой, эндоскопической и абдоминальной хирургии, с уникальными характеристиками, позволяющими реализовать принципиально новые технологии малоинвазивных хирургических вмешательств. Устройства не имеют аналогов и опережают мировой уровень. Внедрение новых разработок будет способствовать снижению смертности, процента инвалидизации населения и принесет весомый социальный эффект. Разработаны оригинальные датчики для организации дополнительной цепи аварийной защиты специального агрегата по заданию Министерства обороны РФ. Результаты работы использованы в Промышленном центре «МАТЭК-СПФ» при совершенствовании технологического процесса получения проволоки никелида титана с повышенными функциональными характеристиками.

8. Выявлены и проанализированы факторы, влияющие на воспроизводимость функциональных свойств исследованных сплавов с памятью формы Ti–Ni: использование разных плавок; структурное состояние сплава; температурно-деформационные условия наведения ЭПФ; схема напряженно-деформированного состояния при наведении эффектов памяти формы; геометрия образца; наличие оксидного слоя; используемые формулы при расчете характеристик формовосстановления.

9. Разработаны рекомендации и предложена схема, которая может быть использована в качестве руководства при выборе режимов деформационно-термической обработки, обеспечивающих получение требуемого структурного состояния и комплекса функциональных свойств в зависимости от поставленной цели.

10. Результаты диссертационной работы могут быть положены в основу нового научного направления «Управление функциональными свойствами СПФ путем комбинирования термомеханических воздействий при формировании структурно-фазового состояния и наведения эффектов памяти формы», а полученные результаты могут быть квалифицированы как научное достижение.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1А

Эволюция характеристических температур мартенситных превращений сплава Ti–50.7 ат.%Ni после горячей поперечно-винтовой прокатки и последующего старения в интервале температур 400–450°C (1–10 ч)

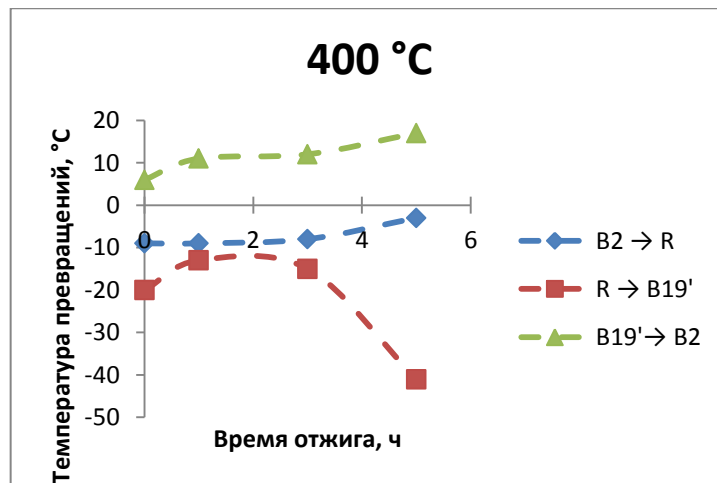


Рисунок 1 – Зависимость температур прямого и обратного мартенситного превращения от времени отжига при температуре 400 °C

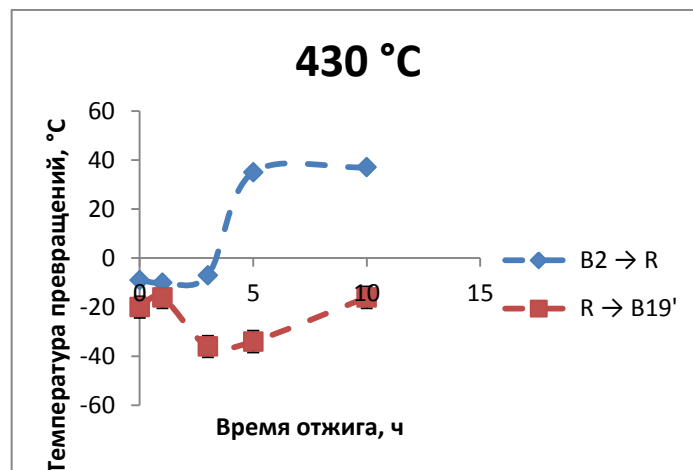


Рисунок 2 – Зависимость температур прямого мартенситного превращения от времени отжига при температуре 430 °C

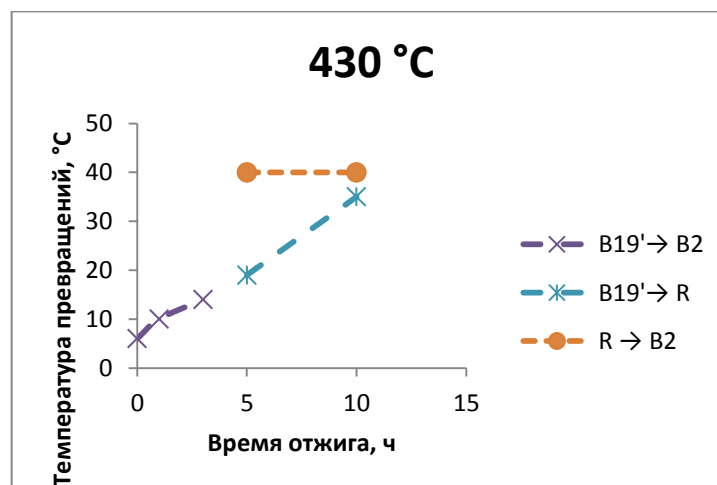


Рисунок 3 – Зависимость температур обратного мартенситного превращения от времени отжига при температуре 430 °C

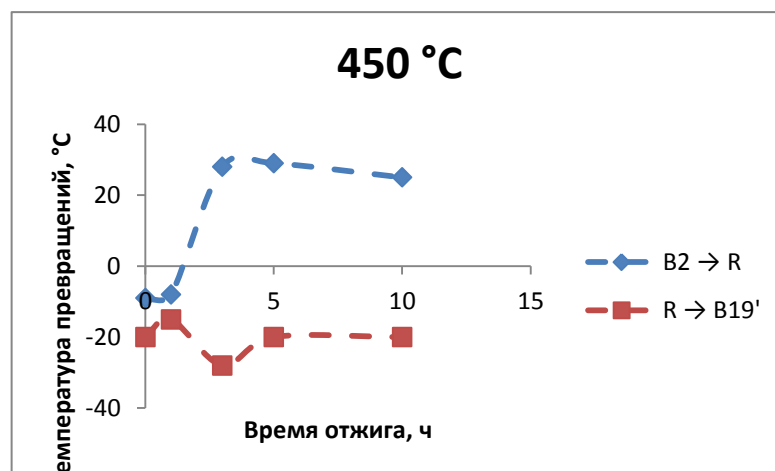


Рисунок 4 – Зависимость температур прямого мартенситного превращения от времени отжига при температуре 450°C

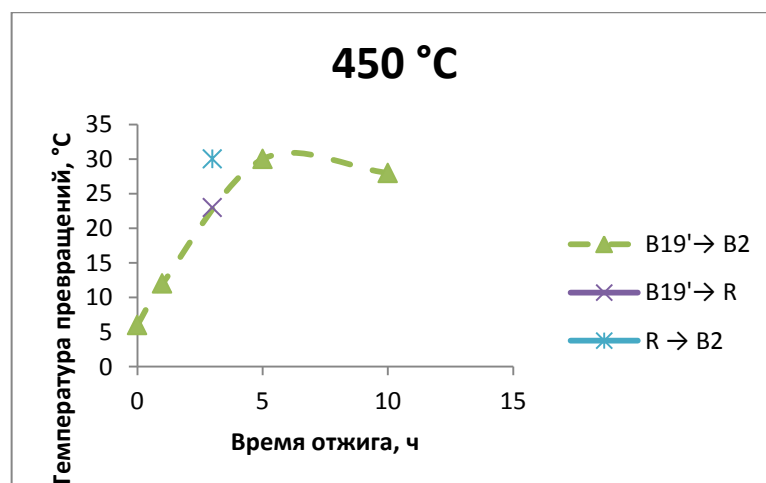


Рисунок 5 – Зависимость температур обратного мартенситного превращения от времени отжига при температуре 450°C

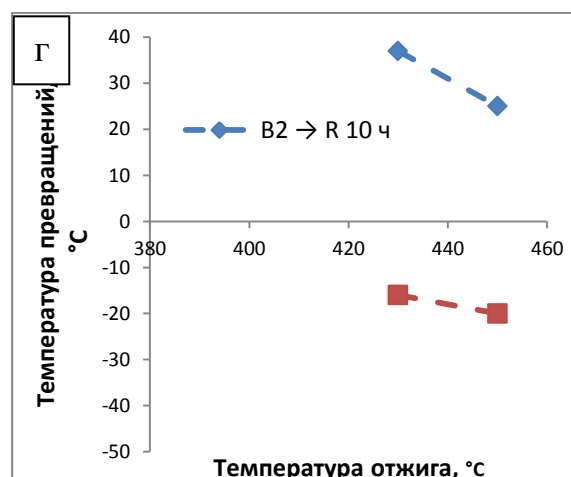
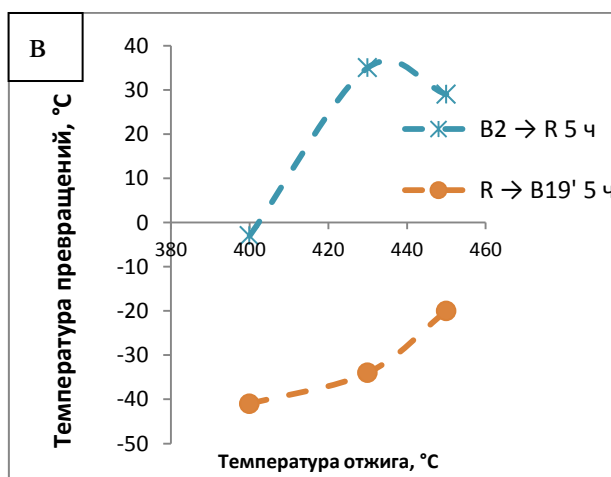
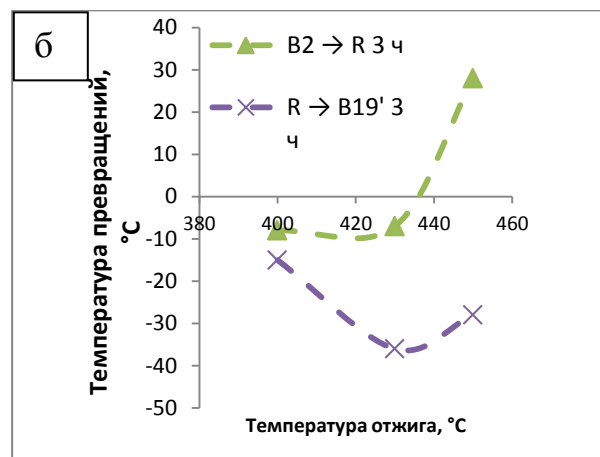
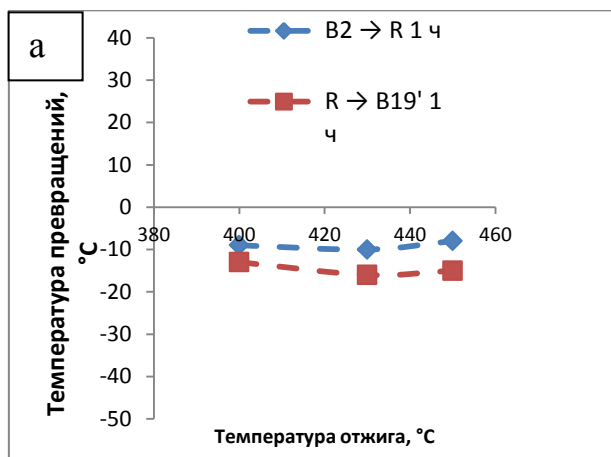
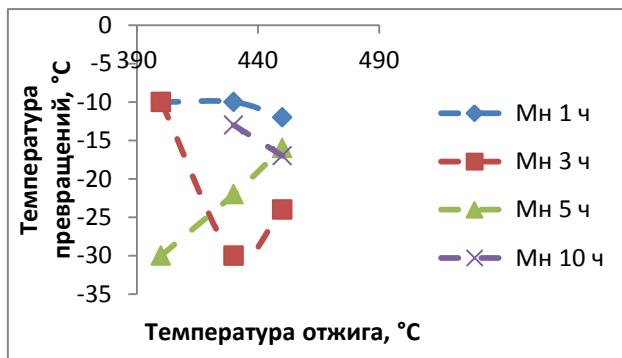
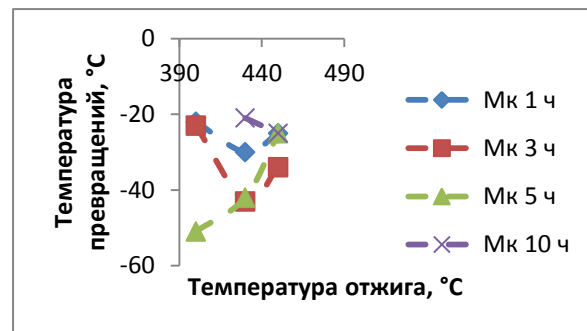


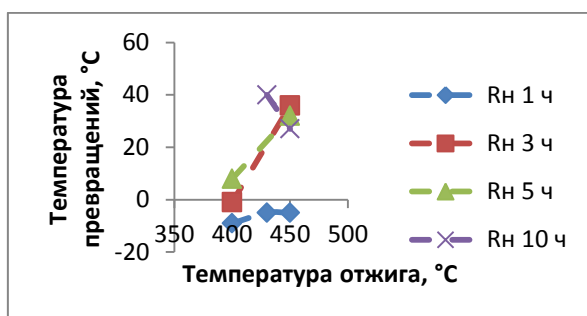
Рисунок 6 – Зависимость температур прямого мартенситного превращения от температуры отжига при различном времени выдержки: а) 1 ч; б) 3 ч; в) 5 ч; г) 10ч.



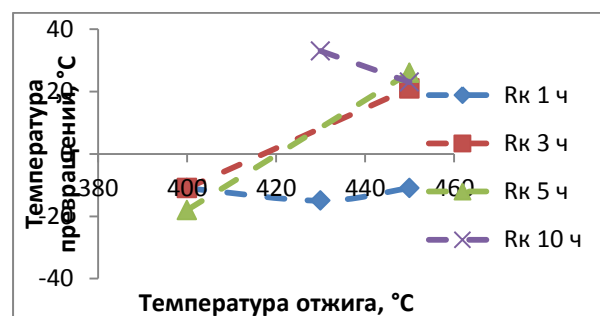
а



б

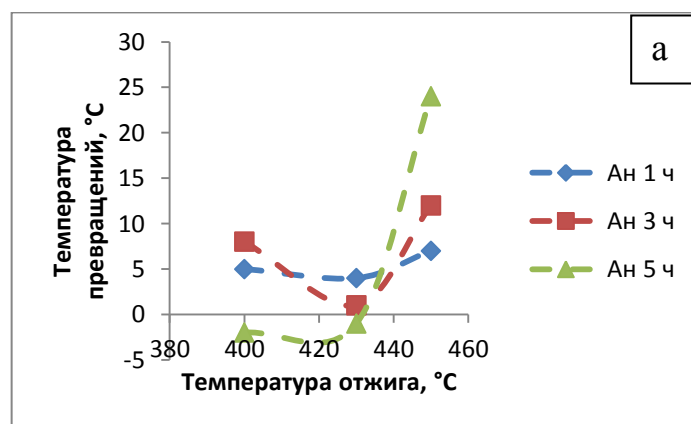


в

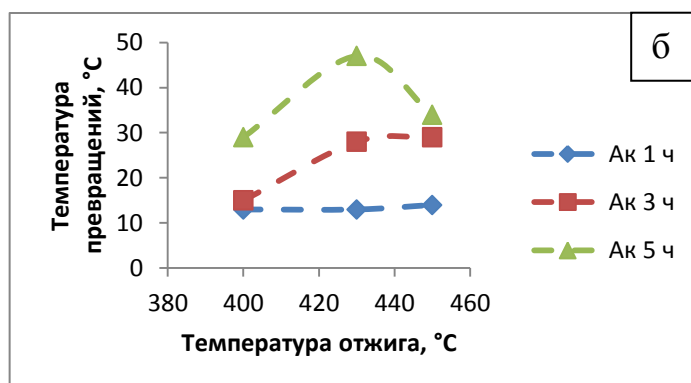


г

Рисунок 7 – Зависимость температуры начала и конца прямого мартенситного превращения от температуры отжига: а) M_n ; б) M_k ; в) R_n ; г) R_k



а



б

Рисунок 7 – Зависимость температуры начала и конца обратного мартенситного превращения от температуры отжига: а) A_n ; б) A_k

ПРИЛОЖЕНИЕ 1Б

Рентгенограммы сплава Ti–50.7 ат. %Ni снятые при различных температурах, после горячей поперечно-винтовой прокатки и последующего старения в интервале температур 400–450°C в течение 3–10 ч (для каждого режима приведены рентгенограммы в разных масштабах)

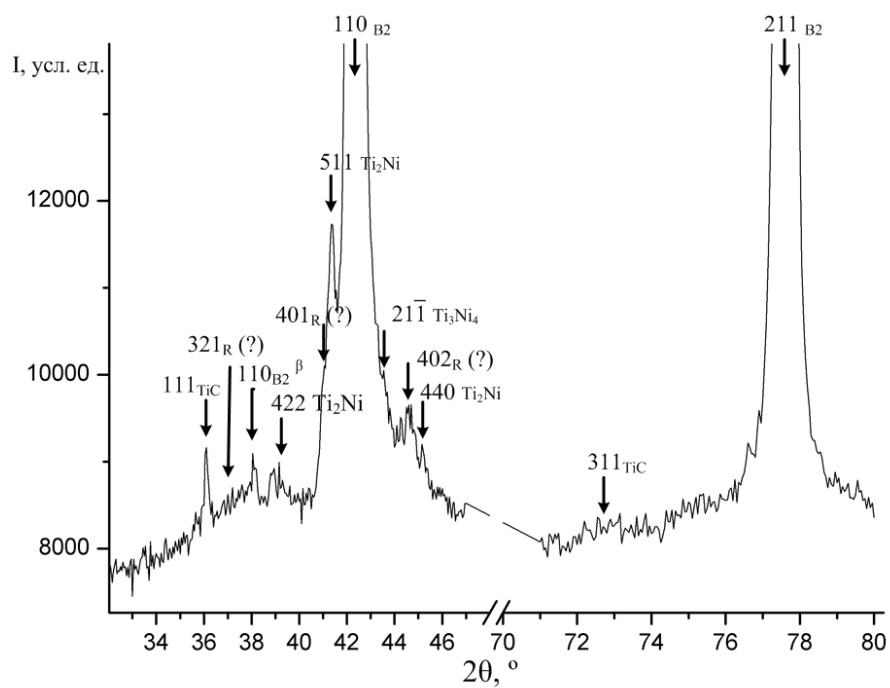
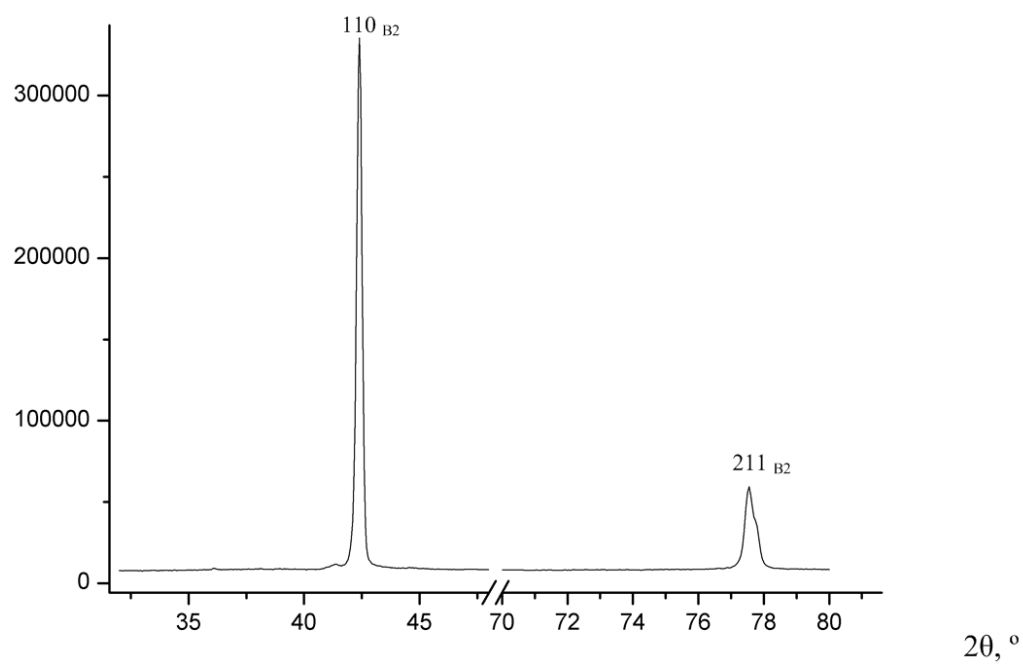


