

**ЧЕРНАВИНА Анна Анатольевна**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ НАВЕДЕНИЯ И  
ХАРАКТЕРИСТИК ЭФФЕКТОВ ПАМЯТИ ФОРМЫ В НИКЕЛИДЕ ТИТАНА**

**Специальность 05.16.01 – «Металловедение и термическая обработка металлов»**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
**диссертации на соискание ученой степени**  
**кандидата технических наук**

**Москва, 2010**

Работа выполнена в Федеральном государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования “Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”

Научный руководитель:

профессор, доктор физико-математических наук С.Д. Прокошкин

Научный консультант:

ведущий научный сотрудник, кандидат технических наук Е.П. Рыклина

Официальные оппоненты:

профессор, доктор технических наук В.В. Столяров (ИМАШ РАН)

старший научный сотрудник, кандидат физико-математических наук А.В. Шеляков (НИЯУ «МИФИ»)

Ведущая организация:

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Защита диссертации состоится “03” июня 2010 г. в 15<sup>30</sup> на заседании Диссертационного Совета № Д 212.132.08 при Федеральном государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования “Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”

119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4., ауд. Б–2

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования “Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”

Автореферат разослан “27” апреля 2010 года

Ученый секретарь

диссертационного совета:

проф., д.ф.-м.н.



С.И. Мухин

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность проблемы.** Развитие современных технологий настоятельно требует расширения возможностей применения новых материалов – сплавов с памятью формы (СПФ), имеющих специальные (функциональные) свойства, принципиально отличающиеся от свойств, которыми обладают традиционные металлы и сплавы. В настоящее время СПФ на основе никелида титана успешно применяются в качестве материала термомеханических муфт, термоактиваторов, термодатчиков, трансформирующихся антенн и т.п. Уникальные свойства СПФ позволяют реализовать новые возможности в медицине при разработке имплантатов и инструментов, широко используемых в клинической практике. Эти свойства позволяют либо в корне упростить и повысить эффективность и травмобезопасность хирургических и диагностических вмешательств, либо создать новые технологии операций, т.е. решить насущные задачи, недоступные при использовании традиционных материалов и технологий.

К СПФ на основе Ti–Ni обычно применяется схема термомеханической обработки (ТМО), включающая холодную пластическую деформацию (низкотемпературная ТМО или НТМО) прокаткой или волочением с последеформационным отжигом (ПДО). Исторически сложилось так, что холодную деформацию при НТМО осуществляют с относительно небольшими степенями (до 40 %, а обычно 20 – 30 %), а ПДО проводят в интервале температур 400 – 600 °С. В результате такой обработки формируется развитая дислокационная субструктура аустенита (желательно полигонизованная), что приводит к существенному повышению комплекса функциональных свойств: одновременному увеличению полностью обратимой деформации и реактивного напряжения. Однако к настоящему времени возможности управления свойствами СПФ с помощью схемы НТМО + ПДО использованы далеко не в полной мере.

Дополнительные возможности повышения комплекса функциональных свойств СПФ Ti–Ni заключаются в применении к ним нетрадиционных схем ТМО, приводящих к формированию нанокристаллической (зеренной) структуры (с размером зерна менее 100 нм). В этом направлении в последнее время получены многообещающие результаты. Показано, что нанокристаллическая структура в СПФ Ti–Ni может быть получена в условиях интенсивной холодной пластической деформации (ИПД) в цикле НТМО (с истинной деформацией  $\epsilon > 1$ ) непосредственно и/или в результате кристаллизации аморфной структуры, возникшей при ИПД, в ходе ПДО. Вместе с тем, отдельные функциональные свойства нанокристаллических СПФ определены в ограниченном числе работ, а положительное влияние перехода к

нанокристаллической структуре на весь комплекс функциональных свойств СПФ Ti–Ni, например, на характеристики обратимого эффекта памяти формы (ОЭПФ), вовсе не очевидно.

В целом, закономерности структурообразования в сплавах на основе Ti–Ni при использовании схемы НТМО с последеформационным отжигом и их связь с функциональными свойствами для одностороннего эффекта памяти формы (ЭПФ) исследованы достаточно полно. В то же время, при наведении ЭПФ и обратимого ЭПФ (ОЭПФ) непосредственно в технических или медицинских устройствах выявляется ряд дополнительных факторов, влияющих на величину получаемых характеристик. Термомеханические условия наведения ЭПФ и ОЭПФ (схема нагружения, вид деформации, степень деформации, скорость нагрева–охлаждения, величина нагрузки, время выдержки под нагрузкой) оказывают существенное влияние на конечный комплекс функциональных свойств, реализуемых в готовом изделии. При эксплуатации изделий из СПФ особо жёсткие требования предъявляются к температурному интервалу восстановления формы, величине обратимой и остаточной деформации, максимальной полностью обратимой деформации. Поскольку специальные свойства СПФ зависят от термической и термомеханической истории их получения, весьма сложно составить общую картину зависимости величины обратимой деформации от воздействия различных внешних факторов.