Рисунок 1 – старение при 400°C, 3 ч; температура съемки 26 °C

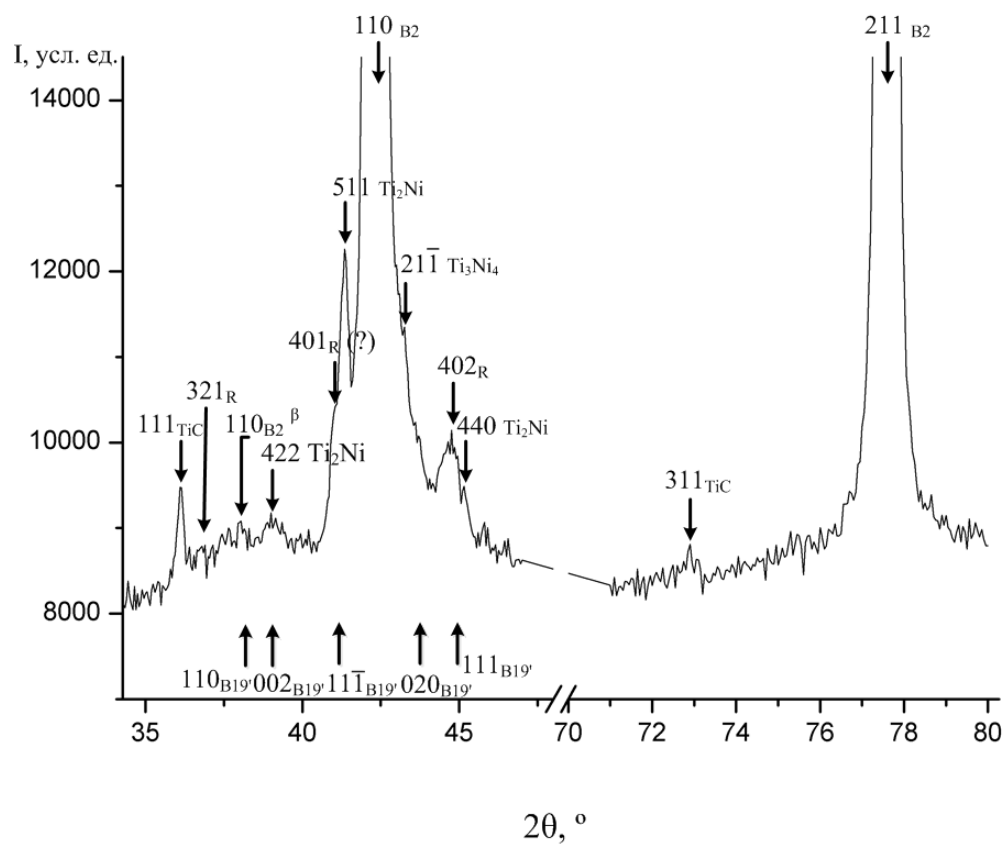
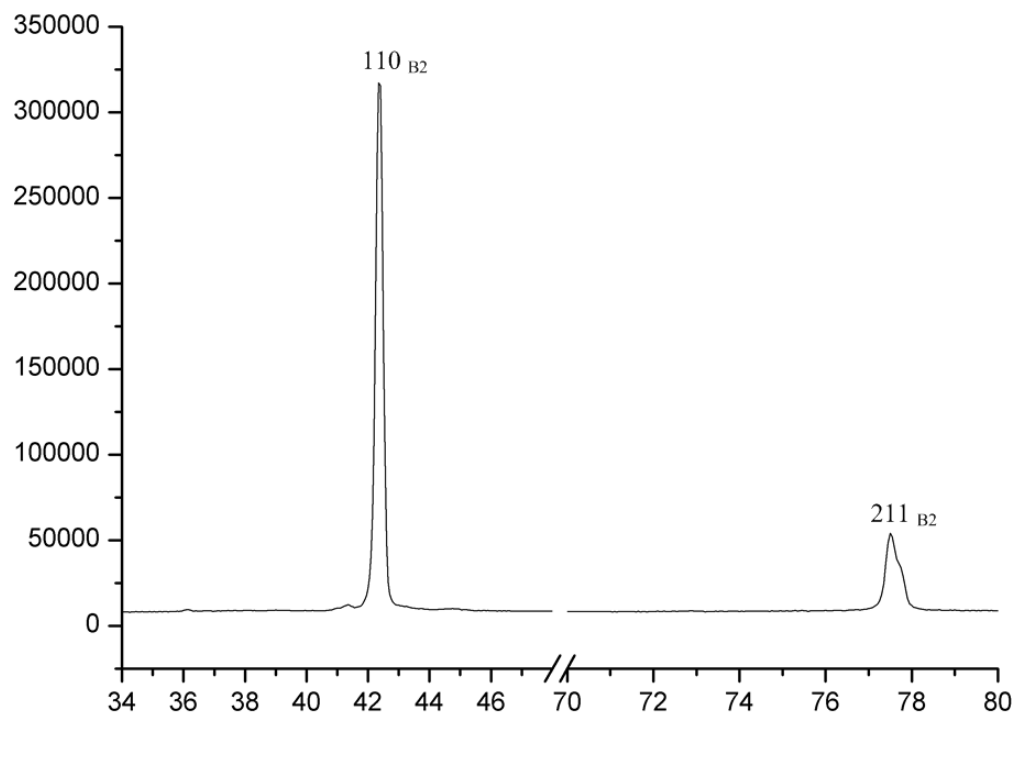
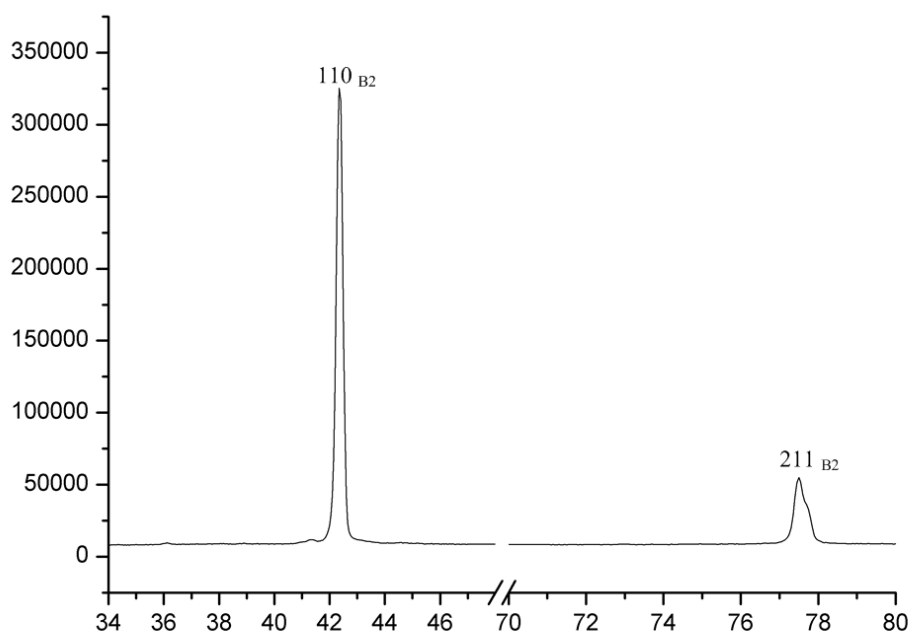
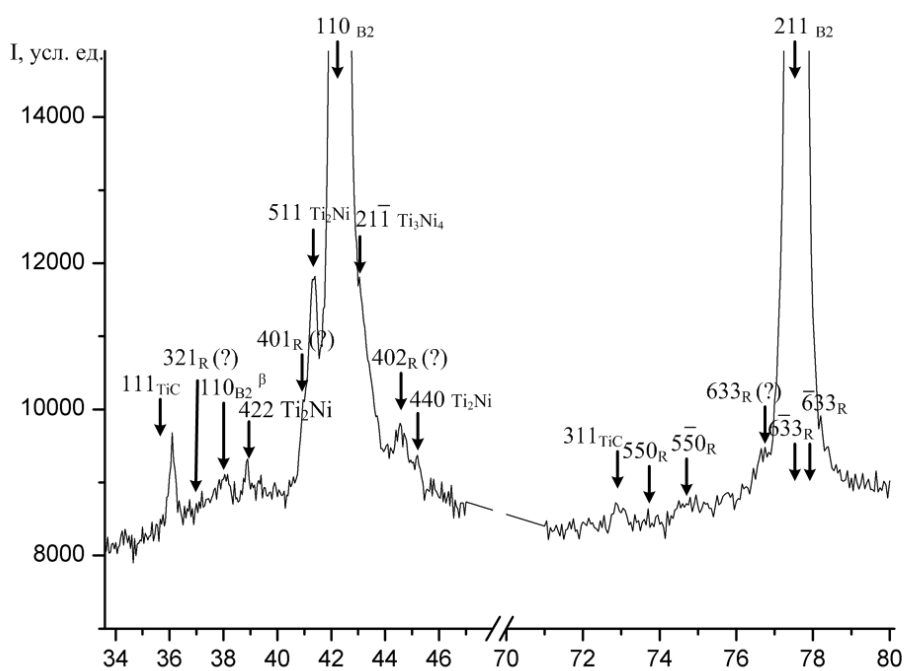


Рисунок 2 – Старение при 400°C, 5 ч; температура съемки 26 °C



2θ, °



2θ, °

Рисунок 3 – Старение при 400°C, 5 часов; температура съемки 40 °C

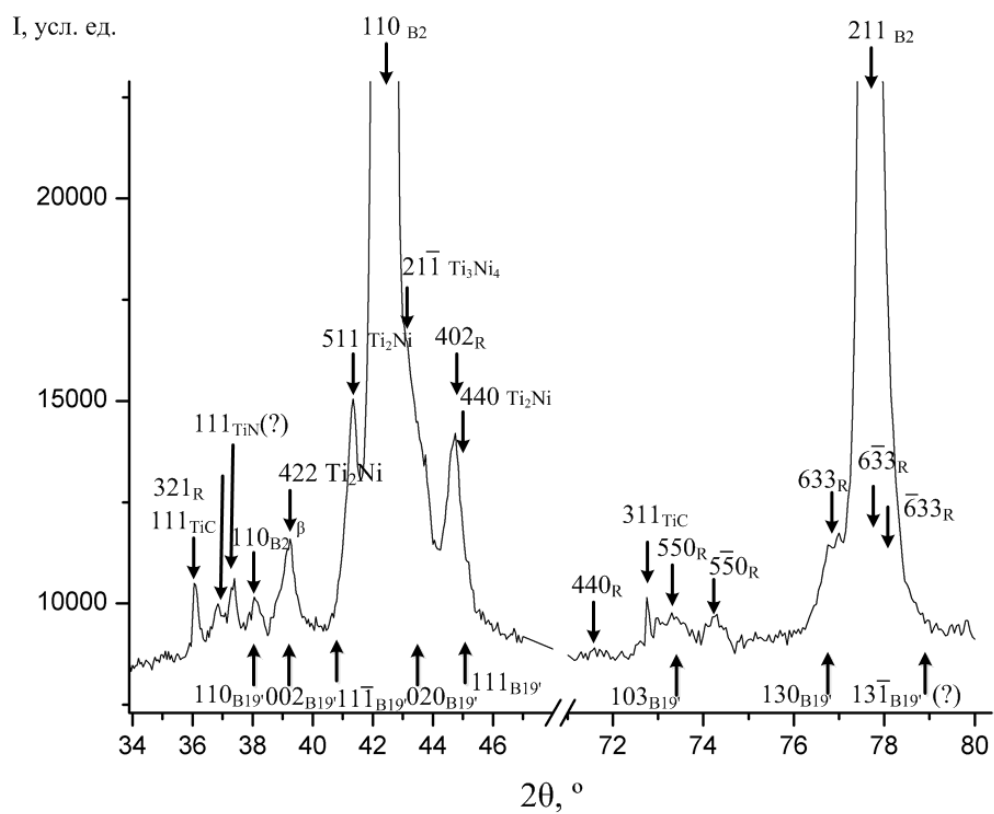
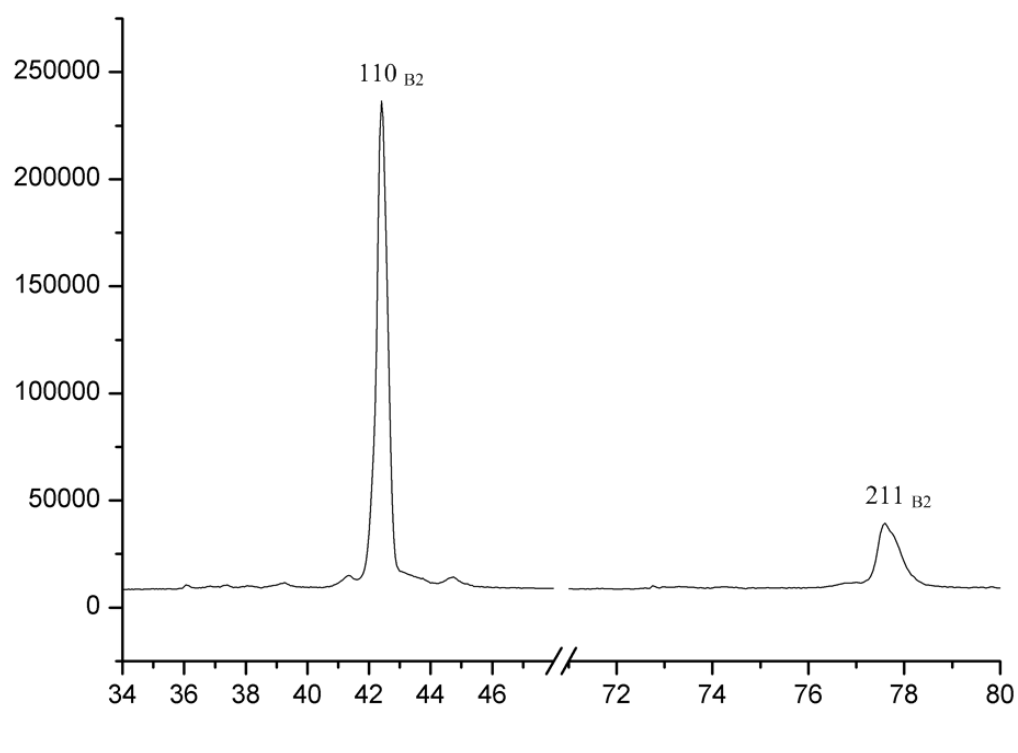


Рисунок 4 – Старение при 430°C, 3 ч; температура съёмки 19°C

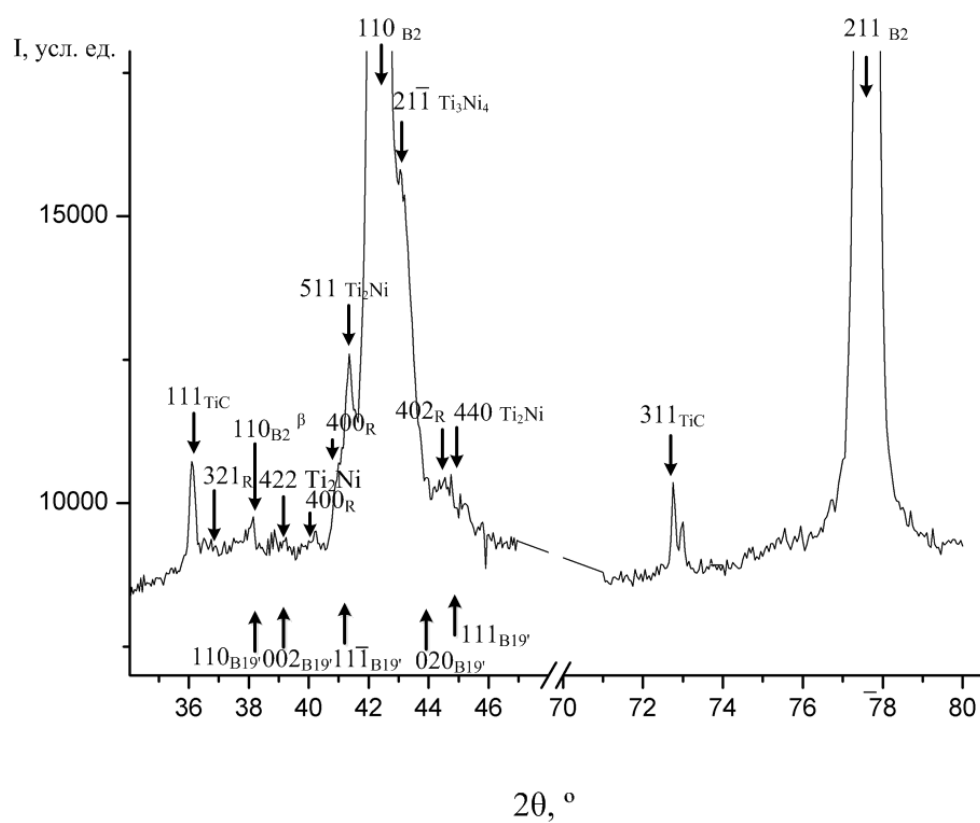
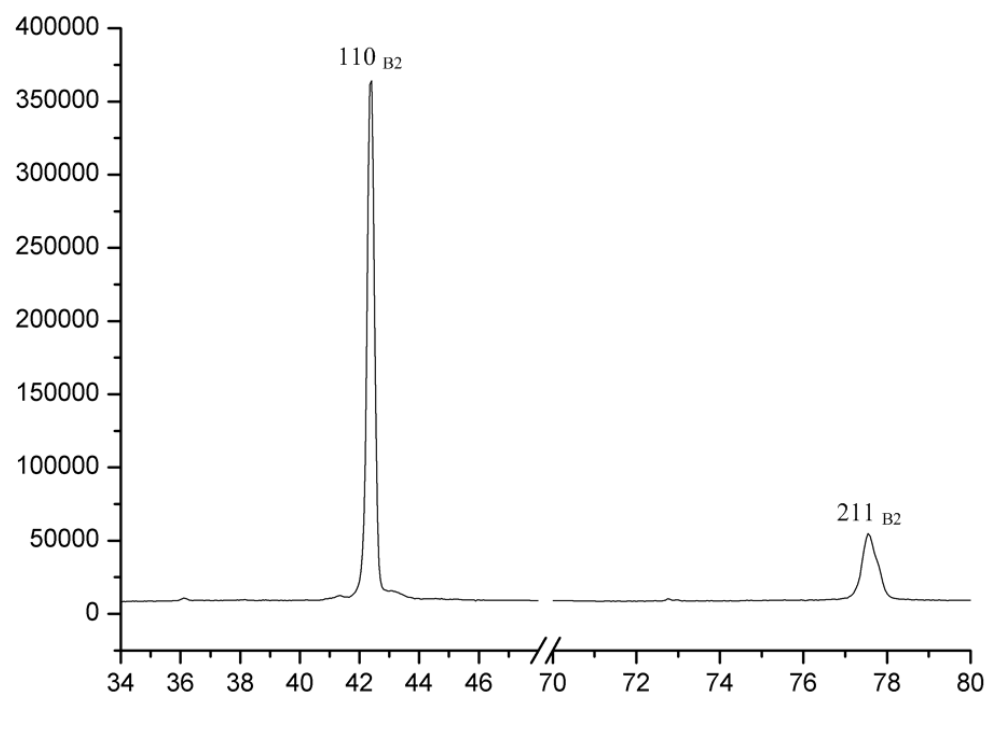
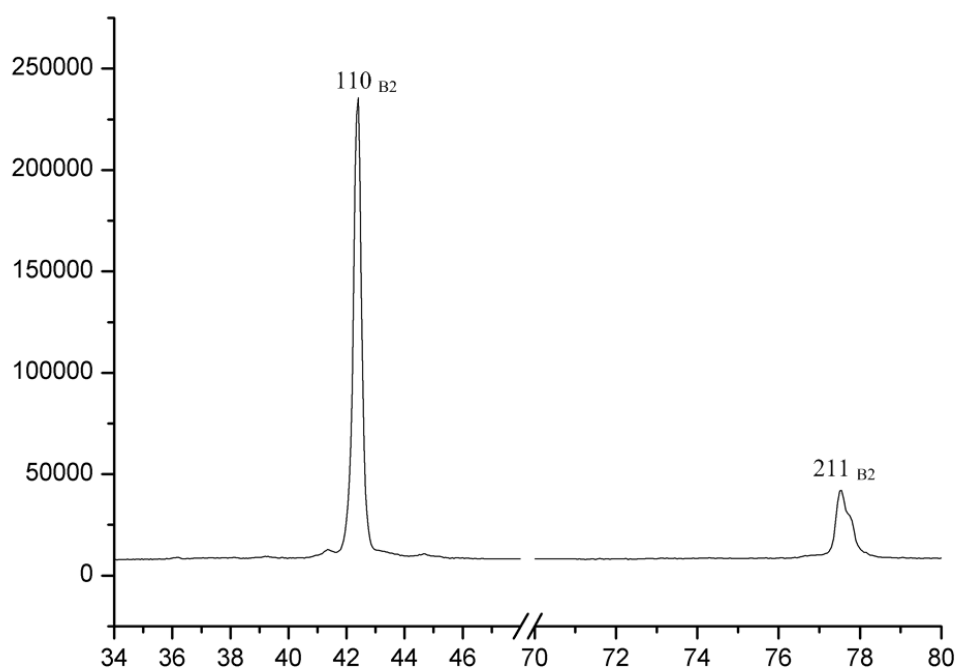


Рисунок 5 – Старение при 430°C, 3 ч; температура съёмки 40°C



$2\theta, ^\circ$

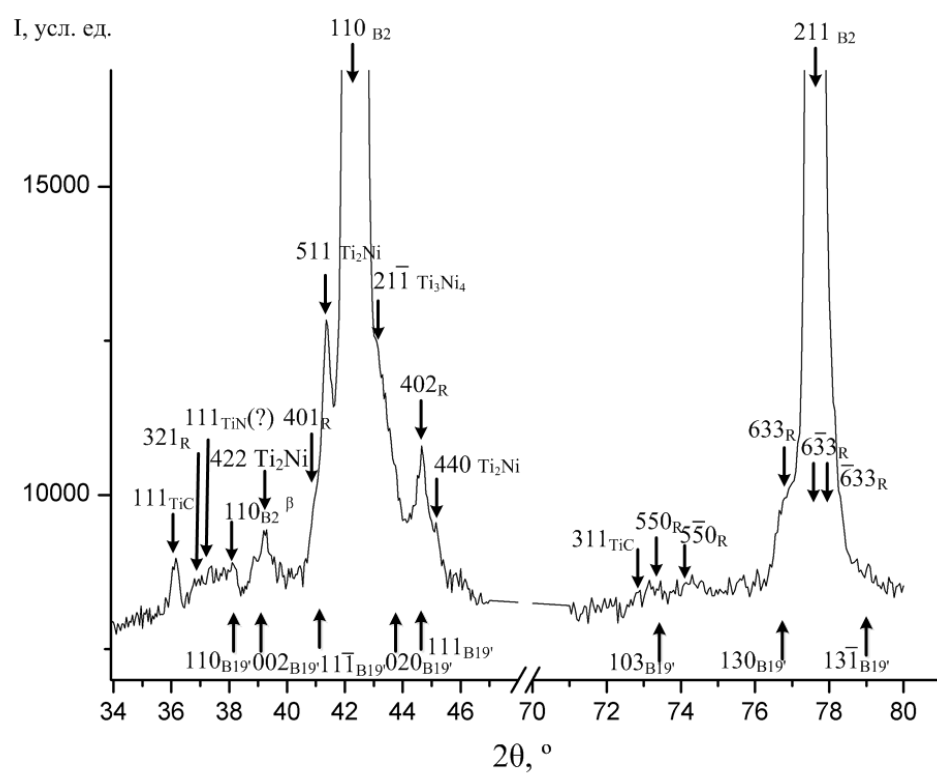


Рисунок 6 – Старение при 430°C, 5 ч; температура съемки 19°C

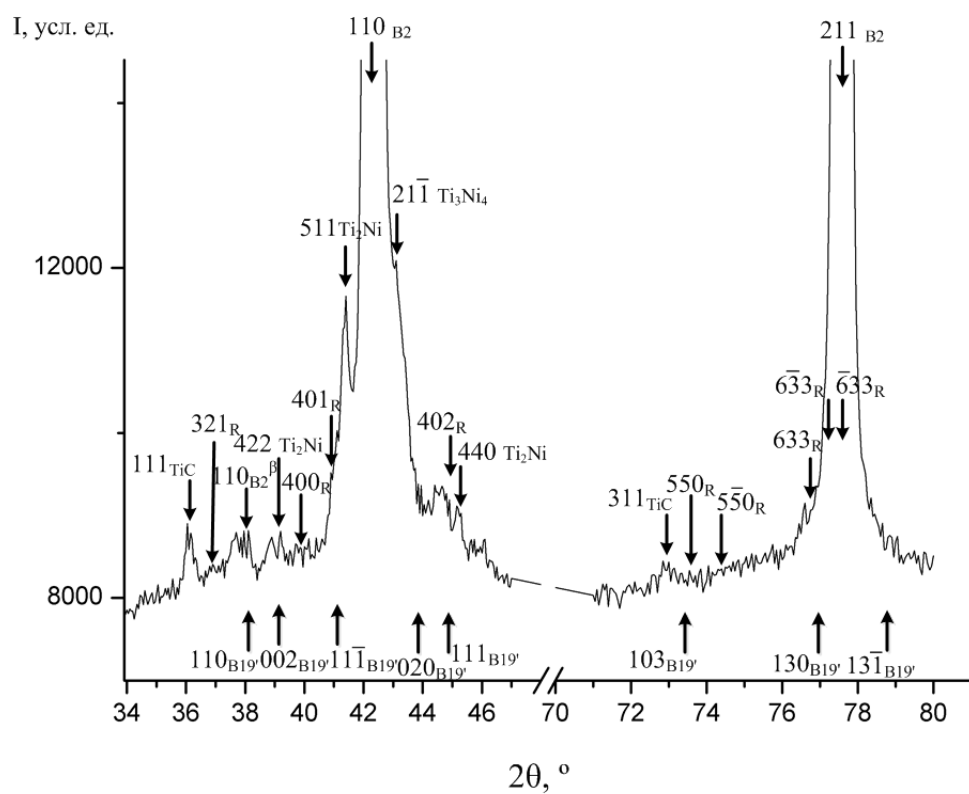
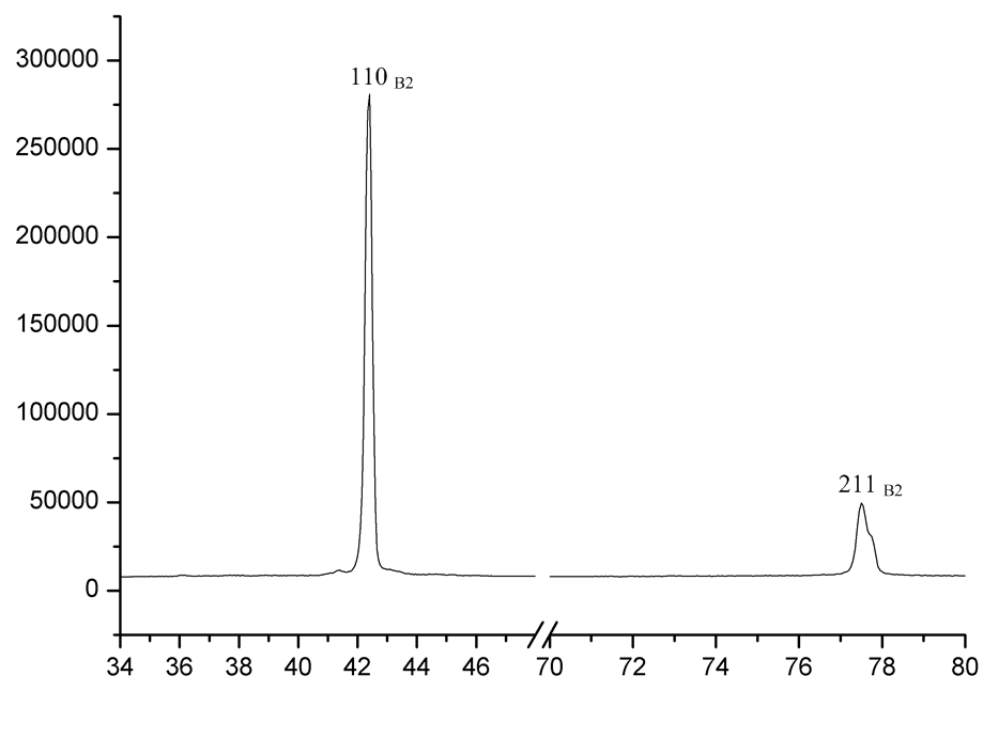


Рисунок 7 – Старение при 430°C, 5 ч; температура съемки 30°C

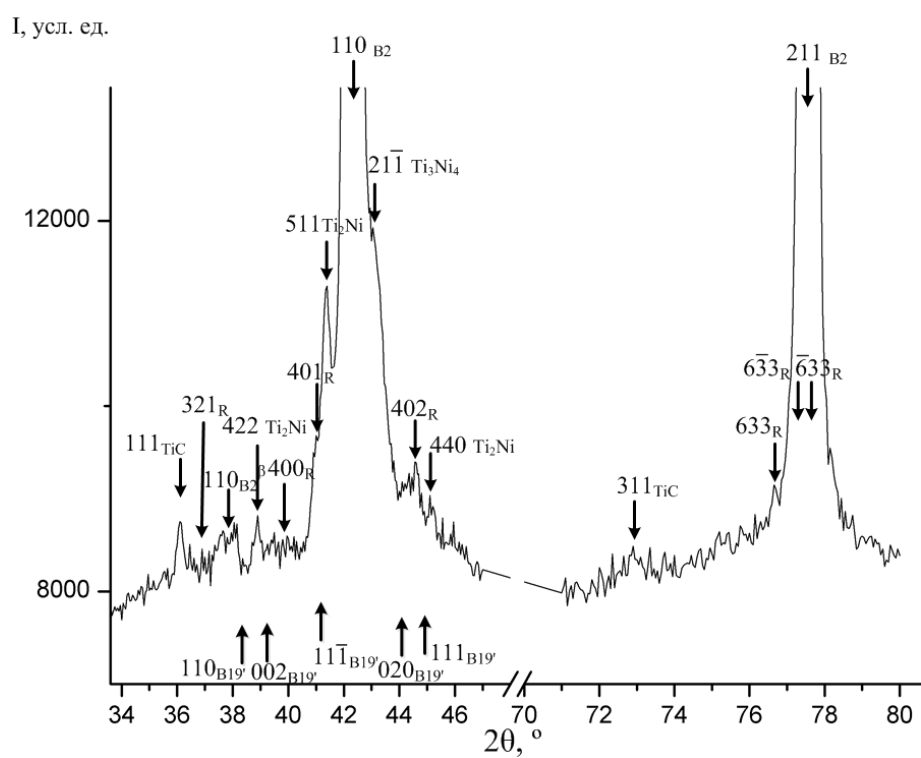
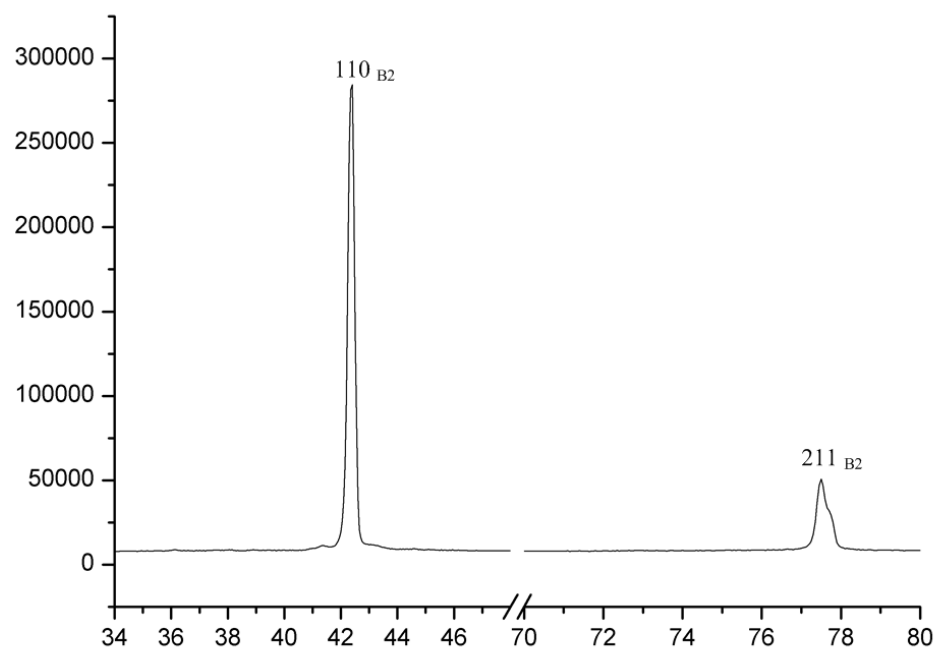


Рисунок 8 – Старение при 430°C, 5 ч; температура съёмки 40°C

ПРИЛОЖЕНИЕ 1В

Результаты структурных исследований никелида титана

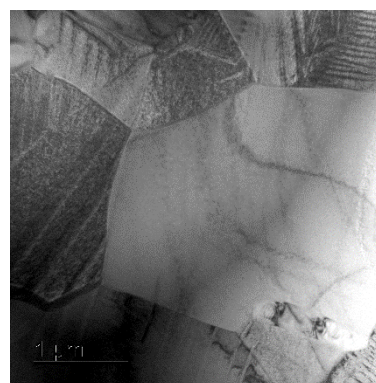
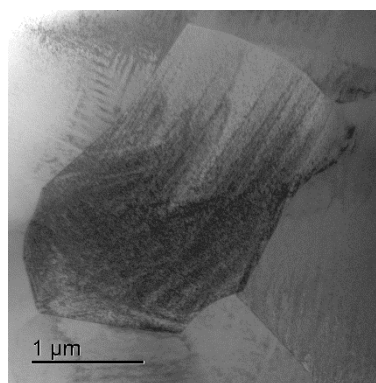
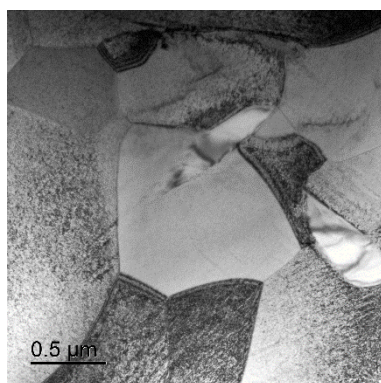
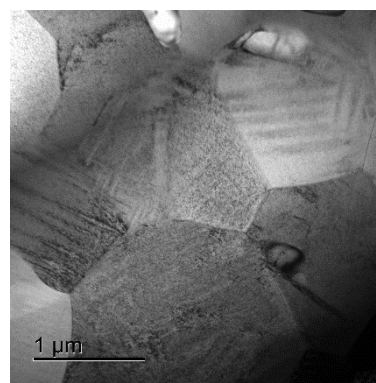
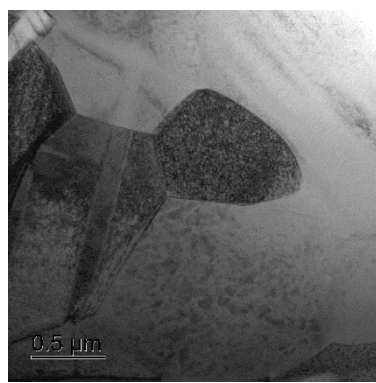
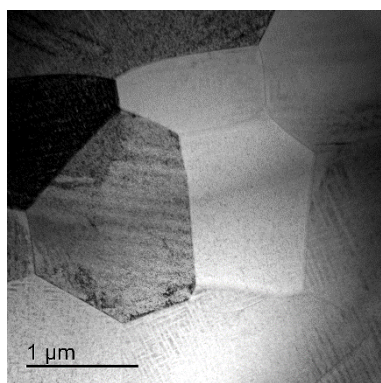
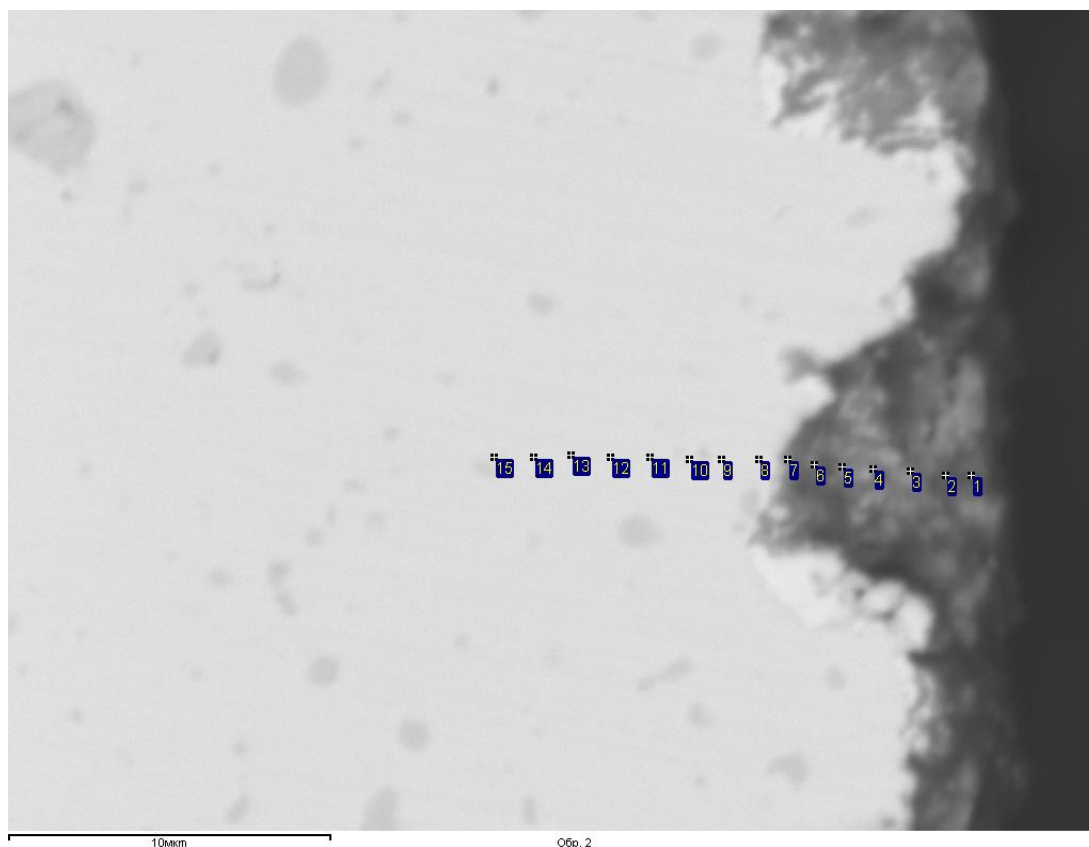


Рисунок 1 – Структура сплава Ti–50.7 ат.% Ni (ПЭМ) после рекристаллизационного отжига 600°C, 1 ч

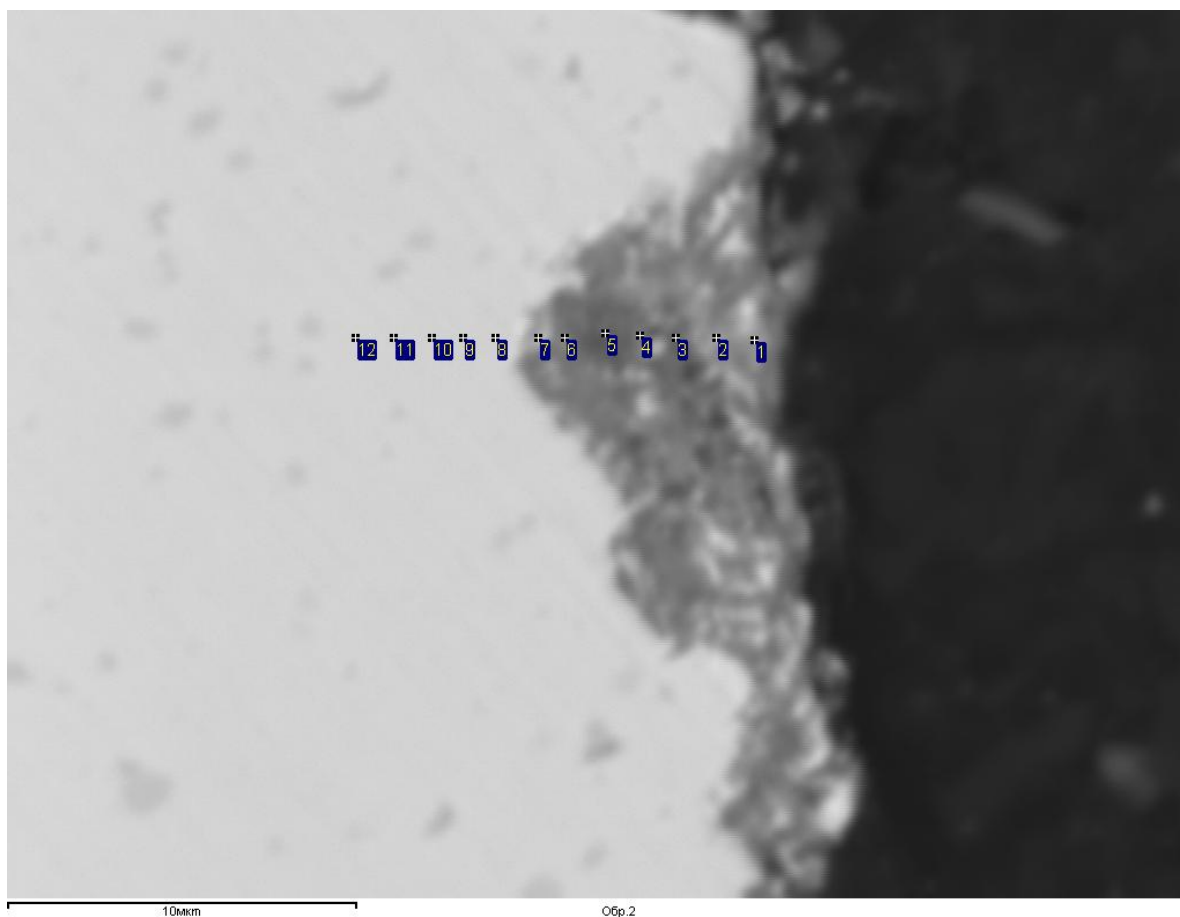
ПРИЛОЖЕНИЕ 3А

Результаты исследований элементного состава оксидного слоя никелида
титана методом энергодисперсионного анализа: количественное
распределение элементов по сечению образца



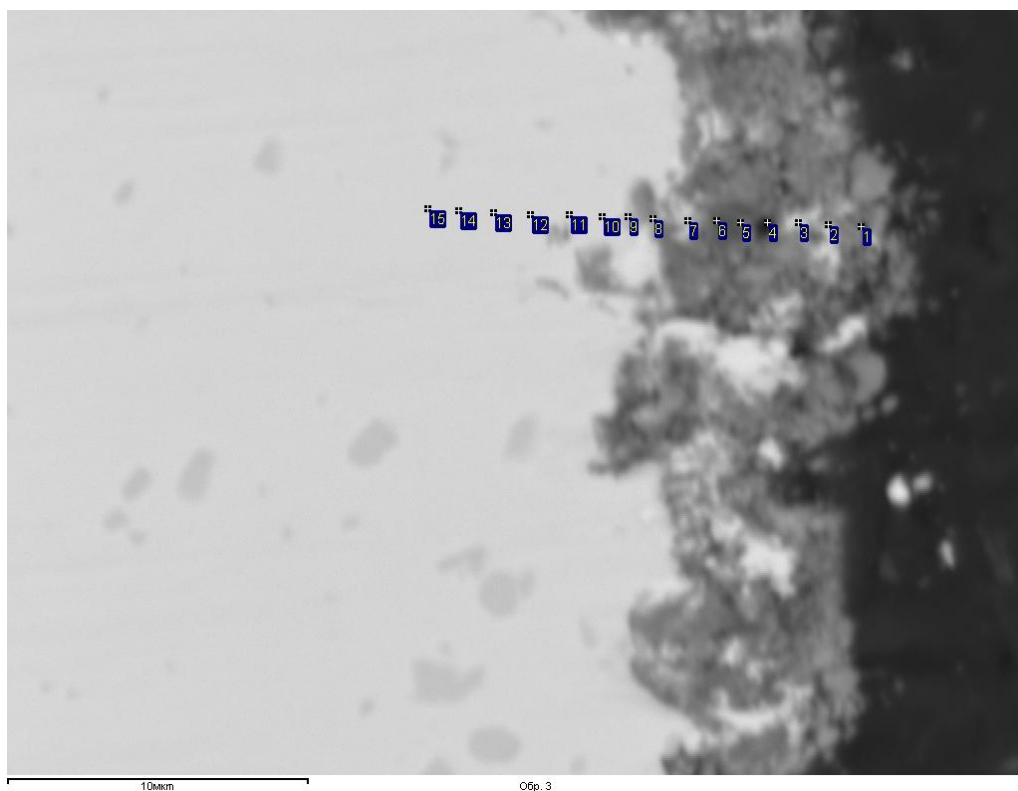
Спектр	В стат.	X (мкм)	Y (мкм)	O	Ti	Ni	Итог
Спектр 1	Да	12.881	-1.685	18.84	35.84	45.32	100.00
Спектр 2	Да	12.089	-1.685	5.23	24.61	70.16	100.00
Спектр 3	Да	10.999	-1.552	5.66	21.43	72.91	100.00
Спектр 4	Да	9.843	-1.486	4.54	37.65	57.81	100.00
Спектр 5	Да	8.885	-1.420	3.48	47.17	49.34	100.00
Спектр 6	Да	8.026	-1.354	8.45	46.99	44.56	100.00
Спектр 7	Да	7.200	-1.189	2.86	32.59	64.55	100.00
Спектр 8	Да	6.309	-1.189	1.90	41.99	56.11	100.00
Спектр 9	Да	5.153	-1.189	2.15	43.82	54.03	100.00
Спектр 10	Да	4.162	-1.189	0.57	44.09	55.34	100.00
Спектр 11	Да	2.940	-1.123	0.71	44.13	55.16	100.00
Спектр 12	Да	1.718	-1.123	0.74	43.84	55.42	100.00
Спектр 13	Да	0.495	-1.057	0.76	43.86	55.38	100.00
Спектр 14	Да	-0.661	-1.123	1.49	43.77	54.74	100.00
Спектр 15	Да	-1.883	-1.123	1.94	48.10	49.96	100.00
Среднее				3.96	39.99	56.05	100.00
Станд. отклонение				4.69	8.11	8.00	
Макс.				18.84	48.10	72.91	
Мин.				0.57	21.43	44.56	