Сведения о влиянии параметров внешних воздействий при наведении ЭПФ и ОЭПФ на функциональные свойства никелида титана с нанокристаллической и наносубзеренной (полигонизованной) структурами в опубликованной литературе отсутствуют. В то же время, как показали результаты исследований влияния термомеханических условий наведения ЭПФ в сплавах, подвергнутых традиционной ТМО, знание этих закономерностей помогает достичь рекордных значений обратимой деформации для данных сплавов. Таким образом, в современных знаниях о возможностях управления функциональными свойствами СПФ, особенно наноструктурных, остаются существенные пробелы, не позволяющие в полной мере оценить и использовать их истинные возможности для практического применения.

**Настоящую работу проводили с целью** изучения влияния исходной структуры (наносубзеренной, нанокристаллической, субмикрокристаллической и рекристаллизованной структур и фазы, выделяющейся при старении), получаемой в результате НТМО и последеформационного отжига, исходного фазового состава и параметров внешних воздействий при наведении ЭПФ и обратимого ЭПФ на их реализацию в стареющем

сплаве Ti–Ni, и изыскания дополнительных возможностей управления этими свойствами в готовых изделиях.

***Для достижения указанной цели было необходимо решить следующие задачи:***

1. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определить температурные интервалы фазовых превращений после различных режимов НТМО и последеформационного отжига и по ним выбрать термомеханические условия наведения ЭПФ и ОЭПФ.
2. Методами рентгенографического и электронномикроскопического анализов провести сравнительное исследование влияния температуры и времени выдержки при последеформационном изотермическом отжиге на формирование структуры и субструктуры матрицы B2– аустенита и выделение фазы  $Ti_3Ni_4$  при старении.
3. При специальных термомеханических испытаниях с использованием схемы изгиба исследовать совместное влияние полученных после различных режимов ТМО структур и условий термомеханических воздействий на параметры ЭПФ (температуру восстановления формы, обратимую деформацию при проявлении ЭПФ и ОЭПФ) при варьировании параметров внешних воздействий.

***Научная новизна*** работы заключается в следующем:

1. Изучено совместное влияние исходной структуры (наносубзеренной, нанокристаллической, субмикрокристаллической и рекристаллизованной) и выделяющейся при старении фазы  $Ti_3Ni_4$ , фазового состояния и параметров термомеханического воздействия на параметры ЭПФ и ОЭПФ сплава Ti–Ni.
2. Экспериментально установлено, что наведение ЭПФ и обратимого ЭПФ через промежуточную R–фазу позволяет в определенных условиях реализовать на сплаве Ti–Ni аномально большую обратимую деформацию, значительно превышающую кристаллографический ресурс деформации решетки при мартенситном превращении.
3. Экспериментально обнаружено выделение фазы  $Ti_3Ni_4$  в сплаве Ti–Ni с нанокристаллической и наносубзеренной структурами аустенита.

***Практическая ценность работы:***

1. Экспериментально установлено, что деформацию, наводящую ЭПФ и ОЭПФ в стареющем сплаве Ti–Ni, целесообразно осуществлять, используя двухстадийное

мартенситное превращение через промежуточную R-фазу; при этом реализуется наиболее высокий комплекс функциональных свойств.

2. Установлены параметры термомеханического воздействия – степень наводимой деформации, время выдержки под нагрузкой, температура заневоливания и разгрузки – обеспечивающие максимально высокий комплекс функциональных свойств сплава Ti–Ni с наносубзеренной и нанокристаллической структурами.

3. Результаты проведенных исследований использованы для получения требуемой структуры и функциональных свойств сплава **Ti–50.7%Ni** при разработке новой медицинской клипсы для клипирования крупных артерий, действующей на основе ЭПФ и ОЭПФ.

4. Экспериментально показано, что наличие оксидного слоя на тонких образцах сплавов на основе никелида титана оказывает выраженное неоднозначное влияние параметры ЭПФ и установлены условия начала проявления этого влияния. Рекомендовано для получения достоверных и воспроизводимых параметров ЭПФ и ОЭПФ в тонких (меньше 0.45 мм) образцах образующийся при термообработке оксидный слой удалять травлением.

#### **На защиту выносятся**

1. Результаты исследований структуры и фазовых превращений в термомеханически обработанном стареющем сплаве Ti–Ni.

2. Закономерности изменения параметров ЭПФ и ОЭПФ при варьировании:

– исходного структурного состояния сплава (рекристаллизованного, наносубзеренного, нанокристаллического);

– времени старения при изотермическом отжиге;

– исходного фазового состояния при наведении ЭПФ;

– параметров термомеханического воздействия при наведении ЭПФ (температуры нагружения и разгрузки, степени деформации, времени выдержки под нагрузкой).

3. Рекомендации по выбору параметров структуры и термомеханических условий наведения ЭПФ и ОЭПФ для реализации высоких функциональных свойств.

#### **Апробация работы и публикации**

Результаты работы были обсуждены на XLVI международной конференции «Актуальные проблемы прочности», Витебск, Беларусь, 2007 г.; “Physics and mechanics of large plastic strains”, St-Petersburg, 2007г.; Int. conf. on shape memory and superelastic technologies, SMST 2007, Tsukuba, Japan, 2007 г.; Int. symp. “Bulk nanostructured materials:

from fundamentals to innovations”, Ufa, 2007г.; III международной школе – конференции «Физическое материаловедение», «Нanomатериалы технического и медицинского назначения», Тольятти, 2007 г.; 4–ой Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур, ПРОСТ 2008», Москва, 2008 г.;

международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов», посвященной памяти академика Г.В. Курдюмова, Черногoловка, 2008 г.; международном симпозиуме «Перспективные материалы и технологии» Витебск, Беларусь. 2009 г.; 8<sup>th</sup> European symposium on martensitic transformations, ESOMAT 2009, Praha, 2009 г.; конференции «Нанотехнологии- производству 2009», Москва, 2009 г.

По теме диссертации опубликовано 15 работ, перечень которых приведен в конце реферата.

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 195 стр. машинописного текста, состоит из введения, 7 глав и выводов. Включает 62 рисунков, 31 таблицы, 2 приложений, библиографический список из 79 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Представлен обзор литературных данных о влиянии термической и термомеханической обработок, включая интенсивную пластическую деформацию, структуры и параметров внешних воздействий при наведении ЭПФ и ОЭПФ на комплекс функциональных свойств сплавов с памятью формы на основе никелида титана.

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

К СПФ на основе Ti–Ni обычно применяется низкотемпературная термомеханическая обработка (НТМО) в сочетании с последеформационным отжигом (ПДО).

В результате НТМО, представляющей собой холодную или теплую прокатку или волочение с умеренными степенями деформациями ( $\epsilon \approx 0.3$ ), в мартенсите и аустените СПФ Ti–Ni возникает развитая дислокационная субструктура. Последеформационный отжиг приводит к обратному мартенситному превращению и развитию процессов разупрочнения в аустените: возврата, полигонизации и рекристаллизации. Интенсивная пластическая деформация (ИПД, в нашем случае  $\epsilon = 1.55$ ) приводит к формированию смешанной аморфной и нанокристаллической структуры аустенита. При отжиге до 350 °C (включительно) в сплаве **Ti–50.7%Ni** происходит нанокристаллизация аморфной структуры аустенита (размер зерен составляет 10–25 нм), дальнейшее повышении температуры ПДО до 450 °C сопровождается ростом зерен в наноразмерном диапазоне.

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 избыточной фазы  $Ti_3Ni_4$ , когерентных с матрицей.

При исследовании термомеханически упрочненных заэквипотенциальных по никелю («заникеленных») сплавов мы имеем дело с комбинированным влиянием разных структурных факторов: дислокационной субструктуры и дисперсных частиц выделяющейся при старении фазы на функциональные характеристики СПФ.



Поскольку частицы фазы  $Ti_3Ni_4$ , выделяющиеся при старении, вносят вклад в создание полей внутренних напряжений, отвечающих за реализацию ЭПФ и ОЭПФ, можно ожидать, что длительные выдержки при старении (несколько часов и более), сопровождающиеся увеличением количества этих частиц и их размеров, нарушением когерентной связи с матрицей, концентрационными изменениями в твердом растворе будут оказывать влияние на упомянутые характеристики. Можно ожидать также, что наведение ЭПФ и ОЭПФ при деформировании в исходном состоянии метастабильного аустенита, инициирующем превращение по схеме  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$  позволит реализовать дополнительные ресурсы обратимого формоизменения при проявлении ЭПФ и ОЭПФ – в этом случае промежуточная R– фаза должна «сгладить» несовместность решеток B2– и B19'– фаз, предотвратить раннее включение необратимой обычной пластической деформации.

Таким образом, для наиболее полной реализации ресурсов параметров ЭПФ и ОЭПФ и изыскания дополнительных возможностей управления этими параметрами следует изучить совместное влияние структурного состояния (рекристаллизованного, наносубзеренного и нанокристаллического на различных этапах старения), исходного фазового состояния и параметров внешних воздействий при наведении ЭПФ и ОЭПФ на их функциональные характеристики.

Исследовали сплав **Ti–50.7%Ni**, критические температуры мартенситных превращений которого представлены в таблице 1.

**Таблица 1**

Характеристические температуры мартенситных превращений сплава **Ti–50.7%Ni**

Характеристические температуры	$M_n, ^\circ C$	$M_k, ^\circ C$	$A_n, ^\circ C$	$A_k, ^\circ C$	$T_R, ^\circ C$
	-8	-24	0	9	-2

*\* характеристические температуры определены методом прогиба под малыми нагрузками после закалки от 900 °C,  $M_n$ ,  $M_k$  – температуры начала и окончания мартенситного превращения при охлаждении;  $A_n$ ,  $A_k$  – начала и окончания обратного мартенситного превращения при нагреве;  $T_R$  – начала промежуточного превращения  $B2 \rightarrow R$  при охлаждении.*