Рисунок 1 – Результаты микроанализа образца сплава Ti–50.7 ат.% Ni, подвергнутого волочению с накопленной деформацией $\epsilon = 0.6$ и последующему отжигу при 430°C, 10мин



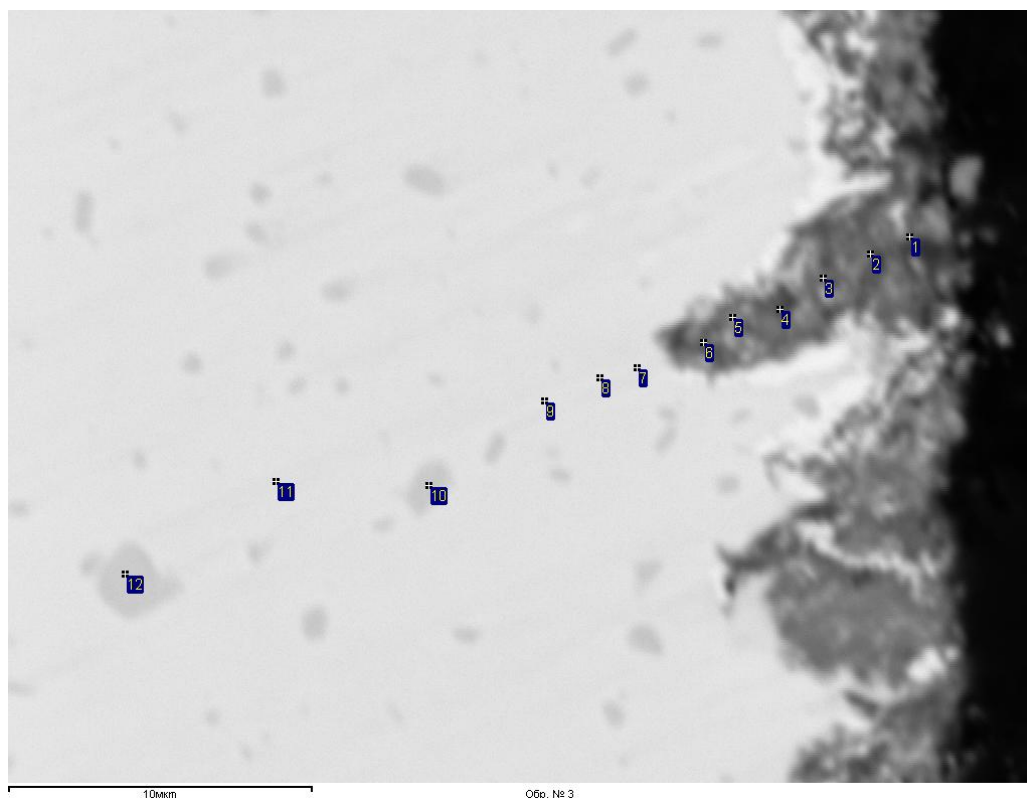
Спектр	В стат.	X (мкм)	Y (мкм)	O	Ti	Ni	Итог
Спектр 1	Да	4.426	3.270	24.29	21.05	54.65	100.00
Спектр 2	Да	3.336	3.336	41.95	33.36	24.68	100.00
Спектр 3	Да	2.180	3.336	37.67	40.52	21.81	100.00
Спектр 4	Да	1.156	3.402	37.89	52.56	9.55	100.00
Спектр 5	Да	0.165	3.468	40.16	48.44	11.40	100.00
Спектр 6	Да	-0.991	3.336	21.46	29.77	48.77	100.00
Спектр 7	Да	-1.751	3.336	4.78	35.50	59.72	100.00
Спектр 8	Да	-2.973	3.336	0.63	44.27	55.10	100.00
Спектр 9	Да	-3.897	3.336	1.09	44.14	54.76	100.00
Спектр 10	Да	-4.789	3.336	0.60	43.54	55.87	100.00
Спектр 11	Да	-5.879	3.336	1.40	43.86	54.74	100.00
Спектр 12	Да	-6.969	3.336	1.42	43.65	54.93	100.00
Среднее				17.78	40.05	42.17	100.00
Станд. отклонение				17.87	8.70	19.24	
Макс.				41.95	52.56	59.72	
Мин.				0.60	21.05	9.55	

Продолжение рисунка 1 – То же, другой участок образца



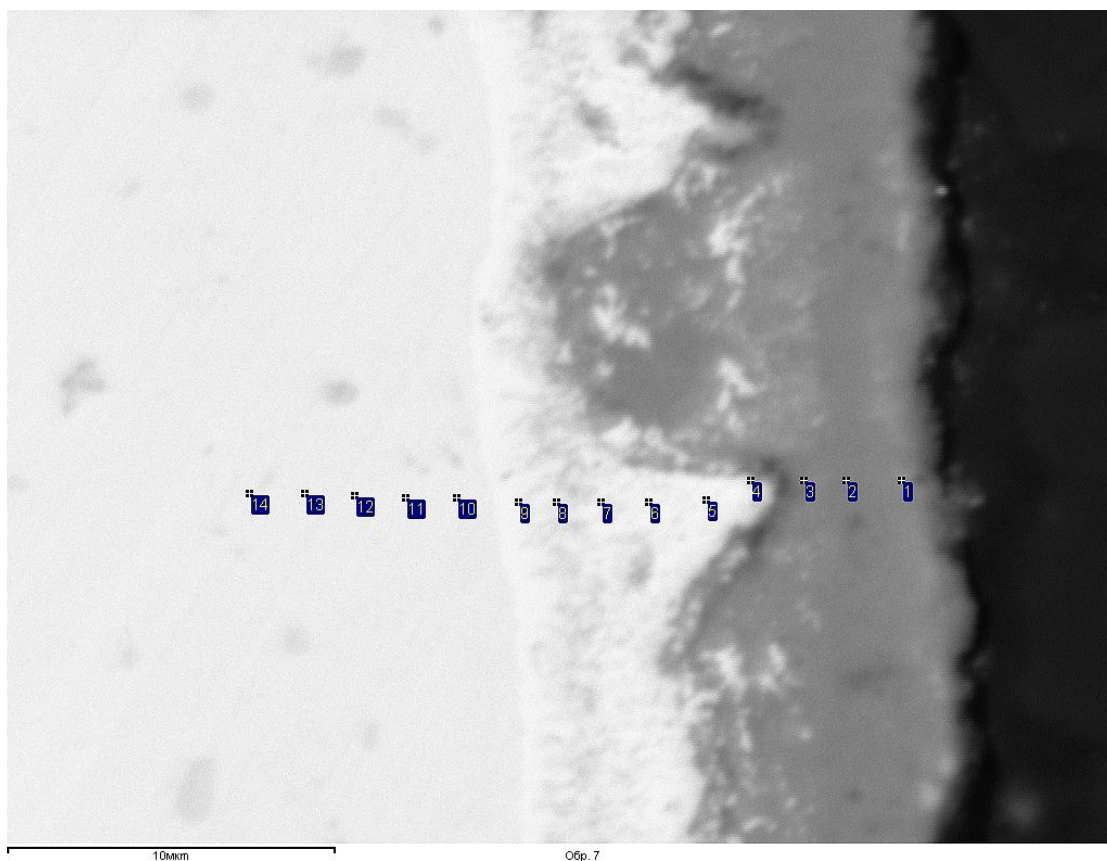
Спектр	В стат.	X (мкм)	Y (мкм)	O	Ti	Ni	Итог
1	Да	11.395	5.516	38.42	20.06	41.52	100.00
2	Да	10.305	5.582	25.61	26.15	48.24	100.00
3	Да	9.314	5.648	18.69	13.80	67.51	100.00
4	Да	8.290	5.648	22.50	67.31	10.20	100.00
5	Да	7.399	5.648	14.42	60.56	25.01	100.00
6	Да	6.606	5.714	26.18	47.14	26.68	100.00
7	Да	5.648	5.714	12.97	22.83	64.21	100.00
8	Да	4.492	5.780	21.24	45.46	33.30	100.00
9	Да	3.666	5.846	2.20	40.89	56.91	100.00
10	Да	2.808	5.846	-0.03	43.23	56.80	100.00
11	Да	1.718	5.912	1.64	42.57	55.79	100.00
12	Да	0.429	5.912	0.08	43.45	56.47	100.00
13	Да	-0.793	5.978	0.29	43.31	56.40	100.00
14	Да	-1.949	6.044	0.95	43.22	55.84	100.00
15	Да	-2.973	6.110	0.28	43.83	55.88	100.00
Среднее				12.36	40.25	47.38	100.00
Станд. отклонение				12.58	14.35	16.46	
Макс.				38.42	67.31	67.51	
Мин.				-0.03	13.80	10.20	

Рисунок 2 – Результаты микроанализа образца сплава Ti–50.7 ат.% Ni, подвергнутого волочению с накопленной деформацией $\epsilon = 0.6$ и последующему отжигу при 430°C, 60мин



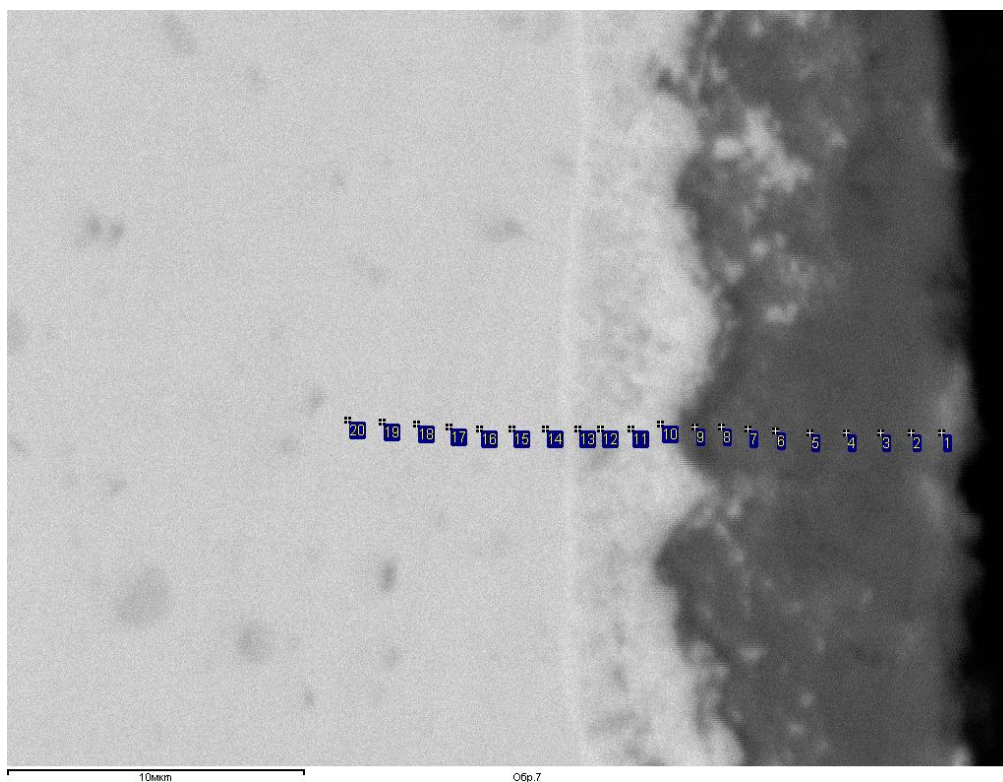
Спектр	В стат.	X (мкм)	Y (мкм)	O	Ti	Ni	Итог
1	Да	12.683	5.252	23.42	50.32	26.26	100.00
2	Да	11.395	4.690	32.51	59.49	8.00	100.00
3	Да	9.843	3.897	34.40	55.46	10.13	100.00
4	Да	8.423	2.874	32.80	57.89	9.31	100.00
5	Да	6.870	2.609	34.19	42.23	23.58	100.00
6	Да	5.912	1.784	39.57	51.13	9.30	100.00
7	Да	3.732	0.958	0.04	41.86	58.10	100.00
8	Да	2.510	0.628	1.15	43.05	55.80	100.00
9	Да	0.694	-0.132	1.51	43.24	55.25	100.00
10	Да	-3.105	-2.907	5.47	56.03	38.50	100.00
11	Да	-8.125	-2.774	1.19	43.41	55.40	100.00
12	Да	-13.080	-5.813	6.17	57.60	36.24	100.00
Среднее				17.70	50.14	32.16	100.00
Станд. отклонение				16.27	7.02	20.41	
Макс.				39.57	59.49	58.10	
Мин.				0.04	41.86	8.00	

Продолжение рисунка 2 – То же, другой участок образца



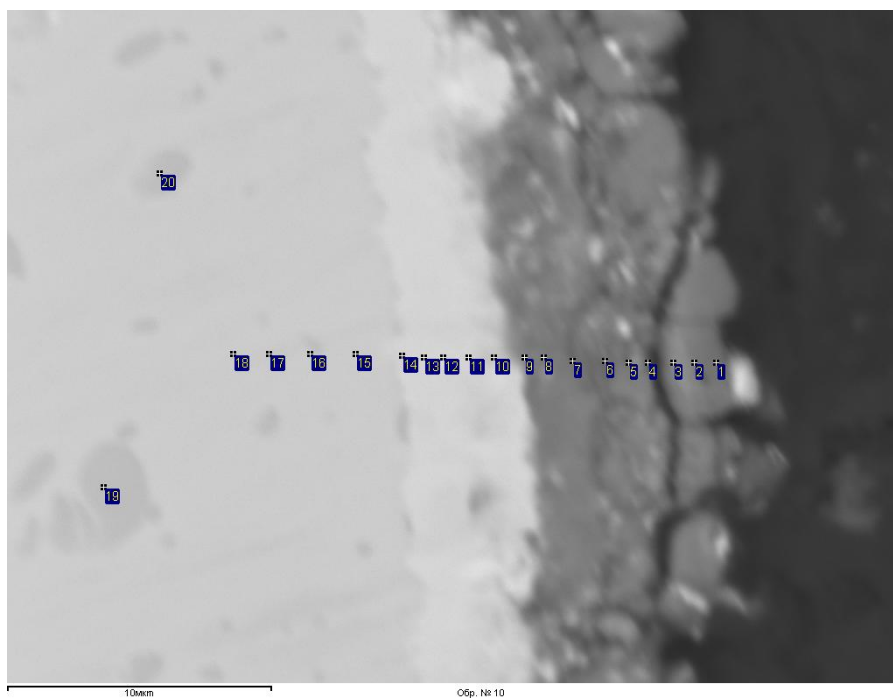
Спектр	В стат.	X (мкм)	Y (мкм)	O	Ti	Ni	Итог
Спектр 1	Да	10.305	-1.618	35.26	51.41	13.34	100.00
Спектр 2	Да	8.621	-1.618	42.17	57.07	0.76	100.00
Спектр 3	Да	7.333	-1.618	43.62	53.35	3.03	100.00
Спектр 4	Да	5.714	-1.618	26.76	42.25	30.98	100.00
Спектр 5	Да	4.360	-2.213	3.03	4.45	92.53	100.00
Спектр 6	Да	2.609	-2.279	4.53	4.42	91.05	100.00
Спектр 7	Да	1.156	-2.279	4.81	6.84	88.35	100.00
Спектр 8	Да	-0.198	-2.279	6.09	16.48	77.43	100.00
Спектр 9	Да	-1.354	-2.279	1.43	22.56	76.01	100.00
Спектр 10	Да	-3.237	-2.147	0.74	43.11	56.15	100.00
Спектр 11	Да	-4.789	-2.147	-0.03	43.95	56.07	100.00
Спектр 12	Да	-6.342	-2.081	-0.13	44.41	55.72	100.00
Спектр 13	Да	-7.861	-2.015	0.33	43.86	55.81	100.00
Спектр 14	Да	-9.546	-2.015	2.05	43.60	54.35	100.00
Среднее				12.19	34.13	53.68	100.00
Станд. отклонение				16.77	18.98	31.25	
Макс.				43.62	57.07	92.53	
Мин.				-0.13	4.42	0.76	

Рисунок 3 – Результаты микроанализа образца сплава Ti–50.7 ат.% Ni, подвергнутого волочению с накопленной деформацией $\epsilon = 0.6$ и последующему отжигу при 700°C, 20мин



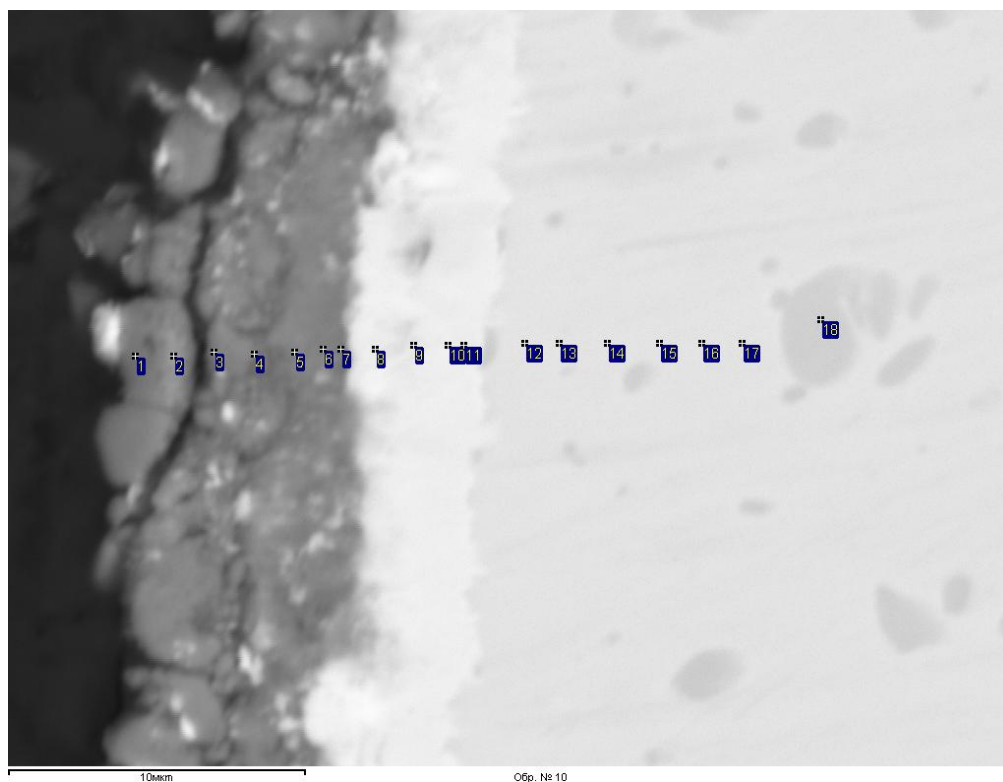
Спектр	В стат.	X (мкм)	Y (мкм)	O	Ti	Ni	Итог
1	Да	14.467	-1.486	35.09	59.02	5.89	100.00
2	Да	13.443	-1.486	39.80	57.27	2.93	100.00
3	Да	12.419	-1.486	42.28	57.08	0.64	100.00
4	Да	11.263	-1.486	44.12	54.48	1.40	100.00
5	Да	10.041	-1.486	41.75	54.97	3.28	100.00
6	Да	8.885	-1.420	41.26	53.21	5.52	100.00
7	Да	7.960	-1.354	39.69	51.52	8.78	100.00
8	Да	7.068	-1.288	43.22	49.38	7.40	100.00
9	Да	6.177	-1.288	38.80	41.56	19.64	100.00
10	Да	5.020	-1.189	7.37	7.72	84.90	100.00
11	Да	4.030	-1.354	3.36	5.81	90.83	100.00
12	Да	3.006	-1.354	3.61	18.96	77.43	100.00
13	Да	2.246	-1.354	2.75	24.49	72.77	100.00
14	Да	1.156	-1.354	1.14	41.06	57.81	100.00
15	Да	0.033	-1.354	0.89	43.28	55.83	100.00
16	Да	-1.057	-1.354	0.58	43.34	56.08	100.00
17	Да	-2.081	-1.288	0.24	45.16	54.60	100.00
18	Да	-3.171	-1.189	0.80	43.66	55.53	100.00
19	Да	-4.327	-1.123	0.61	43.51	55.87	100.00
20	Да	-5.483	-1.057	1.21	43.37	55.42	100.00
Среднее				19.43	41.94	38.63	100.00
Станд. отклонение				19.85	15.71	31.93	
Макс.				44.12	59.02	90.83	
Мин.				0.24	5.81	0.64	