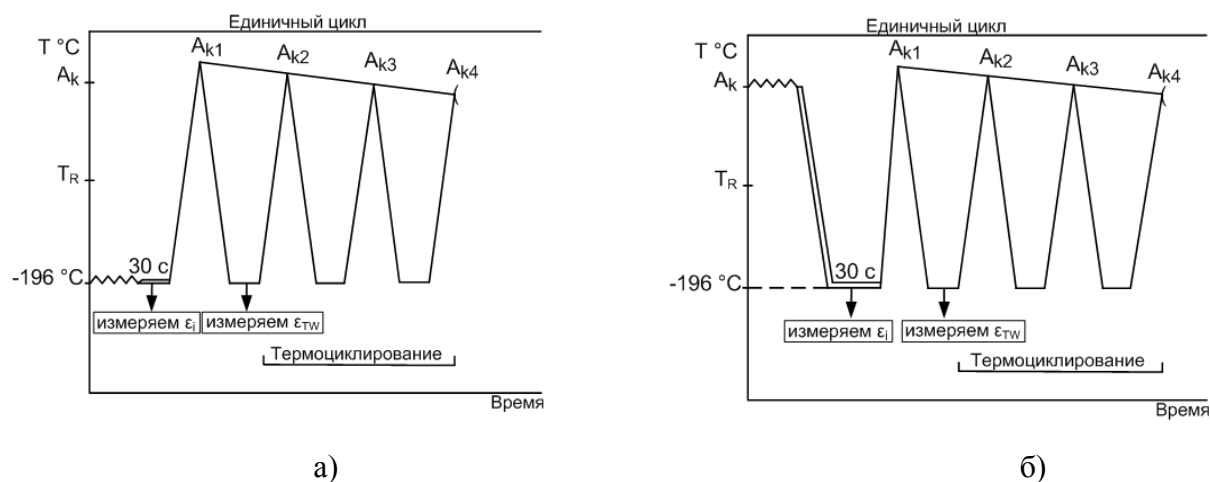
НТМО с умеренной деформацией осуществляли волочением с диаметра 0.4 мм до диаметра 0.3 мм без промежуточного подогрева; накопленная деформация составила  $\epsilon = 0.3$ . Последеформационный отжиг (ПДО) осуществляли в интервале температур 350 – 600 °C в течение 20 мин, 1 ч; изотермический отжиг (в т.ч. ПДО) – при температуре 430 °C в течение 3, 10 и 50 ч. ИПД осуществляли прокаткой при комнатной температуре

за 6 проходов без промежуточного отжига на 4 – валковом лабораторном стане с диаметром рабочих валков 100 мм<sup>1</sup>. Образцы готовили из проволоки диаметром 0.9 мм, закаленной от 700 °С для устранения влияния термомеханической предыстории. Истинная накопленная при НТМО деформация составила  $\epsilon = 1.55$  ( $\epsilon = \ln(d/h)$ , где  $d$  – исходный диаметр проволоки,  $h = 0.17$  мм – конечная толщина плющенко). ПДО проводили в муфельной печи СНОЛ – 1 при температуре 450 °С в течение 1, 3 и 10 ч. Закалка от 700 °С, 20 мин была выбрана в качестве контрольной обработки (КО), поскольку она эквивалентна обычной закалке (полностью рекристаллизованная структура исходного аустенита). Рентгеноструктурное исследование сплава **Ti–50.7%Ni** проводили на дифрактометре ДРОН – 3. Съемку рентгеновских линий проводили в  $\text{CuK}\alpha$  и  $\text{CoK}\alpha$  – излучениях при комнатной температуре (20 °С), 60 °С и 100 °С. Образцы для исследования структуры методом *просвечивающей электронной микроскопии* готовили с помощью установки ультразвуковой резки Gatan, модель 601, устройства для приготовления лунки "Dimple Grinder" Gatan, модель 656. На последней стадии утонения образцов применяли ионное травление (бомбардировка ионами аргона) на установке PIPS (Precision Ion Polishing System, Gatan). Структурные исследования проводили на электронном микроскопе JEOL 2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Исследование элементного состава окисной плёнки проводили на растровом электронном микроскопе CamScan –4, оборудованном приставкой для энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа Inca Energy 300. Съемку проводили при увеличениях  $\times 4800 - 7800$ . Характеристические температуры мартенситных превращений определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на установке «Perkin Elmer»<sup>2</sup> при скоростях нагрева и охлаждения 10 °С/ мин. Резистометрическим методом исследовали влияние окисной пленки на температуры мартенситных превращений на образцах из сплава **Ti–50.0 %Ni**, подвергнутых ПДО при 350 °С (1 ч), 450 °С (30 мин), 700 °С (30 мин) с различным состоянием поверхности. Эксперимент проводили на специальной установке, при постепенном нагреве–охлаждении в интервале температур  $-20\text{ }^{\circ}\text{C} \div 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Температуры восстановления формы  $A_n$  и  $A_k$  определяли термомеханическим методом. Наведение ЭПФ и ОЭПФ осуществляли по схеме изгиба прямолинейных образцов из проволоки диаметром 0.3 мм и ленты толщиной 0.19 – 0.22 мм вокруг цилиндрических оправок разного диаметра, придавая образцу *наводимую деформацию*  $\epsilon_t$ . После снятия нагрузки определяли *величину упругой отдачи*  $\epsilon_{el}$ , *наведенную деформацию*  $\epsilon_i$ , а после

<sup>1</sup> ИПД проводили в Высшей технологической школе, г. Монреаль, Канада

<sup>2</sup> Исследования проводили в Лаборатории сплавов с памятью формы и интеллектуальных систем Высшей технологической школы, г. Монреаль, Канада

нагрева – обратимую деформацию ЭПФ  $\varepsilon_r$  и остаточную деформацию  $\varepsilon_f$ . При повторном охлаждении определяли величину обратимого ЭПФ (ОЭПФ)  $\varepsilon_{TW}$ . Наведение ЭПФ и ОЭПФ проводили по двум различным схемам: (1) деформирование B19'–мартенсита охлаждения в жидком азоте и (2) деформирование исходного B2-аустенита через B2 → R → B19'– превращение с последующим охлаждением в заневоленном состоянии до разных температур и разгрузением при этих температурах (рис. 1) .



**Рисунок 1.** Схемы наведения ЭПФ и ОЭПФ: а – схема (1): деформирование B19'–мартенсита охлаждения; б – схема (2) деформирование B2-аустенита через B2→R→B19'– превращение и охлаждение в заневоленном состоянии.

## ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СПЛАВА Ti–50.7%Ni ПРИ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

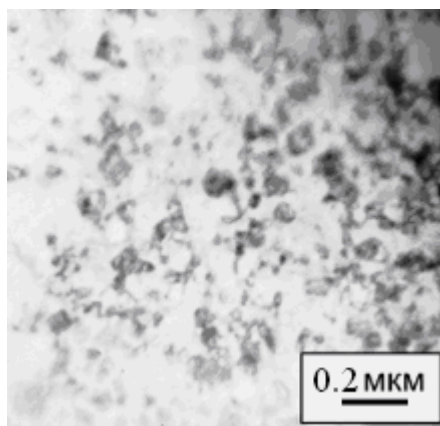
Электронномикроскопическое исследование позволяет проследить закономерности формирования структуры при изменении температуры и времени последеформационного отжига сплава **Ti–50.7% Ni**.

Деформационное старение при 350 °C (20 мин) после НТМО сопровождается развитием процессов возврата. Отмечается начальная стадия полигонизации – формирование субзерен, окруженных четкими тонкими субграницами, на фоне ячеистой субструктуры. При этом плотность дислокаций остается весьма высокой, не ниже  $10^{10} \text{ см}^{-2}$ , и субструктурное упрочнение остается значительным. После НТМО с ПДО при 430 °C (10 мин) развитие полигонизации более выражено: в результате которой формируется наносубзеренная субструктура (размер субзерен-полигонов в пределах 40 – 50 нм); различимы области с сохраняющейся высокой плотностью дислокаций. Увеличение времени выдержки при 430 °C до 60 мин и далее до 3 ч сопровождается совершенствованием полигонизованной субструктуры (рис. 2 а), значительного роста

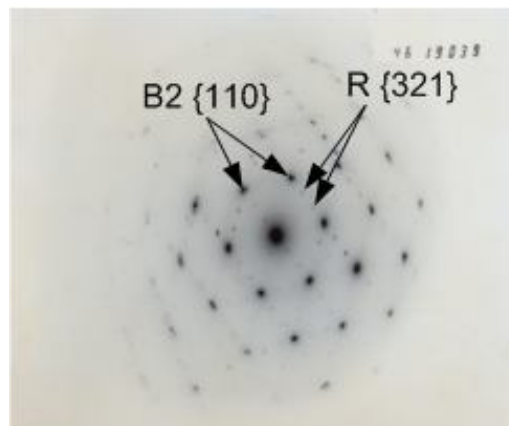
субзерен при этом не отмечено (средний размер субзерен остаётся в пределах 50 – 70 нм). Местами на субграницах наблюдается контраст, который можно интерпретировать как наноразмерные частицы избыточной фазы  $Ti_3Ni_4$ , выделяющейся при старении (хотя на дифракционной картине она надёжно не фиксируется). Сохранение размеров субзерен при значительном увеличении времени выдержки, очевидно, обусловлено тем, что мелкодисперсные выделения фазы  $Ti_3Ni_4$  по субграницам сдерживают их рост. Последующее увеличение времени выдержки до 10 ч сопровождается некоторым ростом субзерен, размер которых остаётся в нанометрическом диапазоне (размер большинства субзерен не превышает 100 нм).

Анализ электронной дифракции после отжига при 350 °С, 20 мин выявляет азимутальное размытие рефлексов, т.е. несовершенство ориентировки решетки зерна аустенита при сохранении средней ориентировки на выбранной площадке. Аналогичная дифракционная картина наблюдается после отжига при 430 °С, 1 ч, однако местами уже заметна фрагментация дифракционных дуговых пятен, свидетельствующая о развитии полигонизации. Наконец, совершенствование полигонизованной субструктуры в результате отжига при 430 °С, 3 ч, приводит к совершенствованию ориентировки на выбранной площадке (хотя рефлексы остаются азимутально размытыми), а выделение фазы  $Ti_3Ni_4$  способствует образованию R – фазы (рис. 2 б). Следует отметить, что рефлексы фазы  $Ti_3Ni_4$  на электронограммах уверенно не идентифицируются.

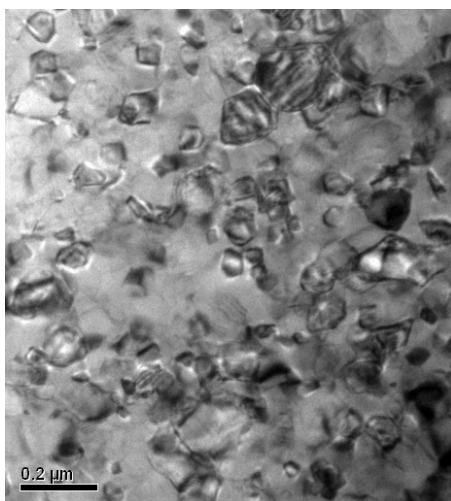
Интенсивная пластическая деформация (НТМО,  $\epsilon = 1.55$ ) сплава **Ti–50.7%Ni** приводит к формированию смешанной аморфной структуры (20 %) и нанокристаллической (80 %) структуры аустенита. После отжига при 450 °С, 1 ч происходит нанокристаллизация аморфной фазы (структура становится полностью нанокристаллической), и размер зерна аустенита составляет 50 – 100 нм (рис. 2 в). Такой структуре соответствует кольцевая точечная дифракционная картина, полученная с площадки размером 0.5 мкм (рис. 2 г).