Продолжение рисунка 3 – То же, другой участок образца



Спектр	В стат.	X (мкм)	Y (мкм)	O	Ti	Ni	Итог
1	Да	9.843	-0.595	4.15	94.79	1.06	100.00
2	Да	9.017	-0.595	21.32	68.04	10.64	100.00
3	Да	8.224	-0.595	49.20	40.69	10.11	100.00
4	Да	7.266	-0.595	38.22	59.50	2.28	100.00
5	Да	6.540	-0.595	44.29	53.51	2.20	100.00
6	Да	5.648	-0.528	46.27	51.31	2.42	100.00
7	Да	4.426	-0.528	38.45	60.52	1.03	100.00
8	Да	3.336	-0.396	41.90	51.00	7.11	100.00
9	Да	2.609	-0.396	28.84	38.70	32.45	100.00
10	Да	1.453	-0.396	11.80	24.54	63.67	100.00
11	Да	0.495	-0.396	1.70	22.06	76.24	100.00
12	Да	-0.462	-0.396	0.60	21.97	77.42	100.00
13	Да	-1.189	-0.396	0.30	22.15	77.55	100.00
14	Да	-2.015	-0.330	0.77	32.33	66.90	100.00
15	Да	-3.765	-0.264	0.46	45.00	54.55	100.00
16	Да	-5.483	-0.264	1.85	49.98	48.17	100.00
17	Да	-7.035	-0.264	1.25	46.02	52.72	100.00
18	Да	-8.389	-0.264	1.04	46.19	52.78	100.00
19	Да	-13.278	-5.285	5.58	59.94	34.48	100.00
20	Да	-11.164	6.540	4.43	55.05	40.52	100.00
Среднее				17.12	47.16	35.72	100.00
Станд. отклонение				19.00	17.89	28.90	
Макс.				49.20	94.79	77.55	
Мин.				0.30	21.97	1.03	

Рисунок 4 – Результаты микроанализа образца сплава Ti–50.0 ат.% Ni, подвергнутого волочению с накопленной деформацией $\epsilon = 0.6$ и последующему отжигу при 700°C, 30мин



Спектр	В стат.	X (мкм)	Y (мкм)	O	Ti	Ni	Итог
1	Да	-12.650	1.090	55.30	43.75	0.96	100.00
2	Да	-11.362	1.090	49.56	39.41	11.03	100.00
3	Да	-10.008	1.222	50.17	48.40	1.43	100.00
4	Да	-8.654	1.156	36.17	61.74	2.09	100.00
5	Да	-7.300	1.222	41.96	56.91	1.13	100.00
6	Да	-6.342	1.321	41.37	57.50	1.13	100.00
7	Да	-5.747	1.321	33.76	51.78	14.46	100.00
8	Да	-4.591	1.321	2.62	21.54	75.84	100.00
9	Да	-3.303	1.453	3.86	21.74	74.39	100.00
10	Да	-2.147	1.453	1.22	22.93	75.85	100.00
11	Да	-1.618	1.453	1.71	24.00	74.29	100.00
12	Да	0.429	1.519	-0.07	45.69	54.38	100.00
13	Да	1.585	1.519	0.71	45.33	53.95	100.00
14	Да	3.204	1.519	0.90	45.82	53.28	100.00
15	Да	4.954	1.519	0.22	46.23	53.55	100.00
16	Да	6.375	1.519	0.27	46.34	53.40	100.00
17	Да	7.729	1.519	0.52	46.48	53.01	100.00
18	Да	10.371	2.312	5.62	59.46	34.91	100.00
Среднее				18.10	43.61	38.28	100.00
Станд. отклонение				21.84	12.99	29.68	
Макс.				55.30	61.74	75.85	
Мин.				-0.07	21.54	0.96	

Продолжение рисунка 4 – То же, другой участок образца

ПРИЛОЖЕНИЕ 4А

Основные патенты, полученные в рамках выполнения
диссертационной работы

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2608246

Способ температурно-деформационного воздействия на сплавы титан-никель с содержанием никеля 49-51 ат.% с эффектом памяти формы

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" (RU)*

Авторы: *Рыклина Елена Прокопьевна (RU), Прокошкин Сергей Дмитриевич (RU), Вачиян Кристина Александровна (RU), Крейцберг Алена Юрьевна (RU)*

Заявка № 2015149044

Приоритет изобретения 17 ноября 2015 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 17 января 2017 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 17 ноября 2035 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2565823

СПОСОБ СШИВАНИЯ РВАННЫХ И РЕЗАННЫХ РАН В УСЛОВИЯХ ЭКСТРЕННОЙ ХИРУРГИИ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ЕГО ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2014128485

Приоритет изобретения 11 июля 2014 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 23 сентября 2015 г.

Срок действия патента истекает 11 июля 2034 г.

Заместитель руководителя Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Л.Л. Кирий



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2635676

Способ деформационно-термической обработки для формирования функциональных характеристик медицинского клипирующего устройства из сплава Ti-Ni с памятью формы

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" (RU)*

Авторы: *см. на обороте*

Заявка № 2016150734

Приоритет изобретения 23 декабря 2016 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 15 ноября 2017 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 23 декабря 2036 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2476619

**СПОСОБ ОБРАБОТКИ СПЛАВОВ ТИТАН-НИКЕЛЬ С
СОДЕРЖАНИЕМ НИКЕЛЯ 49-51 АТ.% С ЭФФЕКТОМ
ПАМЯТИ ФОРМЫ И ОБРАТИМЫМ ЭФФЕКТОМ
ПАМЯТИ ФОРМЫ (ВАРИАНТЫ)**

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное
образовательное учреждение высшего профессионального
образования "Национальный исследовательский
технологический университет "МИСиС" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2011110127

Приоритет изобретения 17 марта 2011 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Российской Федерации 27 февраля 2013 г.

Срок действия патента истекает 17 марта 2031 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Б.П. Симонов





РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2213529

Российским агентством по патентам и товарным знакам на основании Патентного закона Российской Федерации, введенного в действие 14 октября 1992 года, выдан настоящий патент на изобретение

СПОСОБ КЛИПИРОВАНИЯ СОСУДОВ, МЯГКОЭЛАСТИЧНЫХ ТРУБЧАТЫХ СТРУКТУР И ФИКСИРОВАНИЯ ТКАНЕЙ И КЛИПСА ДЛЯ ЕГО ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

Патентообладатель(ли):

*Московский государственный институт стали и сплавов
(технологический университет)*

по заявке № 2001126238, дата поступления: 26.09.2001

Приоритет от 26.09.2001

Автор(ы) изобретения:

*Рыклина Елена Прокопьевна, Прокошкин Сергей Дмитриевич,
Хмелевская Ирина Юрьевна, Ипаткин Руслан Валерьевич*

Патент действует на всей территории Российской Федерации в течение 20 лет с 26 сентября 2001 г. при условии своевременной уплаты пошлины за поддержание патента в силе

Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Российской Федерации

г. Москва, 10 октября 2003 г.

Генеральный директор

А.Д. Корчагин
А.Д. Корчагин



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2565823

СПОСОБ СШИВАНИЯ РВАННЫХ И РЕЗАННЫХ РАН В УСЛОВИЯХ ЭКСТРЕННОЙ ХИРУРГИИ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ЕГО ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2014128485

Приоритет изобретения 11 июля 2014 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 23 сентября 2015 г.

Срок действия патента истекает 11 июля 2034 г.

Заместитель руководителя Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Л.Л. Кирий





СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГОСУДАРСТВЕННОМ КОМИТЕТЕ СССР ПО НАУКЕ И ТЕХНИКЕ
(ГОСКОМИЗОБРЕТЕНИЙ)

АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

№

1759034

На основании полномочий, предоставленных Правительством СССР, Госкомизобретений выдал настоящее авторское свидетельство на изобретение:

"Способ обработки сплавов системы $Ti-Ni$ с эффектом памяти формы"

Автор (авторы): Рыклина Елена Прокопьевна и другие, указанные в описании

Заявитель: МОСКОВСКИЙ ИНСТИТУТ СТАЛИ И СПЛАВОВ И
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР ХИРУРГИИ АМН СССР

Заявка № 4796596 Приоритет изобретения 27 февраля 1990г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений СССР

1 мая 1992г.

Действие авторского свидетельства распространяется на всю территорию Союза ССР.

Председатель Комитета

Начальник отдела

Рассея
Зинин



НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2134558

На основании Патентного закона Российской Федерации, введенного в действие 14 октября 1992 года, Российским агентством по патентам и товарным знакам выдан настоящий патент на изобретение

**УСТРОЙСТВО ДЛЯ ЭКСТРАВАЗАЛЬНОЙ КОРРЕКЦИИ
ФУНКЦИИ КЛАПАНОВ МАГИСТРАЛЬНЫХ ВЕН**

Патентообладатель(ли):

см. на обороте

по заявке № 96106146, дата поступления: 29.03.96

Приоритет от 29.03.96

Автор(ы) изобретения:

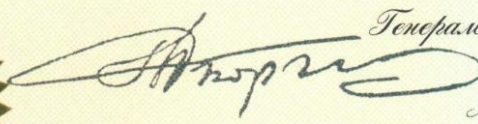
см. на обороте

Патент действует на всей территории Российской Федерации в течение 20 лет с **29 марта 1996 г.** при условии своевременной уплаты пошлины за поддержание патента в силе

Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Российской Федерации

г. Москва, **20 августа 1999 г.**



Генеральный директор

А.Д. Корогодин

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2127566

На основании Патентного закона Российской Федерации, введенного в действие 14 октября 1992 года, Российским агентством по патентам и товарным знакам выдан настоящий патент на изобретение

СВЕРХУПРУГИЕ НИТИНОВЫЕ КАВА-ФИЛЬТРЫ "ФОНАРИК" И "ПАУК"

Патентообладатель(ли):

*Московский государственный институт стали и сплавов
(Технологический университет)*

по заявке № 96106169, дата поступления: 29.03.96

Приоритет от 29.03.96

Автор(ы) изобретения:

см. на обороте

Патент действует на всей территории Российской Федерации в течение 20 лет с **29 марта 1996 г.** при условии своевременной уплаты пошлины за поддержание патента в силе

Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Российской Федерации

г. Москва, **20 марта 1999 г.**



Генеральный директор
А.Д. Корчагин



СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГОСУДАРСТВЕННОМ КОМИТЕТЕ СССР ПО НАУКЕ И ТЕХНИКЕ
(ГОСКОМИЗОБРЕТЕНИЙ)

АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

№

1732049

На основании полномочий, предоставленных Правительством СССР, Госкомизобретений выдал настоящее авторское свидетельство на изобретение:
"Соединение цилиндрических деталей"

Автор (авторы): Рыклина Елена Прокопьевна и другие,
указанные в описании

МОСКОВСКИЙ ИНСТИТУТ СТАЛИ И СПЛАВОВ

Заявитель:

Заявка №

4877368

Приоритет изобретения 31 июля 1990г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений СССР

8 января 1992г.

Действие авторского свидетельства распространяется на всю территорию Союза ССР.

Председатель Комитета

Начальник отдела



Ю. В. Семен
Зинин



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2127567

На основании Патентного закона Российской Федерации, введенного в действие 14 октября 1992 года, Российским агентством по патентам и товарным знакам выдан настоящий патент на изобретение

СВЕРХУПРУГИЙ НИТИНОВЫЙ КАВА-ФИЛЬТР "КАЛЕЙДОСКОП"

Патентообладатель(ли):

*Московский государственный институт стали и сплавов
(Технологический университет)*

по заявке № 96106171, дата поступления: 29.03.96

Приоритет от 29.03.96

Автор(ы) изобретения:

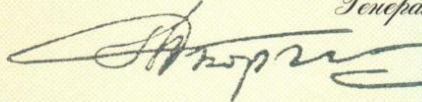
*Рыкина Елена Прокопьевна, Сылев Павел Андреевич,
Шебряков Владимир Владимирович, Белый Юрий Николаевич*

Патент действует на всей территории Российской Федерации в течение 20 лет с **29 марта 1996 г.** при условии своевременной уплаты пошлины за поддержание патента в силе

Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Российской Федерации

г. Москва, **20 марта 1999 г.**



Генеральный директор

А.Д. Корогин



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ
РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО ПО ПАТЕНТАМ
И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ
(РОСПАТЕНТ)

ПАТЕНТ

№ 2108764

на **ИЗОБРЕТЕНИЕ**

"Устройство для доставки и способ имплантации спирального рентгеноэндопротеза сосудов и полых органов человека"

Патентообладатель (ли): Московский государственный институт стали и сплавов (технологический университет)

Автор (авторы): Рыклина Елена Прокопьевна и Прокошкин Сергей Дмитриевич

Приоритет изобретения 20 февраля 1996г.

Дата поступления заявки в Роспатент 20 февраля 1996г.

Заявка № 96103214

Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений 20 апреля 1998г.

ГЕНЕРАЛЬНЫЙ ДИРЕКТОР



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2231339

**СПОСОБ ХИРУРГИЧЕСКОГО ЛЕЧЕНИЯ ВЫСОКОЙ
ОСЛОЖНЕННОЙ БЛИЗОРУКОСТИ И УСТРОЙСТВО
ДЛЯ ЕГО ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ (ВАРИАНТЫ)**

Патентообладатель(ли): *Московский государственный
институт стали и сплавов
(Технологический университет) (RU), Московский
научно-исследовательский институт глазных болезней
им. Гельмгольца (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2002113713

Приоритет изобретения 28 мая 2002 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Российской Федерации 27 июня 2004 г.

Срок действия патента истекает 28 мая 2022 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной
собственности, патентам и товарным знакам



Б.П. Симонов



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2127565

На основании Патентного закона Российской Федерации, введенного в действие 14 октября 1992 года, Российским агентством по патентам и товарным знакам выдан настоящий патент на изобретение

СВЕРХУПРУГИЙ НИТИНОВЫЙ ПРОТИВОЭМБОЛИЧЕСКИЙ ИНТРАВЕНОЗНЫЙ ФИЛЬТР "ПЕСОЧНЫЕ ЧАСЫ"

Патентообладатель(ли):

*Московский государственный институт стали и сплавов
(Технологический университет)*

по заявке № 96106160, дата поступления: 29.03.96

Приоритет от 29.03.96

Автор(ы) изобретения:

см. на обороте

Патент действует на всей территории Российской Федерации в течение 20 лет с **29 марта 1996 г.** при условии своевременной уплаты пошлины за поддержание патента в силе

Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Российской Федерации

г. Москва, **20 марта 1999 г.**



Генеральный директор
А.Д. Корсагин

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2231339

**СПОСОБ ХИРУРГИЧЕСКОГО ЛЕЧЕНИЯ ВЫСОКОЙ
ОСЛОЖНЕННОЙ БЛИЗОРУКОСТИ И УСТРОЙСТВО
ДЛЯ ЕГО ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ (ВАРИАНТЫ)**

Патентообладатель(ли): *Московский государственный
институт стали и сплавов
(Технологический университет) (RU), Московский
научно-исследовательский институт глазных болезней
им. Гельмгольца (RU)*

Автор(ы): *с.м. на обороте*

Заявка № 2002113713

Приоритет изобретения 28 мая 2002 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Российской Федерации 27 июня 2004 г.

Срок действия патента истекает 28 мая 2022 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной
собственности, патентам и товарным знакам



Б.П. Симонов

ПРИЛОЖЕНИЕ 4Б

дипломы международных выставок и салонов инноваций и инвестиций за
разработку медицинских устройств с эффектами памяти формы



Савез проналазача и аутора техничких унапређења Београда
Belgrade Association of Inventors and Authors of Technical Improvements

ЗЛАТНА МЕДАЉА **са ликом Николе Тесле**

Elena Ryklina, Sergey Prokoshin
Irina Khmelevskaya, Ruslan Ipatkin
MOSCOW STATE INSTITUTE OF STEEL AND ALLOYS

за проналазак

**METHOD OF KLIPPING VESSELS, SOFT-ELASTIC
TUBULAR STRUCTURES, FIXING TISSUES AND
THE DEVICE "KLOYST" FOR ITS REALIZATION**

Београд, 30.11.2007. г.

ИБ-022

П р е д с е д н и к

мр Ђуро Борак, дипл. инж



DIPLOMA

THIS DOCUMENT IS TO CERTIFY THAT

ELENA RYKLINA, SERGEY PROKOSHIN, IRINA KHMELEVSKAYA,
and RUSLAN IPATKIN

ARE AWARDED THE ASSOCIATION OF HUNGARIAN INVENTORS'

GENIUS MEDAL

FOR THEIR INVENTION:

METHOD OF KLIPPING VESSELS, SOFT-ELASTIC TUBULAR STRUCTURES, FIXING
TISSUES AND THE DEVICE "KLOYST" FOR ITS REALIZATION

PRESENTED ON THE RUSSIAN-HUNGARIAN INNOVATION DAYS
BUDAPEST

ON THIS 26TH DAY OF NOVEMBER IN THE YEAR OF 2007

JÁNOS SZÖLLÖSY
DEPUTY SECRETARY GENERAL



DR. ANDRÁS VEDRES
SECRETARY GENERAL

URKUNDE/CERTIFICATE



Internationale Fachmesse

»Ideen-Erfindungen-Neuheiten« Nürnberg

International Trade Fair

»Ideas-Inventions-New Products« Nuremberg

Erfindung Universität / Hochschule
Invention University / College

Sergey Prokoshkin, Elena Ryklina, Irina Khmelevskaya, Victor Suturin, Mikhail
Suturin, Artem Chernov-Kharaev, Andrey Korotitskiy

National University of Science and Technology "MISiS"

RUSSLAND

wurde für hervorragende Leistungen eine /
was awarded with

Silbermedaille

verliehen. /
for outstanding performances.

Erfindung / Neuheit – invention / new product

Endoskopische Erweiterung von Darmverengungen
Endoscopic device ballooning and stenting bowel constrictions

29. Oktober 2016

International Jury of iENA 2016

Kom. Rat Volkwin Hoffelner
Vorsitzender der Jury/Chairman of the jury

International Jury of iENA 2016

Prof. Dr. Ing. Elmar Wagner
2. Vorsitzender/Vice Chairperson



ПЕРВЫЙ МЕЖДУНАРОДНЫЙ САЛОН ИННОВАЦИЙ И ИНВЕСТИЦИЙ

МОСКВА, ВВЦ, 7-10 ФЕВРАЛЯ 2001г.

ДИПЛОМ

*Награждается
Серебряной медалью
Московский Государственный
институт стали и сплавов
(технологический университет)
за разработку
“Экстравазальный корректор
с памятью формы для клапанов
магистральных вен”*

А.Н. ДОНДУКОВ
Председатель Оргкомитета,
Министр промышленности,
науки и технологий
Российской Федерации

Ж.И. АЛФЕРОВ
Председатель
Международного жюри,
Лауреат Нобелевской
премии, академик

SEOUL INTERNATIONAL INVENTION FAIR

GOLD PRIZE

presented to

**PROKOSHKIN SERGEY / RYKLINA ELENA /
KHMELEVSKAYA IRINA / SUTURIN VICTOR / SUTURIN MIKHAIL /
CHERNOV-KHARAEV ARTEM / KOROTITSKIY ANDREY**

from

National University of Science and Technology «MISiS»

RUSSIA

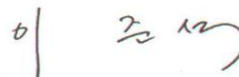
in recognition of excellent and creative efforts to invent

**ENDOSCOPIC DEVICE BALLOONING AND STENTING BOWEL
CONSTRICTIONS**

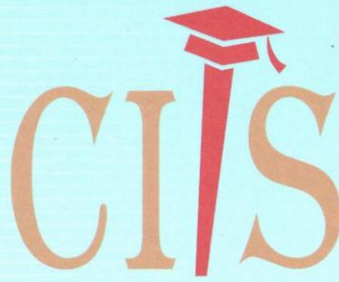
exhibited at the
Seoul International Invention Fair 2016
organized by the
Korea Invention Promotion Association
in Seoul, KOREA
December 1st - December 4th, 2016



Koo Cha-yol
Chairman
Korea Invention Promotion
Association



Lee Joon-seok
President
Korea Invention Promotion
Association



SPECIAL AWARD

This is awarded to

*Prokoshkin Sergej, Khmelevskaja Irina, Ryklina Elena,
Korotitskij Andrej, Chernov-Kharaev Artem, Suturin Mikhail,
Ipatkin Ruslan*

National University of Science and Technology «MISiS», Russia

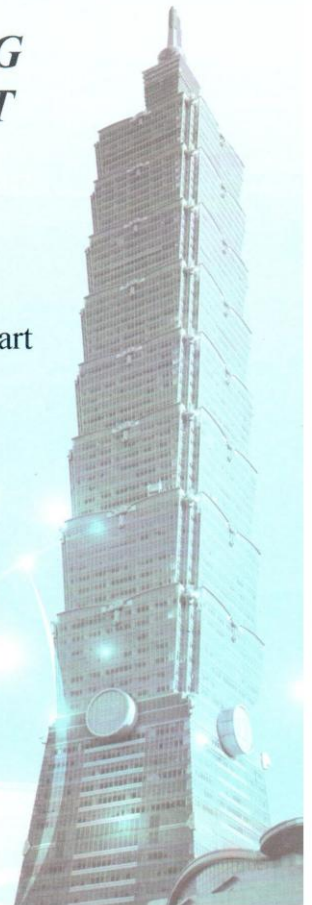
for

***MEDICAL DEVICES USING
SHAPE MEMORY EFFECT***

2016 Taipei International Invention Show and Technomart
Taipei, Taiwan
September 30, 2016

Chinese Innovation & Invention Society (TAIWAN)

Mr. Wu, Kou-Chen, President of CIIS
Sep 30, 2016





Spanish Inventors Club

SPECIAL INNOVATION AWARD 2017 for the best medicine invention

*The Office for Inventions and Inventors
has the honor to give hereby, the special award to:*

Mr. / Mrs. Prokoshkin S.D., Khmelevskaja I.J., Ryklina E.P., Korotitskij A.V.,
Chernov-Kharaev A.N., Suturin M.V., Ipatkin R.V.
from NUST «MISIS», GLOBETEK 2000