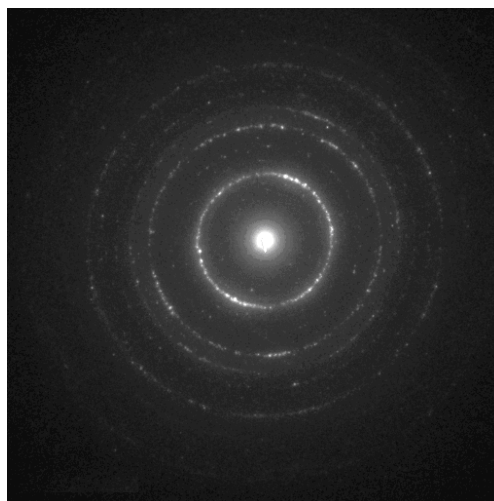
а



б



В



Г

**Рисунок 2.** Структура сплава  $\text{Ti-50.7 \%Ni}$ : а – б – после НТМО ( $e = 0.3$ ) и ПДО 430 °С, 3 ч; в – г – после ИПД ( $e = 1.55$ ) и ПДО при 450 °С, 1 ч.

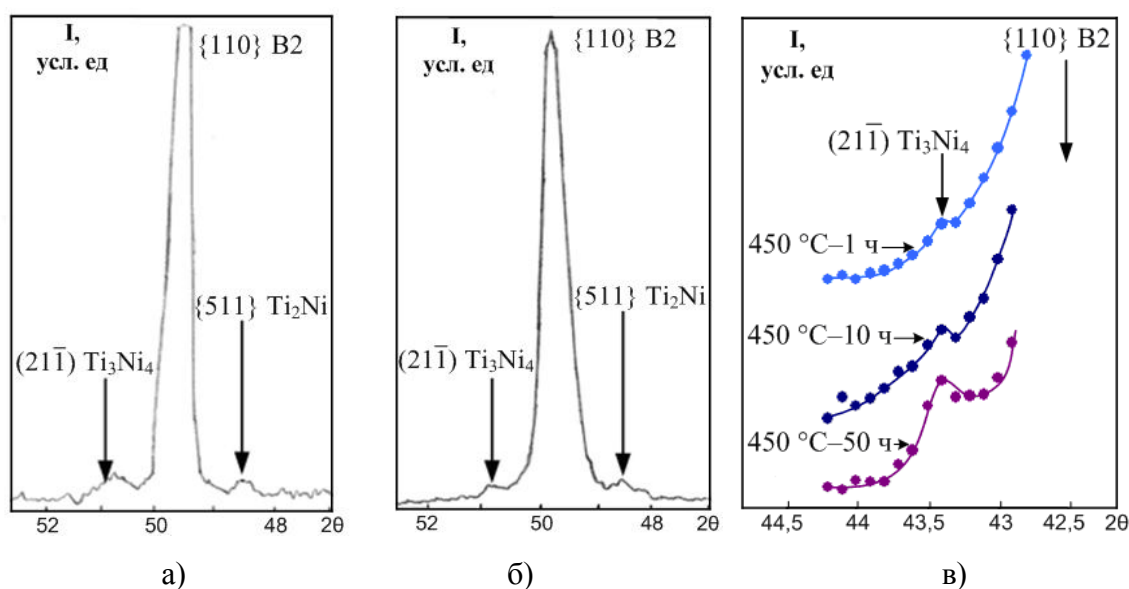
Увеличение времени выдержки при 450 °С до 10 ч сопровождается ростом зерна и переходом структуры в разряд субмикрокристаллической, при этом наблюдаются скопления зерен с размером 0.2 – 0.3 мкм и наряду с ними зерна значительно большего размера – до 1 мкм. Дифракционная картина, полученная от такого зерна, свидетельствует о совершенстве ориентировки его решетки. По границам зерен различимы игольчатые выделения, которые можно интерпретировать как фазу  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$ , но уверенной дифракции они не дают. 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. На электронограммах определяются фазы В2, R и отдельные рефлексы фазы  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$ . По границам зерен также различимы игольчатые выделения, которые можно интерпретировать как фазу  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$ .

После контрольной закалки от 700 °С (20 мин) и последующего отжига при 350 °С, 20 мин микроструктура состоит из мелких рекристаллизованных зерен В2–аустенита, размер которых не превышает 10 мкм. Внутри зерен наблюдаются глобулярные выделения фазы  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ , образовавшиеся в результате неравновесных условий плавки, и мелкие (длиной меньше 0.5 мкм) чечевицеобразные выделения, принадлежащие фазе  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$ , которые определяются по границам зерен.

После термообработки при 430 °С, 3 и 10 ч выделения фазы  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  вырастают местами до 2.5 мкм, когда они практически полностью пронизывают зерно. Результаты микродифракции позволяют с уверенностью идентифицировать фазу  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$ .

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

Интегральную оценку изменения структуры даёт рентгенографический анализ. Рентгеновские съёмки после отжига проводили при 60 – 100 °С (выше точки  $A_k$ ) на образцах сплава в интервале углов  $2\theta$ , покрывающем линии  $\{110\}$  аустенита,  $(21\bar{1}) Ti_3Ni_4$  и  $\{511\} Ti_2Ni$  и линию  $\{110\}_{B2}$ : рентгенограммы сплава **Ti–50.7%Ni** после различных обработок представлены на рис. 3.



**Рисунок 3.** Рентгенограммы сплава **Ti–50.7%Ni**:

- а – закалка 700 °С–20 мин + 430 °С–10 ч (при 100 °С),  $Co$  - излучение;
- б – НТМО + 430 °С–10 ч (при 60 °С) ,  $Co$  - излучение;
- в – ИПД + 450 °С–10 ч и ИПД + 450 °С–50 ч (при 100 °С),  $Cu$  – излучение

Рентгенографическая съёмка позволяет проследить следующие закономерности: сильная линия  $\{110\}_{B2}$  и слабая линия  $\{511\} Ti_2Ni$  аустенита наблюдаются после всех обработок; линия  $(21\bar{1}) Ti_3Ni_4$  присутствует после всех режимов НТМО (включая ИПД) 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.

Наибольший интерес из полученных результатов вызывает наблюдение отражения  $(21\bar{1})$   $Ti_3Ni_4$  после ПДО в нанокристаллической и наносубзеренной структурах, которое указывает на выделение при старении сплава **Ti–50.7%Ni** фазы  $Ti_3Ni_4$ . Действительно, в термомеханически обработанном (НТМО/ИПД + ПДО) сплаве данного состава эта фаза методом электронной дифракции нами надежно не обнаружена, хотя соответствующие эффекты, вызываемые её выделением, проявляются (торможение процессов превращений при ПДО). Более того, в работе Г. Эггелера с сотр. утверждается, что при размере зерна аустенита меньше 200 нм процесс не развивается и фаза  $Ti_3Ni_4$  при отжиге не выделяется. Поэтому эксперимент для обнаружения в этом случае фазы  $Ti_3Ni_4$  принципиально важен.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НА ПАРАМЕТРЫ ЭПФ И ОЭПФ В СПЛАВЕ Ti–Ni**

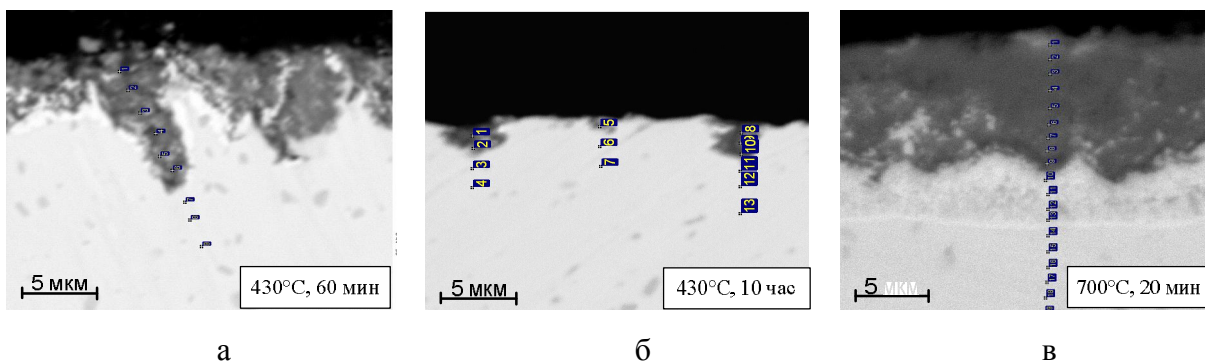
Функциональные изделия технического и медицинского назначения из сплавов Ti–Ni с памятью формы в большинстве случаев работают на изгиб. В этом аспекте большой интерес представляет проблема влияния окисной пленки, образующейся в процессе ПДО, на функциональные свойства СПФ, особенно в тонких изделиях и/или их элементах.

Вид, структура и толщина окисной пленки в значительной мере зависят от режима ПДО (рис. 4). После НТМО и отжига при 430 °С в течение 1 ч окисный слой очень неравномерен по толщине и имеет «очаговый» характер; при этом слой весьма неоднороден (рис. 4 а). Поверхностные участки имеют разрыхленную структуру, над поверхностью образца хорошо различимы отслоившиеся фрагменты. Увеличение времени отжига до 10 час приводит к качественно иному результату: примерно на половине поверхности окисный слой отсутствует, а «очаги» окисла имеют очень небольшую глубину – до 3 мкм (рис. 4 б). По-видимому, при таком длительном времени выдержки окисленный слой становится настолько рыхлым, что при приготовлении образца практически полностью выкрашивается.

В первых двух случаях расслоение по Ni и Ti носит довольно хаотичный характер: на разных участках, расположенных на одинаковой глубине окисленного слоя, их содержание значительно колеблется.