For the invention:

MEDICAL DEVICES USING SHAPE MEMORY EFFECT

Innova Barcelona
4-6 May 2017


Manuel Matellán
General - Director

No. HK-20150064



2015 International Invention Design Competition

DIPLOMA **Gold Medal**

香港

Awarded to

Prokoshkin Sergej Dmitrievich, Khmelevskaja Irina Jur'evna, Ryklima Elena
Prokop'evna, Korotinskij Andrej Viktorovich, Chernov-Kharaev Artemi Nikolaevich,
Sutarin Mikhail Vladimirovich, Ipatkin Ruslan Valer'evich

from

Russia

for

Medical Devices Using Shape Memory Effect

THE PRESIDENT OF JURY

Prof. Shu Geng

THE CHAIRMAN OF I IDC

Dr. Wu Koa-Chen

HONG KONG, 3-5 DECEMBER 2015



2016 台北國際發明暨技術交易展

2016 TAIPEI INT'L INVENTION SHOW & TECHNOMART

【Patentee/Patent Applicant】Prokoshkin Sergej Dmitrievich Khmelevskaja Irina
Jur'evna Ryklina Elena Prokop'evna Korotitskij Andrej
Viktorovich Chernov-Kharaev Artem Nikolaevich Suturin Mikhail
Vladimirovich Ipatkin Ruslan Valer'evich

之

【Patent】Medical devices using shape memory effect
榮獲「2016 台北國際發明暨技術交易展」－發明競賽

金牌獎

特頒此狀，以茲表揚

發明競賽評審委員會主任委員

2016 年 9 月 30 日 於 臺 北 市

This

Gold Medal Award
is presented to

【Patent】Medical devices using shape memory effect

【Patentee/Patent Applicant】Prokoshkin Sergej Dmitrievich Khmelevskaja Irina
Jur'evna Ryklina Elena Prokop'evna Korotitskij Andrej
Viktorovich Chernov-Kharaev Artem Nikolaevich Suturin Mikhail
Vladimirovich Ipatkin Ruslan Valer'evich

2016 Taipei International Invention Show & Technomart
Invention Contest

Award Committee Chair
September 30, 2016, Taipei City

DIPLÔME

Ginventions
eneva

SALON INTERNATIONAL DES INVENTIONS GENÈVE

Après examen, le jury International a décidé:

de remettre à:

PROKOSHIN Sergej, KHMELEVSKAJA Irina, RYKLINA Elena,
KOROTITSKIJ Andrej, CHERNOV-KHARAEV Artem, SUTURIN Mikhaïl,
IPATKIN Ruslan

pour l'invention:

Dispositifs médicaux qui utilisent l'effet mémoire de forme



MÉDAILLE DE BRONZE
BRONZE MEDAL
BRONZEMEDAILLE

Genève, le 15 avril 2016


le Président du jury: David Taj


le Président du Salon: Jean-Luc Vicent



MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENTIFIC RESEARCH
NATIONAL AUTHORITY FOR SCIENTIFIC RESEARCH AND INNOVATION

PRIZE

of the
**NATIONAL AUTHORITY
FOR SCIENTIFIC RESEARCH AND INNOVATION
ROMANIA**

On behalf of the **Scientific Community of ROMANIA** this diploma is awarded to
*Prokoshkin Sergej, Kemelevskaja Irina, Rykline Elena,
Kozlitskij Andrij, Chernen - Khrazer Artur, Sutaniklikhan, Ipatov Roza*
- National University of Science and Technology "Misis" -
- RUSSIAN FEDERATION -
for the high scientific and technological level of invention
Medical devices using shape memory effect

presented at the World Exhibition of Inventions,
Research and New Technologies - INNOVA 2015, Brussels

President,

Tudor PRISECARU



innova
BRUSSELS: 19 - 21 NOV. 2015

KOREA INVENTION PROMOTION ASSOCIATION



SIIF Seoul
International
Invention Fair

Silver Prize

presented to

**PROKOSHKIN SERGEJ / KHMELEVSKAJA IRINA / RYKLINA ELENA /
KOROTITSKIJ ANDREJ / CHERNOV-KHARAEV ARTEM /
SUTURIN MIKHAIL / IPATKIN RUSLAN**

from

RUSSIA

in recognition of excellent and creative efforts to invent

MEDICAL DEVICES USING SHAPE MEMORY EFFECT

exhibited at the
Seoul International Invention Fair 2015
organized by the
Korea Invention Promotion Association
in Seoul, KOREA
November 26th - November 29th, 2015

조 은 영

Cho Un-young
President

Korea Invention Promotion Association



구 차 욱

Koo Cha Yol
Chairman

Korea Invention Promotion Association



DIPLOMA

Eureka!

THE WORLD EXHIBITION ON INVENTIONS,
RESEARCH AND NEW TECHNOLOGIES

to

Prokoshkin Sergej Khmelevskaja Irina Ryklina Elena
Korotitskij Andrej Chernov-Kharaev Artem Suturin
Mikhail Ipatkin Ruslan

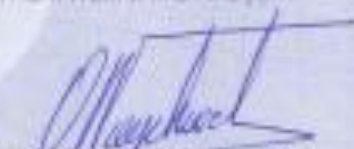
National University of Science and Technology «MISiS»

for the innovation

Medical devices using shape memory effect

Gold medal with mention

THE PRESIDENT OF
THE INTERNATIONAL JURY



Brussels, 24th November 2015

THE PRESIDENT



Russian Federation

02



Taiwan Prominent Inventor League

Diploma

**Award of Special Attending Nuremberg
International Invention Exhibition within
Honoring New Invented Productions**

MEDICAL DEVICES USING SHAPE MEMORY EFFECT

Prokoshkin Sergej, Khmelevskaja Irina, Ryklina Elena, Korotitskij
Andrej, Chernov-Kharaev Artem, Sutorin Mikhail, Ipatkin Ruslan

National University of Science and Technology «MISIS»

**FOUNDER : KAO FA YU
OCT. 31, 2015**

高 俊 宇
2015.10.31



«АРХИМЕД-2016»

ДИПЛОМ

Решением Международного Жюри
награждается

ЗОЛОТОЙ МЕДАЛЬЮ

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС»
за разработку «Медицинские приборы с использованием
эффектов памяти формы»

(Прокошкин С.Д., Хмелевская И.Ю.,
Рыклина Е.П., Коротицкий А.В.,
Чернов-Хараев А.Н., Сутурин М.В., Ипаткин Р.В.)

Председатель
Международного Жюри,
лётчик-космонавт РФ,
член-корреспондент РАН

Ю.М. Батурин

Президент Салона

Д.Н. Зозулин

Руководитель
Федеральной службы
по интеллектуальной
собственности

Г.П. Налимов

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL
PROPERTY



НАГРАЖДАЮТСЯ

Компания с ограниченной ответственностью Глобитек 2000,
ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС»,

за разработку «Способ создания гемостаза с возможностью восстановления кровотока
в трубчатых эластичных структурах организма и устройства для его осуществления»
(патент Российской Федерации № 2485908),

представленную на 64-м Всемирном салоне «Брюссель-Инновация/Эврика 2015»

(авторы: Прокошкин Сергей Дмитриевич, Хмелевская Ирина Юрьевна,
Рыжкова Елена Прокопьевна, Коротичкин Андрей Викторович, Чернов-Хараев
Артем Николаевич, Суторин Михаил Владимирович, Ипаткин Руслан Валерьевич)

(Бельгия, 19 - 21 ноября 2015 г.)



Руководитель

 Г.П. Ивалиев

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL
PROPERTY



НАГРАЖДАЕТСЯ

За разработку «Медицинские приборы с использованием эффектов памяти формы»
(патенты Российской Федерации № 2492824, 2485908,
Заявки РСТ/AU2011/001561, РСТ/AU2011/001586),
представленную на 44-й Международной выставке изобретений
«INVENTIONS GENEVA»
(13 - 17 апреля 2016 г., г. Женева, Швейцария)

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Авторы: Прокошвин Сергей Дмитриевич, Хмелевская Ирина Юрьевна,
Рыжкова Елена Прокопьевна, Коротицкий Андрей Викторович,
Чернов-Хараев Артем Николаевич, Сутурин Михаил Владимирович,
Ипаткин Руслан Валерьевич



Руководитель

 Г.П. Ивлиев

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL
PROPERTY



НАГРАЖДАЮТСЯ

Компания с ограниченной ответственностью Глобитек 2000,
ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»,
за разработку «Траловое устройство для извлечения инородных тел
из трубчатых органов»
(патент Российской Федерации № 2492824)
представленную на 64-м Всемирном салоне «Брюссель-Иннова/Эврика 2015»
(авторы: Прокошкин Сергей Дмитриевич, Хмелевская Ирина Юрьевна, Рыклина
Елена Прокопьевна, Коротичский Андрей Викторович, Чернов-Хараев Артем
Николаевич, Сутурин Михаил Владимирович)
(Бельгия, 19 - 21 ноября 2015 г.)



Руководитель

 Г.П. Ивлиев

ПРИЛОЖЕНИЕ 5 А

Акт об использовании результатов диссертационной работы
«Промышленным Центром МАТЭК-СПФ» при производстве проволоки с
характеристиками формовосстановления, существенно превышающими
ранее достигнутые

«Утверждаю»

Генеральный директор

ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ»

В.А. Андреев

« 09 »  2019 года

А К Т

об использовании результатов докторской диссертации Рыклиной Елены Прокопьевны
«Новый подход к управлению структурно-фазовым состоянием и характеристиками
формовосстановления никелида титана»

Настоящий акт подтверждает использование результатов диссертационной работы Рыклиной Елены Прокопьевны на тему: «Новый подход к управлению структурно-фазовым состоянием и характеристиками формовосстановления никелида титана», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук.

По результатам работы были предложены и опробованы оптимальные режимы термомеханической обработки для получения проволоки никелида титана с характеристиками формовосстановления, существенно превышающими ранее достигнутые: полная обратимая деформация $\varepsilon_r^{tot} = 15\text{--}19\%$; обратимая деформация $\varepsilon_r = 15\text{--}17\%$; обратимый эффект памяти формы $\varepsilon_{TW} = 4\text{--}5\%$.

Генеральный директор ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ»

к.т.н., член-корр. Академии Медико-Технических наук

 В.А. Андреев

Начальник производственного участка

ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ»

 Н.В. Якушевич

Список использованной литературы

1. В.Э. Гюнтер и др. Эффект памяти формы и их применение в медицине. Под ред. Л.А. Монасевича. Наука, Новосибирск, Россия. 1992. 741с.
2. Handbook of Coronary Stents. Rotterdam Thoraxcentre, Interventional Cardiology Group, Editor-in-Chief Patrik W Serruys, 1997. 163 p.
3. Материалы с эффектом памяти формы. Под. ред. Лихачева В.А.: в 4-х т. Т.1. СПб: НИИХ СПбГУ. 1997. 424 с.
4. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. Томск. 1998. 488 с.
5. S.A. Muslov, V.A. Andreev, A.B. Bondarev, P.Y. Sukhochev. Sverkhelastichnie splavi s effectom pam'yati formi v nauke, tekhnike i medicine (in Russian).
6. С.П. Беляев, А.Е. Волков, В.А. Ермолаев и др. Материалы с эффектом памяти формы. Санкт-Петербург, 1998. 268 с.
7. E.P. Ryklina, S.D. Prokoshkin, I.Yu. Khmelevskaya. Medical Applications. In: Shape memory alloys: fundamentals, modeling and applications. Ed. by V. Brailovski, S. Prokoshkin, P. Terriault, F. Trochu. Canada, (2003). P. 775–806.
8. Yu. Khmelevskaya, E.P. Ryklina, A.V. Korotitskiy. Application of Thermomechanically Treated Ti–Ni SMA, in: Shape Memory Alloys: Properties, Technologies, Opportunities, (Edited by N.Resnina, V.Rubanik). Trans Tech Publications, Pfaffikon, Switzerland, (2015) P. 603–648.
9. A.I. Razov. Application of Titanium Nickelide-Based Alloys in Engineering. The Physics of Metals and Metallography (ISSN 0031-918X) (2004) V.97. Suppl.1. P. 97–126.
10. S.D. Prokoshkin, V. Brailovski, K.E. Inaekyan, V. Demers, I.Yu. Khmelevskaya, S.V. Dobatkin, E.V. Tatyannin. Structure and properties of severely cold-rolled and annealed Ti–Ni shape memory alloys Mater. Sci. Eng. A 481–482 (2008) P. 114–118.
11. S. Miyazaki. Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, edited by T.W. Duerig, *et al.*, Butterworth-Heinemann, 1990. 394 p.
12. Eds. K. Otsuka and C.M. Wayman. Shape Memory Materials. Cambridge University. Press 1998. 284 p.
13. H. Funakubo, Editor. Shape Memory Alloys. New York: Gordon and Breach Science Publishers S.A. 1987. 275 p.
14. V. Brailovski, S. D. Prokoshkin, P. Terriault *et al.* Shape memory alloy: Fundamentals, modeling and applications. Montreal: ETS Publ. (2003). 851 p.
15. D. Treppmann, E. Hornbogen, and D. Wurzel. The effect of combined recrystallization and precipitation process on functional and structural properties in NiTi Alloys. Journal de

- physique IV. ICOMAT 95, Part II (1995) P. S8569 – S8574.
16. I.Yu. Khmelevskaya, S.D. Prokoshkin, V. Brailovski, K.E. Inaekyan, V. Demers, I.B. Gurtovaya, A.V. Korotitskiy, S.V. Dobatkin. Functional properties of Ti–Ni based shape memory alloys. *Advances in Science and Technology* (2008) V. 59. P. 156–161.
17. V. Brailovski, S. Prokoshkin, I. Khmelevskaya, K. Inaekyan, V. Demers, S. Dobatkin, E. Tatyannin. Interrelations between the properties and structure of thermomechanically treated equiatomic Ti–Ni alloy. *Mater. Sci. Eng. A* (2006) V. 438–440. P. 597–601.
18. С.Д. Прокошкин, В. Браиловский, И.Ю. Хмелевская, С.В. Добаткин, К.Э. Инаекян, В. Демерс, Е. Бастараш, Е.В. Татъянин. Формирование нанокристаллической структуры при интенсивной пластической деформации прокаткой и отжиге и повышение комплекса функциональных свойств сплавов Ti–Ni. *Известия РАН. Серия физическая* (2006) Т. 70. № 9. С. 1344–1348.
19. А.А. Ильин. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах. М.: Наука. 1994. 304 с.
20. А.А. Ильин, Н.Н. Гозенко, В.И. Скворцов, А.С. Никитин. Структурные изменения в сплавах на основе никелида титана при деформации и их влияние на характеристики восстановления формы. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 1987. №4. С. 88–93.
21. V. Brailovski, I.Yu. Khmelevskaya, S.D. Prokoshkin, V.G. Pushin, E.P. Rykлина and R.Z. Valiev. Foundations of Heat and Thermomechanical Treatments and Their Effect on the Structure and Properties of Titanium Nickelide-Based Alloys. *The Physics of Metals and Metallurgy* (2004) V. 97. Suppl. 1. P. 3–55.
22. В.Н. Хачин, В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев. Никелид титана: структура и свойства. М.: Наука. 1992. 160 с.
23. I.Yu. Khmelevskaya, S.D. Prokoshkin, L.M. Kaputkina *et al.* Low-temperature thermomechanical treatment of Ti–Ni alloys wire for regulation of shape memory properties. *Proc. Second Int. Conf. SMST–97. Pasific Grove* (1997) P. 65–70.
24. A.I. Lotkov, O.A. Kashin, V.N. Grishkov, K.N. Krukovskii. The influence of degree of deformation under *abc* pressing on evolution of structure and temperature of phase transformations of alloy based on titanium nickelide. *Physico-chemical principles of materials development. Inorganic Materials: Applied Research* (2015) V.6. No. 2. P. 96–104.
25. M. Nishida, C.M. Wayman and T. Honma. Electron microscopy studies of the Ti₁₁Ni₁₄ phase in an aged Ti–52 at. % Ni shape memory alloy. *Scripta Mater.* (1985). V. 19. №8. P. 983–987.
26. T. Tadaki, J. Nakata, K. Shimizu and K. Otsuka. Crystal structure, composition and

- morphology of a precipitate in an aged Ti-51 at. % Ni shape memory alloy. Trans. Jap. Inst. Met (1986) V.27. №10. P. 731–740.
- 27.K. Otsuka and X. Ren. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys. Progr. Mater.Sci. 50 (2005) 511 p.
- 28.J. Frenzel, E.P. George, A. Dlouhy *et al.* Influence of Ni on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys. Acta Mater (2010) 58. P. 3444–3458.
- 29.J. Khalil Allafi, X. Ren, G. Eggeler. The mechanism of multistage martensitic transformations in aged Ni-rich NiTi shape memory alloys. Acta Mater. (2002) V. 50. P. 793–803.
- 30.A. Dlouhy, J. Khalil-Allafi, G. Eggeler. Multiple-step martensitic transformations in Ni-rich NiTi alloys – an «*in-situ*» transmission electron microscopy investigation Philosophical magazine (2003) V. 83. № 3. P. 339–363.
- 31.В.И. Зельдович, В.Г. Пушин, Н.Ю. Фролова, В.Н. Хачин, Л.И. Юрченко. Фазовые превращения в сплавах никелида титана. I. Дилатометрические аномалии. ФММ (1990) №8. С. 90–96.
- 32.Da Silva E.P. Calorimetric analysis of the two-way memory effect in a NiTi alloy – experiments and calculations. Scripta Mater. (1999) V.40. №10. P. 1123–1129.
- 33.L. Bataillard, J.-E. Bidaux, R. Gotthardt. Interaction between microstructure and multiple-step transformation in binary NiTi alloys using in-situ transmission electron microscopy observations. Philosophical Magazine A. (1998) V. 78. Issue 2. P. 327–344.
- 34.J. Khalil-Allafi, G. Eggeler, A. Dlouhy, W. Schmahl, Ch. Somsen. On the influence of heterogeneous precipitation on martensitic transformations in a Ni-rich NiTi shape memory alloy. Mater. Sci. Eng : A (2004) V. 378. Issues 1–2. P. 148–151.
- 35.В.И. Зельдович, Г.А. Собянина, В.Г. Пушин, В.Н. Хачин. Фазовые превращения в сплавах никелида титана. II Процесс старения при непрерывном охлаждении. ФММ (1994) Т. 77 № 1. С. 114–120.
- 36.B. Karbakhsh Ravari and M. Nishida. *In situ* SEM studies of the transformation sequence of multistage martensitic transformations in aged Ti□50.8 at.% Ni alloys. Philisophical Magazine (2013). V. 93. No. 18. P. 2279–2296.
- 37.J. Khalil-Allafi, A. Dlouhy, G. Eggeler. Ni₄Ti₃-precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations. Acta Mater.. (2002) V. 50. №17. P. 4255–4274.
- 38.J. Khalil-Allafi, G. Eggeler, A. Dlouhy, W. Schmahl, Ch. Somsen. On the influence of heterogeneous precipitation on martensitic transformations in a Ni-rich NiTi shape memory alloy. Mater. Sci. Eng A (2004) V. 378. Issues 1–2. P. 148–151.

- 39.B. Karbakhsh Ravari, S. Farjami, M. Nishida. Effects of Ni concentration and aging conditions on multistage martensitic transformation in aged Ni-rich Ti–Ni alloys. *Acta Mater.* (2014) V. 69. P. 17–29.
- 40.X. Wang, S.Kustov, K.Li, D.Schryvers, B.Verlinden, V. Humbeeck. Effect of nanoprecipitates on the transformation behavior and functional properties of a Ti–50.8 at.% Ni alloy with micron-sized grains. *Acta Mater.* (2015) V. 82. P. 224–233.
- 41.K. Fujishima, M. Nishida, Y. Morizono, K. Yamaguchi, K. Ishiuchi, T. Yamamuro. Effect of heat treatment atmosphere on the multistage martensitic transformation in aged Ni-rich Ti–Ni alloys *Mater. Sci. Eng. A* (2006) V. 438–440. P. 489–494.
- 42.P. Filip and K. Mazanec. On precipitation kinetics in TiNi shape memory alloys. *Scripta Mater* (2001) V. 45. P. 701–707.
- 43.M.S. Shakeri, J. Khalil-Allafi, V. Abbasi-Chianeh, Arash Ghabchi. The influence of Ni_4Ti_3 precipitates orientation on two-way shape memory effect in a Ni-rich NiTi alloy. *JALCOM* 485 (2009) P. 320–323.
- 44.Ching-Yig Chang, David Vokoun, and Chen-Ti Hu. Two-way shape memory effect of NiTi alloy induced by constraint aging treatment at room temperature *Metallurgical and Materials Transactions A*. V. 32A. July (2001) P. 1629 – 1634.
- 45.S.Prokoshkin, V. Brailovski, K. Inaekyan *et al.* Thermomechanical treatment of TiNi intermetallic-based shape memory alloys, in: *Shape Memory Alloys: Properties, Technologies, Opportunities*. Ed. by N.Resnina and V.Rubanik. Trans Tech Publication, Pfaffikon, Switzerland (2015) P. 260–341.
- 46.Ю.К. Ковнеристый, С.Г. Федотов, Л.А. Матлахова, С.В. Олейникова. Эффекты запоминания формы и формообратимости сплава Ti–Ni в зависимости от деформации. *ФММ* (1986) Т. 62. Вып. 2. С. 344–349.
- 47.В.И. Зельдович, Г.А. Собянина, О.С. Ринкевич. Влияние степени деформации на эффект памяти формы и структуру мартенсита в никелиде титана. Дилатометрические эффекты мартенситных превращений. *ФММ* (1996) Т. 81. Вып. 3. С. 107–116 (г. Свердловск).
- 48.Yinong Liu, Yong Lui and J. Van Humbeeck. Two-way shape memory effect developed by martensite deformation in NiTi. *Acta Mater.* (1999).V. 47. No.1. P.199–209.
- 49.R. Lahoz, J.A. Puertolas. Training and two-way memory in NiTi alloys: influence on thermal parameters *Journal of Alloys and Compounds* 381 (2004) P. 130–136.
- 50.A. Danilov and A. Razov. Thermo-mechanical and functional properties of NiTi shape memory alloy at high strength rate loading, in: *Shape Memory Alloys: Properties, Technologies, Opportunities*. Ed. by N.Resnina and V.Rubanik, Eds. Trans Tech

- Publication, Pfaffikon, Switzerland (2015) P. 457–479.
- 51.D. Gunderov, A. Churakova, A. Lukyanov, E. Prokofiev, V. Pushin, A. Kreitchberg, S. Prokoshkin. Features of the mechanical behavior of ultrafine-grained and nanostructured TiNi alloys, *Materials Today: Proceedings* 4 (2017) P. 4825–4829.
 - 52.A. Radi, J.Khalil-Allafi, M. R. Etminanfar, S. Pourbabak, D.Schryvers, B.Amin-Ahmadi, Influence of stress aging process on variants of nano-Ni₄Ti₃ precipitates and martensitic transformation temperatures in NiTi shape. *Materials and Design* 142 (2018) 93–100.
 - 53.Nathan J. Bechle, Stelios Kyriakides. Evolution of phase transformation fronts and associated thermal effects in a NiTi tube under a biaxial stress state. *Extreme Mechanics Letters* *Extreme Mechanics Letters* (2016) V. 8. P. 55–63.
 - 54.S.C. Mao, J.F. Luo, Z. Zhang, M.H. Wu, Y. Liu, X.D. Han. EBSD studies of the stress-induced B2–B190 martensitic transformation in NiTi tubes under uniaxial tension and compression. *Acta Mater.* 58 (2010) P. 3357–3366.
 - 55.I. Kim, S. Miyazaki Effect of nano-scaled precipitates on shape memory behavior of Ti–50.9 at.%Ni alloy, *Acta Mater.* (2005) V. 53, Issue 17. P. 4545–4554.
 - 56.Bo Sun, Jianping Lin, M. W. Fu. Dependence of processing window and microstructural evolution on initial material state in direct electric resistance heat treatment of NiTi alloy, *Materials and Design* 139 (2018) P. 549–564.
 - 57.I. Khmelevskaya, E. Ryklina, S. Prokoshkin, M. Soutorine. Peculiarities of behaviour of Ti–50.7% Ni alloy for suturing of blood vessels. *Journal of Alloys and Compounds* 577 (2013) S752–S755.
 - 58.P. Buldakov, N. Resnina, A. Chumachenko, M. Stepanov, P. Nido, O. Loboda, N. Vasilyev. Functional and mechanical properties of the NiTi alloy as a material for an implantable device for repair of mitral valve prolapse, *Materials Today: Proceedings* 4 (2017) P. 4884–4888.
 - 59.I. Yu. Khmelevskaya, R. D. Karelin, S.D. Prokoshkin *et al.* Features of nanostructure and functional properties formation in Ti–Ni shape memory alloys subjected to quasi-continuous equal channel angular pressing. *Functional Materials and Nanotechnologies (FM&NT)* (2018). IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. 503 (2019) 012024 doi:10.1088/1757-899X/503/1/012024
 - 60.Z.G. Wang, X.T.Zu, P. Fu, J.Y. Dai, S. Zhu, L.M.Wang. Two-way shape memory effect of NiTi alloy coil extension springs *Materials and Engineering* (2003) P. 126–131.
 - 61.H. Scherngell, A.C. Kneissi. Training and stability of the intrinsic two-way shape memory effect in Ni–Ti alloys. *Scripta Mater.* (1998) V. 39. Issue 2. P. 205–212.

62. A. Bragov, A. Galieva, V. Grigorieva, A. Danilov, A. Konstantinov, A. Lomunov, A. Motorin, E. Ostropiko, A. Razov. Functional properties of TiNi shape memory alloy after high strain rate loading. *Materials Science Forum* (2013) V. 738–739. P. 326–331.
63. E. Ostropiko, A. Razov. Influence of storage time on two-way shape memory of TiNi alloy *Materials Today: Proceedings* (2017) V. 4. № 3. Part B. P. 4875–4878.
64. Ken Gall, Huseyin Sehitoglu. The role texture in tension-compression asymmetry in polycrystalline NiTi. *International Journal of Plasticity* 14 (1999) P.69–92.
65. S. Belyaev, N. Resnina, V. Pilyugin, D. Glazova, V. Zeldovich, N. Frolova Shape memory effects in Ti-50.2 at% Ni alloy with different grain size. *Mater. Sci. Eng. A* (2017) V. 706. P. 64–70; doi:10.1016/j.msea.(2017).08.113
66. H. Shahmir, M. Nili-Ahmadabadi, Y. Huang, J.M. Jung, H.S. Kim, T.G. Langdon, Shape memory effect in nanocrystalline NiTi alloy processed by high-pressure torsion, *Mater. Sci. Eng A* 626 (2015) 203–206
67. I. Ponikarova, Natalia Resnina, S. Belyaev, E. Iaparov Influence of maximum thermal cycle temperature on the two-way shape memory effect in TiNi Alloy *Materials Today: Proceedings* 4 (2017) P. 4737–4742.
68. N. Resnina, S. Belyaev, V. Pilugin, Diana Glazova Mechanical behavior of nanostructured TiNi shape memory alloy with different grain size *Materials Today: Proceedings* 4 (2017) P. 4841–4845
69. A. Lotkov, V. Grishkov, D. Zhapova, V. Timkin, A. Baturin, O. Kashin. Superelasticity and shape memory effect after warm abc-pressing of TiNi-based alloy. *Materials Today: Proceedings* 4 (2017) P. 4814–4818 www.materialstoday.com/proceedings. 2214-7853 © (2017) Elsevier Ltd. The second conference “Shape memory alloys”. Available online at www.sciencedirect.com
70. V.N. Grishkov, A.I. Lotkov, A.A. Baturin, V.N. Timkin, and D.Yu. Zhapova. Comparative Analysis of Inelastic Strain Recovery and Plastic Deformation in a Ti49.1Ni50.9 (at %) Alloy under Torsion and Bending. *Advanced Materials with Hierarchical Structure for New Technologies and Reliable Structures*. AIP Conf. Proc. 1683, 0(2006)7-1–0(2006)7-5; doi: 10.1063/1.4932757
71. С.П. Бе́ляев, С.Л. Кузьмин, В.А. Лихачев. Обратимый эффект памяти формы как результат термоциклической тренировки под нагрузкой *Журнал: Проблемы прочности* (1988) Вып. №7. С. 50–54.
72. С.П. Бе́ляев, Н.Н. Реснина, А.В. Сибирев, А.Е. Волков. Изменение деформации при термоциклировании сплава TiNi. *Материалы конференции «Сплавы с эффектом*

- памяти формы: свойства, технолгии, перспективы» 26–30 мая 2014 Витебск, Беларусь. УО «ВГТУ» (2014) С. 27–29.
73. С.П. Беляев, Н.Н. Реснина, А.В. Сибирев. Влияние режима термоциклирования на накопление необратимой деформации в сплаве никелида титана. Сборник материалов XX Петербургских чтений по проблемам прочности. Санкт-Петербург, 14–16 апреля 2012 г. Изд-во Санкт-Петербургский Государственный университет, (2012) Ч.1. С.191–193.
74. R. Lahoz, J.A. Puertolas. Training and two-way memory in NiTi alloys: influence on thermal parameters Journal of Alloys and Compounds 381 (2004) P. 130–136.
75. X. Wang, B. Verlinden, J. Van Humbeeck. Effect of Aging Temperature and time on the Transformation Behavior of a Ti-50.8 at.% Ni Alloy with Small Grains. Materials Today: Proceedings (2015) V. 2. Suppl. 3. P. S565–S568.
76. B. Verlinden and J. V. Humbeeck. Effect of grain size on aging microstructure as reflected in the transformation behavior of a low-temperature aged Ti–50.8 at.% Ni alloy. Scripta Mater. (2013) V. 69. №7. P. 545–548.
77. X. Wang, S. Kustov, B. Verlinden, J. V. Humbeeck. Fundamental Development on Utilizing the R-phase Transformation in NiTi Shape Memory Alloys. Shape Mem. Superelasticity (2015) V.1. № 2. P. 231–239.
78. Yinong Liu, Yong Lui and J. Van Humbeeck. Two-way shape memory effect developed by martensite deformation in NiTi. Acta Mater. (1999) V. 47. No.1. P. 199–209.
79. E. Prokofiev, J. Burow, E. Payton, R. Zarnetta, J. Frenzel, D. Gunderov, R. Valiev, G. Eggeler. Suppression of Ti_3Ni_4 Precipitation by grain size Refinement in Ni-Rich NiTi Shape Memory Alloys. Advanced Engineering Materials (2010) V. 12. No 8. P. 747 – 753.
80. Н.Н. Куранова, Д.В. Гундеров, А.Н. Уксусников, А.В. Лукьянов, Л.И. Юрченко, Е.А. Прокофьев, В.Г. Пушин, Р.З. Валиев. Влияние термообработки на структурные и фазовые превращения и механические свойства сплава TiNi, подвергнутого интенсивной пластической деформации кручением. ФММ (2009) Т. 108. №6. С. 589–601.
81. E. Ryklina, A. Korotitskiy, I. Khmelevskaya, S. Prokoshkin, K. Polyakova, A. Kolobova, M. Soutorine, A. Chernov. Control of phase transformations and microstructure for optimum realization of one-way and two-way shape memory effects in removable surgical clips. Materials and Design 136 (2017) P. 174–184.
82. С.В. Олейникова, С.Д. Прокошкин, Л.М. Капуткина и др. Влияние старения на механическое поведение сплава Ti-50.7% Ni. Технология легких сплавов (1990)

№ 4. С. 28–34.

- 83.С.В. Олейникова, Л.П. Фаткулина, И.Ю. Хмелевская, А.А. Кадников. Исследование полуфабрикатов из сплава TiNiK с существенно разным пределом текучести. Технология легких сплавов (1990) №4. С. 39–44.
- 84.П.Г. Сысолятин, В.Э. Гюнтер, С.П. Сысолятин и др. Новые технологии в челюстно-лицевой хирургии. Томск 2001. 290 с.
- 85.В.Э. Гюнтер. Имплантаты с памятью формы в медицине. Northampton–Massachusetts, 2002. 232 с.
- 86.Биосовместимые материалы и имплантаты с памятью формы. Под ред. В.Э. Гюнтера. Томск, Нортхэмптон, МА 2001. 256 с.
- 87.ГОСТ 13813–68. Металлы. Метод испытания на перегиб листов и лент толщиной менее 4 мм.
- 88.В.С. Золотаревский. Механические свойства металлов. М.: Металлургия 1983. 400 с.
- 89.С.С. Горелик, С.В. Добаткин, Л.М. Капуткина. Рекристаллизация металлов и сплавов. Под научной ред. С.С. Горелика. 3-е издание, переработанное и дополненное. М.: МИСиС. 2005. 432 с.
- 90.ASTM F(2004)-17, Standard Test Method for Transformation Temperature of Nickel-Titanium Alloys by Thermal Analysis, ASTM International, West Conshohocken, PA – 2017.
- 91.A. Dlouhy, J. Kahalil-Allafi, G. Eggeler. On the Determination of the Volume Fraction of Ni₄Ti₃ Precipitates in Binary Ni-Rich NiTi Shape Memory Alloys. Z. Metallkd. –(2004) V. 95(6) P. 518–524.
- 92.Shape memory alloys: fundamentals, modeling and applications. Ed. by V. Brailovski, S. Prokoshkin, P. Terriault, F. Trochu., Canada, 2003, 851 p.
- 93.Edited by N. Resnina, V. Rubanik. Shape Memory Alloys: Properties, Technologies, Opportunities. Trans Tech Publications, Pfaffikon, Switzerland 2015. 640 p.
- 94.S.D. Prokoshkin, A.V. Korotitskiy, V. Brailovski, S. Turenne, I.Yu. Khmelevskaya I.B. Trubitsyna. On the lattice parameters of phases in binary Ti-Ni shape memory alloys Acta Mater. (2004) V. 52. P. 4479–4492.
- 95.В.И. Зельдович, И.В. Хомская, Н.Ю. Фролова и др. О зарождении R-мартенсита в никелиде титана. ФММ (2001) Т. 92. №5. С. 71–76.
- 96.S. Cao, M. Nishida, D. Schryvers. Quantitative three-dimensional analysis of Ni₄Ti₃ precipitate morphology and distribution in polycrystalline Ni–Ti. Acta Mater. (2011) №59. P. 1780–1789.

- 97.S.D. Prokoshkin, A.V. Korotitskiy, V. Brailovski, S. Turenne, I.Yu Khmelevskaya, I.V. Trubitsyna. On the lattice parameters of phases in binary Ti-Ni shape memory alloys *Acta Mater.* (2004) V.52. P. 4479–4492.
- 98.S.D. Prokoshkin, A.V. Korotitskiy, V.M. Gundyrev, V.I. Zeldovich. Low-temperature X-ray diffraction study of martensite lattice parameters in binary Ti-Ni alloys. *Materials science Engineering* (2008) V. 481. P. 489–493.
- 99.Сплавы никелида титана с памятью формы. Часть I. Структура и фазовые превращения. Под научной редакцией В.Г. Пушина. Изд. РАН, Екатеринбург 2006. 440 с.
100. А.Ю. Колобова, Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин, К.Э. Инакян, В. Браиловский. Исследование эволюции структуры и кинетики мартенситных превращений в никелиде титана при изотермическом отжиге после горячей поперечно-винтовой прокатки. *ФММ* 119 (2018) № 2. 144–156. (A.Y. Kolobova, E.P. Ryklina, S.D. Prokoshkin, K.E. Inaekyan, V. Brailovskii. Study of the Evolution of the Structure and Kinetics of Martensitic Transformations in a Titanium Nickelide upon Isothermal Annealing after Hot Helical Rolling. *Phys. Met. Metallogr.* 119 (2018) (2) P. 134–145.
101. С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Москва, МИСИС 1994. 328 с.
102. Y. Zheng, F. Jiang, L. Li, H. Yang, Y. Liu. Effect of ageing treatment on the transformation behaviour of Ti–50.9 at.% Ni alloy. *Acta Mater.* (2008) V.56 . Issue 4. P. 736–745.
103. X. Wang, K. Li, D. Schryvers, B. Verlinden, V. Humbeeck. R-phase transition and related mechanical properties controlled by low-temperature aging treatment in a Ti–50.8 at.% Ni thin wire. *Scripta Mater.* (2014) V. 72–73. P. 21–24.
104. B. Verlinden and J. V.Humbeeck. Effect of grain size on aging microstructure as reflected in the transformation behavior of a low-temperature aged Ti–50.8 at.% Ni alloy *Scripta Mater.* (2013) V. 69. №7. P. 545–548.
105. S. Prokoshkin, V. Brailovski, I. Khmelevskaya, S. Dobatkin, K. Inaekyan, V. Turilina, V. Demers, E. Tatyannin. Creation of substructure and nanostructure by thermomechanical treatment and control of functional properties of Ti-Ni alloys with shape memory effect. *Metal Science and Heat Treatment* (2005) V.47. No.5–6. P. 182–187.
106. С.Д. Прокошкин, В. Браиловский, А.В. Коротицкий, К.Э. Инакян, А.М. Глезер. Особенности формирования структуры никелида титана при термомеханической обработке, включающей холодную пластическую деформацию от умеренной до интенсивной. *ФММ* (2010) Т.110. № 3. С. 305–320.

107. S. Prokoshkin, V. Brailovski, S. Dubinskiy, K. Inaekyan, A. Kreitsberg. Gradation of nanostructures in cold-rolled and annealed Ti–Ni shape memory alloys. *Shape Memory and Superelasticity* (2016) V. 2. № 1. P. 12–17.
108. V. Brailovski, S.D. Prokoshkin, K.E. Inaekyan, V. Demers, I.Yu. Khmelevskaya, S.V. Dobatkin, E.V. Tatyannin. Structure and Properties of the Ti–50.0 at.%Ni alloy after Strain Hardening and Nanocrystallizing Thermomechanical Processing. *Mater. Trans. JIM* (2006) Vol. 47. № 3. P. 795–804.
109. S.D. Prokoshkin, V. Brailovski, I.Yu. Khmelevskaya, K.E. Inaekyan, V. Demers, S.V. Dobatkin, E.V. Tatyannin. Structure and Properties of severely cold-rolled and annealed Ti–Ni shape memory alloys. *Mater. Sci. Eng.* (2008) V. 481–482. P. 114–118.
110. Н.Н. Куранова, Д.В. Гундеров, А.Н. Уксусников, А.В. Лукьянов, Л.И. Юрченко, Е.А. Прокофьев, В.Г. Пушин, Р.З. Валиев. Влияние термообработки на структурные и фазовые превращения и механические свойства сплава TiNi, подвергнутого интенсивной пластической деформации кручением/ ФММ (2009) Т. 108. №6. С. 589–601.
111. И.Ю. Хмелевская, М.И. Лагунова, С.Д. Прокошкин и др. Дилатометрическое и структурное исследование высокотемпературного формоизменения в сплавах на основе Ti–Ni при нагреве после НТМО // ФММ. 1998. Т. 85. № 5. С. 71–78.
112. А.И. Лотков, В.Н. Гришков, В.А. Удовенко, А.В. Кузнецов. Изменение структурного состояния β -фазы в условиях активного выделения $Ti_{11}Ni_{14}$. ФММ (1982) Т. 54. – С. 1202.
113. К.Э. Инаекян. Исследование взаимосвязи структуры и функциональных свойств термомеханически обработанных сплавов с памятью формы на основе Ti–Ni. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Москва, 2006.
114. S.D.Prokoshkin, I.Y.Khmelevskaya, S.V.Dobatkin, E.V.Tatyannin, I.B.Trubitsyna. Studies of severe plastic deformation conditions for amorphous and nanocrystalline structures formation in Ti–Ni based alloys. *Mater. Sci. Forum* (2006) V. 503-504. P. 481-486.
115. W. Huang. On the selection of shape memory alloys for actuators. *Materials and Design* 23(1) (2002) P. 11–19.
116. M. Leary, S. Huang, T. Ataalla, A. Baxter, A. Subic. Design of shape memory alloy actuators for direct power by an automotive battery. *Mater. Design* 43(0) (2013) P. 460–466.
117. С.Д. Прокошкин, В. Браиловский, А.В. Коротицкий, К.Э. Инаекян, А.М. Глезер. Особенности формирования структуры никелида титана при термомеханической

обработке, включающей холодную пластическую деформацию от умеренной до интенсивной. ФММ (2010) Т.110. № 3. С. 305–320.

118. V. Brailovski, S. Prokoshkin, K. Inaekyan, V. Demers. Functional properties of nanocrystalline, submicrocrystalline and polygonized Ti-Ni alloys processed by cold rolling and post-deformation annealing. *Journal of Alloys and Compounds* (2011) V. 509. No. 5. P. 2066–2075.

119. Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков. Физика металлов: Атомное строение металлов и сплавов. Учебник для вузов. М.: Атомиздат 1978. 352 с.

120. В.Н. Журавлев, В.Г. Пушин. Сплавы с термомеханической памятью и их применение в медицине. Изд. РАН, Екатеринбург 2000. 152 с.

121. В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев, В.Н. Хачин. Предпереходные явления и мартенситные превращения. Изд. РАН, Екатеринбург 1998, 368 с.

122. Y. Zhou, J. Zhang, G. Fan, X. Ding, J. Sun, X. Ren, K. Otsuka. Origin of 2-stage R-phase transformation in low-temperature aged Ni-rich Ti-Ni alloys. *Acta Mater.* (2005) V. 53. P. 5365–5377.

123. X. Wang, C. Li, B. Verlinden and J.V. Humbeeck. Effect of grain size on aging microstructure as reflected in the transformation behavior of a low-temperature aged Ti–50.8 at.% Ni alloy. *Scripta Mater.* (2013) V. 69. №7. P. 545–548.

124. М.Л. Бернштейн, Л.М. Капуткина, С.Д. Прокошкин. Отпуск стали. Москва, МИСиС, 1997 г., 337 с.

125. G. Gottstein, L.S. Shvindlerman, Grain boundary migration in metals: thermodynamics, kinetics, applications, Boca Raton, FL: CRC Press 2009. 674 p.

126. J.J. Burton and E.S. Machlin. Prediction of Segregation to Alloy Surfaces from Bulk Phase Diagrams. *Phys. Rev. Lett.* (1976) V.37 (21). P. 1433–1436.

127. S.N. Zhevnenko. Interfacial free energy of Cu–Co solid solutions. *Metal and Mat Trans A* (2013) V.44. P. 2533–2538.

128. S. Zhevnenko. Surface Free Energy of Copper-Based Solid Solutions. *J. Phys. Chem. C.* (2015) V. 119 (5). P. 2566–2571.

129. С.С. Горелик, С.В. Добаткин, Л.М. Капуткина. Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: МИСиС 2005. 432 с.

130. М.А. Штремель. Прочность сплавов. Часть 1. Дефекты решетки. Москва: МИСИС 1999. 384 с.

131. И.И. Новиков, В.С. Золотаревский, В.К. Портной и др. Металловедение, т. II, Термическая обработка. Сплавы. Москва 2009. 526 с.

132. R.W Cahn. *Physical metallurgy*. University of Sussex, England 1965. 323 p.

133. К.А. Полякова. Диссертация на соискание учетной степени кандидата технических наук «Формирование фазы Ti_3Ni_4 , стадийность мартенситных превращений и эффекты памяти формы в сплаве Ti–Ni с широким диапазоном размеров зерна. Москва 2018.
134. E.P. Ryklina, S.D. Prokoshkin, A.A. Chernavina, N.N. Perevoshchikova. On Functional Behavior of Strain-Aged Ti-Ni Alloy. *Advances in Science and Technology* (2008) V. 59 P. 162–167.
135. Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин, А.А. Чернавина, Н.Н. Перевощикова. Исследование параметров ЭПФ и ОЭПФ, наведенных термомеханической тренировкой в сплаве Ti–Ni Журнал функциональных материалов (2008) Т. 2. № 2. С. 60–66.
136. Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин, А.А. Чернавина, Н.Н. Перевощикова. Исследование влияния термомеханических условий наведения и структуры на эффекты памяти формы в сплаве Ti–Ni. *Материаловедение* (2010) № 1. С. 2–9.
137. E.P. Ryklina, S.D. Prokoshkin, A.A. Chernavina, N.N. Perevoshchikova. Investigation on the influence of thermomechanical conditions of induction and structure on the shape memory effects in Ti–Ni alloy. *Inorg. Mater. Appl* 1 (3) (2010) P. 188–194.
138. S. Prokoshkin, A. Korotitskiy, V. Brailovski *et al.* Crystal lattice of martensite and the reserve of recoverable strain of thermally and thermomechanically treated Ti–Ni shape memory alloys. *Phys. Metals Metallogr.* 112 (2004) P. 170–187.
139. V.I. Zeldovich, G.A. Sobyana, V.G. Pushin, V.N. Khachin. Phase transformations in titanium nickelide alloys. II Aging process under continuous cooling. *Phys. Metals Metallogr.*, 77 (1994) P. 114–120.
140. W. Tirry, D. Schryvers. High resolution TEM study of Ni_4Ti_3 precipitates in austenitic $Ni_{51}Ti_{49}$, *Mater. Sci. Eng., A* 378 (2004) P. 157–160.
141. Z. Yang, W. Tirry, D. Schryvers. Analytical TEM investigations on concentration gradients surrounding Ni_4Ti_3 precipitates in Ni–Ti shape memory material. *Scripta Mater.* 52 (2005) P. 1129–1134.
142. Yu. Chumlyakov, I. Kireeva, E. Panchenko, I. Karaman, H.J. Maier, E. Timofeeva. Shape memory effect and high-temperature superelasticity in high-strength single crystals, *J. Alloys Compd.* 577 (2013) P. 393–398.
143. Yu.I. Chumlyakov, I.V. Kireeva, E.Y. Panchenko, E.E. Timofeeva, I.V. Kretinina, O.A. Kuts (Eds.), *Shape Memory Alloys: Properties, Technologies, Opportunities*, Trans Tech Publication, Switzerland 2015. P. 107–173.

144. Yu.I. Chumlyakov, I.V. Kireeva, E.Y. Panchenko I. Karaman, H.J. Maier, E. Timofeeva. Shape memory effect and high-temperature superelasticity in high-strength single crystals. *Journal of Alloys and Compounds* (2013) V. 577 (Suppl.1). P. 393–398.
145. Yu.I. Chumlyakov, I.V. Kireeva, E.Y. Panchenko, E.E. Timofeeva, I.V. Kretinina, O.A. Kuts. Physics of thermoelastic martensitic transformation in high-strength single crystals in shape memory alloys *Shape Memory Alloys: Properties, Technologies, Opportunities / N.Resnina, V.Rubanik, Eds. Trans Tech Publication, Pfaffikon, Switzerland. 2015. P. 107–146.*
146. M.P. Kashchenko, V.G. Chashchina. Dynamic model of supersonic martensitic crystal growth. *Physics – Uspekhi* (2011) 54. № 4. P. 331–349.
147. S. Miyazaki, K. Otsuka. Development of shape memory alloys *ISIJ International* (1989) V.29. № 5. P. 353–377.
148. К.А. Полякова, Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин, С.М. Дубинский. Зависимость функциональных характеристик термомеханически обработанного никелида титана от размера структурных элементов аустенита. *ФММ* (2016) Т. 117. № 8. С. 845–855.
149. А. И. Лотков, Ю. Н. Коваль, В. Н. Гришков, Д. Ю. Жапова, В. Н. Тимкин, Г. С. Фирстов. Влияние деформации при тёплой прокатке на температуры мартенситных превращений и величину эффектов сверхэластичности и памяти формы в сплаве $Ti_{49,2}Ni_{50,8}$ (ат. %). *Перспективные материалы* (2015) №5. С. 50–61.
150. С.Д. Прокошкин, А.В. Коротицкий, В. Браиловский, К.Э. Инаеян, С.М. Дубинский. Кристаллическая решетка мартенсита и ресурс обратимой деформации термически и термомеханически обработанных сплавов Ti-Ni с памятью формы. *Физика металлов и металловедение* (2011) Т. 112. № 2. С. 180–198.
151. S.D. Prokoshkin, S. Turenne, I.Y. Khmelevskaya, V. Brailovski, F. Trochu. X-ray diffraction study of a high-temperature shape memory effect in titanium nickelide. *Phys. Met. Metallogr.* (2000) V. 90. No.2. P.128–133.
152. Патент РФ № 2608246 РФ «Способ температурно-деформационного воздействия на сплавы титан-никель с содержанием никеля 49-51 ат.% с эффектом памяти формы». Е. П. Рыклина, С.Д. Прокошкин, К.А. Вачиян, А.Ю. Крейцберг.
153. С.Д. Прокошкин, В. Браиловский, И.Ю. Хмелевская, С.В. Добаткин, К.Э. Инаеян, В.Ю. Турилина, В. Демерс, Е.В. Татьянан. Создание субструктуры и наноструктуры при термоменханической обработке и управление функциоональными свойствами Ti-Ni – сплавов с эффектом запоминания формы. *МиТОМ* (2005) №5. С. 24–29.

154. Свойства элементов: Справ. изд. в 2-х кн. Кн.1 под ред М.Е. Дрица –М.: Металлургия ГУП. 1997. С. 432.
155. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.1 под общ. Ред. Н.П. Лякишева – М.: Машиностроение. 1996. 992 с.
156. V. Chuprina. Examination of the process of oxidation of titanium nickelide // *Poroshkovaya Metallurgiya*. 316(4) (1989). P. 310–313.
157. V. Chuprina. A study of the process of oxidation of titanium nickelide. II Phase composition of the scale // *Poroshkovaya Metallurgiya*. 318(6) (1989). P. 57–61.
158. S.A. Shabalovskaya. Surface, corrosion and biocompatibility aspects of Nitinol as an implant material // *Bio-Medical Materials and Engineering* (2002) No 12. P. 69–109.
159. Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин, А.А. Чернавина, В.Я. Абрамов, Н.С. Крестников. Исследование влияния состояния поверхности изделий из сплавов Ti-Ni на параметры эффектов памяти формы. *Металлы* (2009) №6. С. 76–84.
160. US Patent 4671281 «Non-metallic, bio-compatible hemostatic clips (one piece wedge clip)» А.Н. Beroff, R.B. Duncan. The United States of America, Ethicon, Inc. USA 1987.
161. US Patent 4446865 A «Plastic ligating clips». S.J. Jewusiak. The United states of America, Ethicon, Inc. USA 1984.
162. EP Patent 0732078 B1 «Instrument for applying surgical clips». C. K. Braddock, J. D. Huggett, M. A. Murray, D. Stefanchik. The United States of America, Ethicon Endo-Surgery, Inc. 2000.
163. US Patent 5895394 A «Surgical Applicator for U-shaped clips». K.-E. Kienzle, R. Mayenberger, M. Nesper, D. Weisshaupt The United States of America, Aesculap Ag & Co. Kg 1999.
164. US 2013/0150870 A1 «Surgical instrument for removing surgical clips». P. Morales. US Patent Application Publication. The United States of America, Aesculap Ag. 2013.
165. R.C. Cook, L.W. Nifong, J.E. Enterkin. Significant reduction in annuloplasty operative time with the use of nitinol clips in robotically assisted mitral valve repair. *J. Thorac. Cardiovasc. Surg.* 133 (2007) P. 1264–1267.
166. G.D. Singh, T.W. Smith, Mitral stenosis due to dynamic clip-leaflet interaction during the MitraClip procedure: case report and review of current knowledge, *Cardiovasc.Revasc. Med.* 18 (4) (2017) P. 287–294.
167. R.L. Varcoe, A.B.P. Teo, M.H. Pelletier *et al.* An arteriovenous fistula model of intimal hyperplasia for evaluation of a nitinol U-clip anastomosis. *European J. Vasc. Endovasc. Surg.* 43 (2012) P. 224–231.

168. M. Ono, R.K. Wolf, D. Angouras, E.W. Schneeberger. Early experience of coronary artery bypass grafting with a new self-closing clip device. *J. Thorac & Cardiovascular Surgery* (2002) V. 123 No 4. P. 783–787.
169. A. Berdat, B. Kipfer, F.F. Immer *et al.* Facilitated vascular interrupted anastomosis in cardiovascular surgery with a new clip device. *J. Thorac & Cardiovasc. J Thorac Cardiovasc Surg.* (2002) P. 1256–1258.
170. A.C. Hill, T.P. Maroney, R. Virmani. Facilitated coronary anastomosis using a nitinol U-clip device: bovine model. *J. Thorac. Cardiovasc. Surg.* 121 (2001) P. 859–870.
171. A. Sedarat, Clips for closure of full-thickness defects, *Tech. Gastrointest. Endosc.* 17 (3) (2015) P. 129–135.
172. C.J. Griessenauer, M.R. Fusco, M.H. Chua, *et al.* Lazic aneurysm clip system for microsurgical clipping of cerebral aneurysms: transition to a new aneurysm clip system in an established cerebrovascular practice, *World Neurosurg.* 96 (2016) P. 454–459.
173. C. Fantoni, M. Medda, N. Mollichelli, *et al.* Clip-based arterial haemostasis after antegrade common femoral artery puncture, *Int. J. Cardiol.* 29 (2008) P. 427–429.
174. M.K. Pillai, S.T. Nair. “Hemostat forceps” a simple and useful adjuvant to clip applicator forceps for clipping saccular cerebral aneurysms – technical, *Interdisciplinary Neurosurgery: Advanced Techniques and Case note Management* 6 (2016) P. 62–64.
175. S.M. Russel. Design considerations for nitinol bone staples, *J. Mater. Eng. Perform.* 18 (2009) P. 831–835.
176. A.F. Saleeb, B. Dhakal, J.S. Owusu-Danquah. Assessing the performance characteristics and clinical forces in simulated shape memory bone staple surgical procedure: the significance of SMA material model, *Comput. Biol. Med.* 62 (2015) P. 185–195.
177. H. Willmott, Z. Al-Wattar, C. Halewood, M. Dunning, A. Amis. Evaluation of different shape-memory staple configurations against crossed screws for first metatarsophalangeal joint arthrodesis: a biomechanical study. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fas.2017.03.001>.
178. Патент РФ № 2213529 «Способ клипирования сосудов, мягкоэластичных трубчатых структур, фиксирования тканей и устройство "Клёст" для его осуществления (варианты)» 26.09.2001. Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин, И.Ю. Хмелевская, Р.В. Ипаткин.
179. Патент РФ 2485908 «Способ создания гемостаза с возможностью восстановления кровотока в трубчатых эластичных структурах организма и устройства для его осуществления». 27.06.2013. С.Д. Прокошкин, Е.П. Рыклина, И.Ю. Хмелевская и др.
180. Patent WO 2012/075532 A1 (2012) Surgical Clip and Clip Manipulation Device

- Therefore. M.V. Soutorine, A.N. Chernov-Haraev, S.D. Prokoshkin, E.P. Ryklina et al.
181. I.Yu. Khmelevskaya, S.D. Prokoshkin. Recovery stress, in: Shape Memory Alloys: Fundamentals, Modeling and Applications, ETS Publ., Montreal 2003 P. 233–258.
182. Патент РФ № 2635676 РФ «Способ деформационно-термической обработки для формирования функциональных характеристик медицинского клипирующего устройства из сплава Ti-Ni с памятью формы». А.В. Коротицкий, Е.П. Рыклина, И.Ю. Хмелевская и др.
183. V.N. Khachin, V.E. Gunter, D.B. Chernov, Two effects of the reversible change of shape in titanium nickelide, Phys. Met. Metallogr. 42 (3) (1976) 658–661.
184. Patent № WO2017201586 A1 «Gastrointestinal barrier implant and method of use, surgical anchor, and delivery tool for surgical anchors». H. Frydenberg 2016
185. M.P.Goldman, P.J.Mitchel. «Sclerotherapy treatment for varicose & telangiostatic veins in the United States: past, present & future», Dermatol Surg. Oncol. (1990) V.16(7). P. 606-607.
186. P.C.Smith, S.Sarin., J.Hasty, J.Sourr. «Sequential gradian pneumatic compression enhances venous ulcer healing: a randomised trial» Surgery (1990) V.108(5). P. 871-875,.
187. G.D. Konstantinova, A.E.Bogdanov. «Contemporary aspects of treatment of the venous chronic diseases» Ther. Arkhiv (1990) V.10. P. 125–128.
188. З.П.Зеленин, Н.З.Кураков. К вопросу о хирургической коррекции клапанной недостаточности. Хирургия (1979) №9. С. 27–29.
189. S.Raju and S.Jackson. Valvuloplasty in chronic venous insufficiency: A Worthwhile procedure? Vasa Supplement (1991) V. 33. P. 42–43.
190. Г.Г. Яблоков, А.И. Кириенко, В.Ю. Богачев. Хроническая венозная недостаточность, Москва, 1999, 128 с.
191. Л.Н.Веденский. Варикозная болезнь, Медицина Л., 1983. 356 с.
192. Патент РФ № 2134558 «Устройство для экстравазальной коррекции функции клапанов магистральных вен». С.Д. Прокошкин, Е.П. Рыклина, И.Ю. Хмелевская и др.
193. Патент РФ № 2102016 «Устройство для экстравазальной коррекции функции клапанов магистральных вен». С.Д. Прокошкин, И.Ю. Хмелевская, Е.П. Рыклина, и др.
194. Б.О. Мильков. Соединение тканей в хирургии. Черновцы. ОБЛПОЛИГРАФИЗДАТ.1992.С. 31–33.
195. В.Н. Егиев. Волшебный мир сшивающих аппаратов. Москва. «Центрь», 1995.
196. А.З. Нынчик Основы оперативной техники в хирургии. Практическое пособие. Тернополь, 2003. С. 106–107.

197. Патент РФ № 2565823 «Способ сшивания рваных и резаных ран (века) в условиях экстренной хирургии и устройство для его осуществления». М.Г. Катаев, М.А. Захарова, А.В. Коротицкий, Е.П. Рыклина, И.Ю. Хмелевская, С.Д. Прокошкин.
198. Patent WO 2013/095188 (2013) A1 «Method of surgical treatment of intestinal obstructions in narrow and large intestine and device for its realization». E.P. Ryklina, M. V. Soutorine, S.D. Prokoshkin et al.
199. Патент РФ №2231339 «Способ хирургического лечения высокой осложненной близорукости и устройство для его осуществления (варианты)» Е.П. Рыклина, И.Ю. Хмелевская, С.Д. Прокошкин, Е.П. Тарутта, Е.Н. Иомдина, Г.А. Маркосян и Л.Д. Андреева.
200. Патент № 2432917 «Универсальный способ внутрипротокового разрушения камней, разблокирования ущемленной в желчных протоках конкремента корзины Дормиа и корзина литотриптора и устройство для его осуществления». В.И. Ревякин, В.С. Прокушев, С.В. Гринев, К.В. Василенко, Е.П. Рыклина и А.В. Коротицкий.
201. Патент РФ № 2153863 «Протез для эндопротезирования сосудов и полых органов и устройство для его имплантации (варианты)» Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин, И.Ю. Хмелевская, И.Х. Рабкин.
202. Патент РФ № 2127565. «Сверхупругий нитиноловый противоэмболический интравенозный фильтр «Песочные часы» 20.02.1996. Рыклина Е.П., Максимович И.В., Шебряков В.В. и Белый Ю.Н.
203. Патент РФ № 2127566 «Сверхупругие нитиноловые кава-фильтры «Фонарик» и «Паук». Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин, В.В. Шебряков и Ю.Н. Белый.
204. Патент РФ № 2127567 «Сверхупругий нитиноловый кава-фильтр «Калейдоскоп» 20.02.1996. Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин, П.А. Сычев, В.В. Шебряков и Ю.Н. Белый.
205. Патент РФ № 2132653 от 17.01.1996 «Устройство для наложения подвесной холецистостомы». С.Д. Прокошкин, Е.П. Рыклина, И.Ю. Хмелевская, П.А. Сычев, С.А. Добродеев и Ю.Н. Белый.
206. Патент РФ № 2066148. «Трахеобронхиальный эндопротез». Ф.А. Астраханцев, Г.П. Кочетова, Е.П. Рыклина, В.П. Харченко и Э.Г. Чикирдин.
207. Т. Хонма, Х. Такэи. Влияние термической обработки на мартенситное превращение титаноникелевого соединения. Никон Кидзоку Гаккайси (1975) Т. 39. № 2. С. 175–182.
208. С.Д. Прокошкин, Л.М. Капуткина, И.Ю. Хмелевская, С.А. Бондарева, Л.П. Фаткуллина, С.В. Олейникова. Структурообразование при ВТМО и свойства сплава

на основе никелида титана. Научно-технический сборник «Технология легких сплавов, № 4, 1990 г., с. 34–39.

209. Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин, А.Ю. Крейцберг. Возможности достижения предельно высоких эффектов памяти формы в сплаве Ti–50,0 ат.% Ni в различных структурных состояниях аустенита. Известия РАН. Серия физическая 77 (2013) № 11, с. 1644–1652.
210. А.Б. Бондарев, В.А. Андреев. Влияние отдельных примесей на свойства сверхупругой проволоки из сплава с памятью формы на основе никелида титана. Сб. научных трудов «Современные проблемы литейного производства». Москва 2002 г. С. 123–126.
211. А.А. Чернавина. Исследование термомеханических условий наведения и характеристик эффектов памяти формы в никелиде титана. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Москва 2010 г.
212. В.С. Золотаревский. Механические свойства металлов. М.: МИСИС, 1998. 400 с.
213. М.В. Сторожев, Е.А. Попов. Теория обработки металлов давлением. М.: Машиностроение, 1977. 423 с.
214. Н.И. Макиенко Общий курс слесарного дела. Москва. Высшая школа 1980. 192 с.
215. D. Jiang, S. Kyriakides, N.J. Bechle, Ch.M. Landis. Bending of pseudoelastic NiTi tubes International Journal of Solids and Structures 124 (2017) P. 192–214.
216. K. Gall, H. Sehitoglu, Y.I. Chumlyakov and I.V.Kireeva. Tension±compression asymmetry of the stress± strain response in aged single crystal and polycrystalline NiTi. Acta mater. (1999) V. 47, No. 4. P. 1203–1217.
217. N.J. Bechle, S. Kyriakides Localization in NiTi tubes under bending, International Journal of Solids and Structures 51 (2014) P. 967–980.
218. Javier Pereiro-Barcelo, Jose L. Bonet, Ni-Ti SMA bars behavior under compression, Construction and Building Materials 155 (2017) P. 348-362.
219. B. Reedlunn, Ch.B. Churchill, E.E. Nelson, S. H. Daly, J.A. Shaw. Tension, compression, and bending of superelastic shape memory alloy tubes, Journal of the Mechanics and Mhysics of Solids, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmps.2012.12.012>.
220. S. Belyaev, N. Resnina, A. Saveleva, D. Glazova, V. Pilyugin. Influence of the grain size on the strain variation on cooling and heating of Ni50.2Ti49.8 alloy under stress. Materials Science and Engineering A 759 (2019) 778–784.
221. A. Lotkov, V. Grishkov, D. Zhapova, V. Timkin, A. Baturin, O. Kashin. Superelasticity and shape memory effect after warm abc-pressing of TiNi-based alloy. Materials Today: Proceedings 4 (2017) 4814–4818 www.materialstoday.com/proceedings. 2214-7853 © 2017

- Elsevier Ltd. All rights reserved. Selection and Peer-review under(responsibility of The second conference “Shape memory alloys”. Available online at www.sciencedirect.com.
222. V.N. Grishkov, A.I. Lotkov1, A.A. Baturin, V.N. Timkin, and D.Yu. Zhapova, Comparative Analysis of Inelastic Strain Recovery and Plastic Deformation in a Ti49.1Ni50.9 (at.%) Alloy under Torsion and Bending. Advanced Materials with Hierarchical Structure for New Technologies and Reliable Structures. AIP Conf. Proc. 1683, 020067-1–020067-5; doi: 10.1063/1.4932757.
223. H.C. Lin and S.K.Wu. Strengthening effect on shape recovery characteristic of the equiatomic TiNi alloy. Scripta Metallurgica et Mater. (1992) V. 26. P. 59–62.
224. I.Yu. Khmelevskaya, S. Prokoshkin, S.Yu. Makushev, A.B. Bondarev, V.A. Andreev. Structure and shape recovery characteristics of Ti-50.0%Ni thermomechanically treated industrial wire. Proc. 8th European Symposium on Martensitic Transformations, ESOMAT 2009, 07-11.09.2009, Prague, EDP sciences, 2009, DOI: 10.1051/esomat/200905015. P.1–7.
225. С.В. Олейникова, С.Д. Прокошкин, Л.М. Капуткина и др. Влияние старения на механическое поведение сплава Ti-50.7% Ni. Технология легких сплавов (1990) №4, С. 28–34.
226. I.Yu. Khmelevskaya, S.D. Prokoshkin, V. Brailovski, K.E. Inakyan, V. Demers, I.B. Gurtovaya, A.V. Korotitskiy, S.V. Dobatkin. Functional properties of Ti-Ni based shape memory alloys. Advances in Science and Technology (2008) V. 59. P.156–161.
227. Э.В. Козлов, А.М. Глезер, Н.А. Конева, Н.А.Попова, И.А. Курзина. Основы пластической деформации наноструктурных материалов. Москва: ФИЗМАТЛИТ 2016. 304 с.
228. В.А. Займовский, Т.А. Колупаева. Необычные свойства обычных металлов. Москва: Наука 1984. 193 с.
229. X.L. Meng, W. Cai, Y.D. Fu et al. Shape-memory behaviors in an aged Ni-rich TiNiHf high temperature shape-memory alloy. Intermetallics 16 (2008) 698–705.
230. Z. Wang, X.Zu, X. Feng, J. Dai. Effect of thermomechanical treatment on the two-way shape memory effect of NiTi alloy spring. Materials Letters 554 (2002) P. 55–61.