Высокотемпературный отжиг при 700 °С, 20 мин с последующей закалкой приводит к образованию окисленного слоя качественного иной структуры (рис. 4 в): он расслаивается на две зоны:– приповерхностную темную, обогащенную Ti, и светлую,

граничащую с матрицей, обогащенную Ni. Причем обе зоны достаточно однородны по плотности и распределению элементов; толщина слоя достигает 14 – 15 мкм.



**Рисунок 4.** Вид поверхностного измененного слоя сплава **Ti–50.7%Ni** после термообработки по различным режимам.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что применение НТМО позволяет улучшить состояние поверхности по сравнению с закалкой вследствие уменьшения толщины окисной плёнки более, чем в 10 раз. Состояние поверхности оказывает заметное влияние на положение характеристических температур мартенситных превращений, а также на все исследованные параметры ЭПФ, режимов термообработки, толщины образца, степени наводимой деформации. Это влияние сказывается начиная с толщины 0.3 – 0.45 мм. Спрогнозировать влияние окисленного слоя на весь комплекс функциональных свойств не представляется возможным в силу его неоднозначности. Поэтому для получения достоверных и воспроизводимых результатов окисленный слой целесообразно удалять травлением.

## **ВЛИЯНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ НАВЕДЕНИЯ ЭПФ И ОЭПФ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Ti–50.7%Ni**

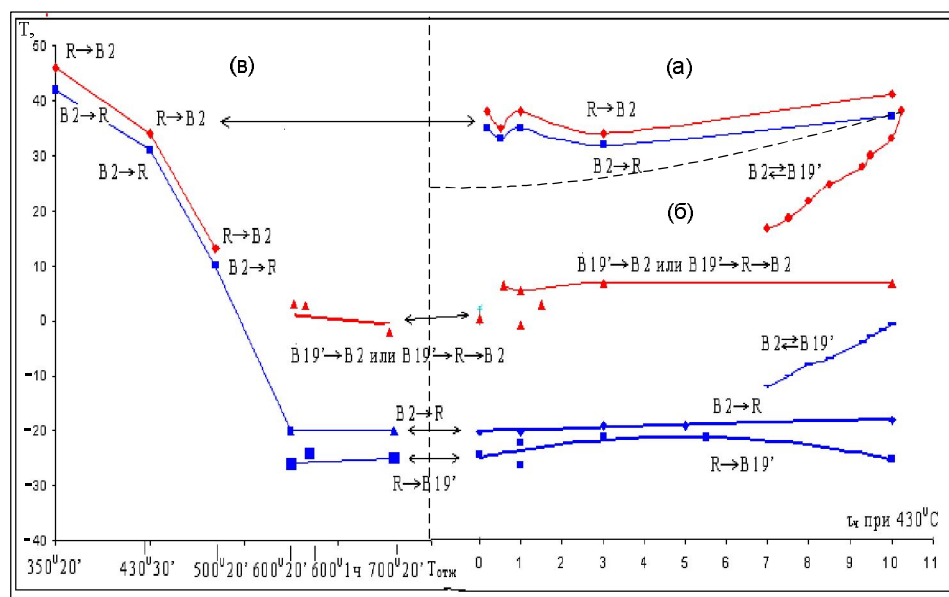
Изучение комплексного влияния различных факторов, ответственных за реализацию функциональных свойств: структуры, исходного фазового состояния и параметров внешних воздействий при наведении ЭПФ и ОЭПФ, – является предпосылкой для реализации дополнительных возможностей управления этими свойствами в готовых изделиях.

Использование сплавов с ЭПФ, в частности, выбор параметров термомеханических воздействий, предполагает точное знание температур фазовых превращений; они являются структурно–чувствительными характеристиками и определяются процессами



старения, протекающими при отжиге. Эти температуры достоверно определяются методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Результаты ДСК позволяют проследить влияние отжига (старения) на характеристические температуры мартенситных превращений (рис. 5). Основное влияние на температуры превращений оказывает изменение дислокационной субструктуры аустенита и выделение/растворение избыточной фазы  $Ti_3Ni_4$ . После НТМО ( $\epsilon = 0.3 \%$ ) и отжига в интервале температур, в котором существует развитая дислокационная субструктура аустенита (до  $500^\circ C$ , 20 мин.), в сплаве при охлаждении до  $-40^\circ C$  реализуется только  $B2 \rightarrow R$ , а при последующем нагреве  $R \rightarrow B2$  превращение, температурный гистерезис которого весьма узок ( $2 \div 5^\circ C$ ) и смещается при повышении температуры отжига в сторону низких температур. В этих условиях превращение  $R \rightarrow B19'$  не реализуется – оно начинается только при охлаждении ниже  $-50^\circ C$ .



**Рисунок 5** – Зависимости характеристических температур мартенситных превращений в сплаве **Ti–50.7%Ni** от режима отжига после: а, в – НТМО; б – закалки

В рекристаллизованном аустените (отжиг  $600 - 700^\circ C$ ) в исследованном интервале температур охлаждения реализуется схема превращений  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ , а при нагреве –  $B19' \rightarrow B2$  или непрерывное  $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$  превращение. Гистерезис превращений составляет  $25 - 30^\circ C$ .

Изотермический отжиг при  $430^\circ C$  после НТМО приводит к заметному смещению интервала  $B2 \rightarrow R$  и  $R \rightarrow B2$  превращений вверх только после выдержки 10 ч. Выдержка при

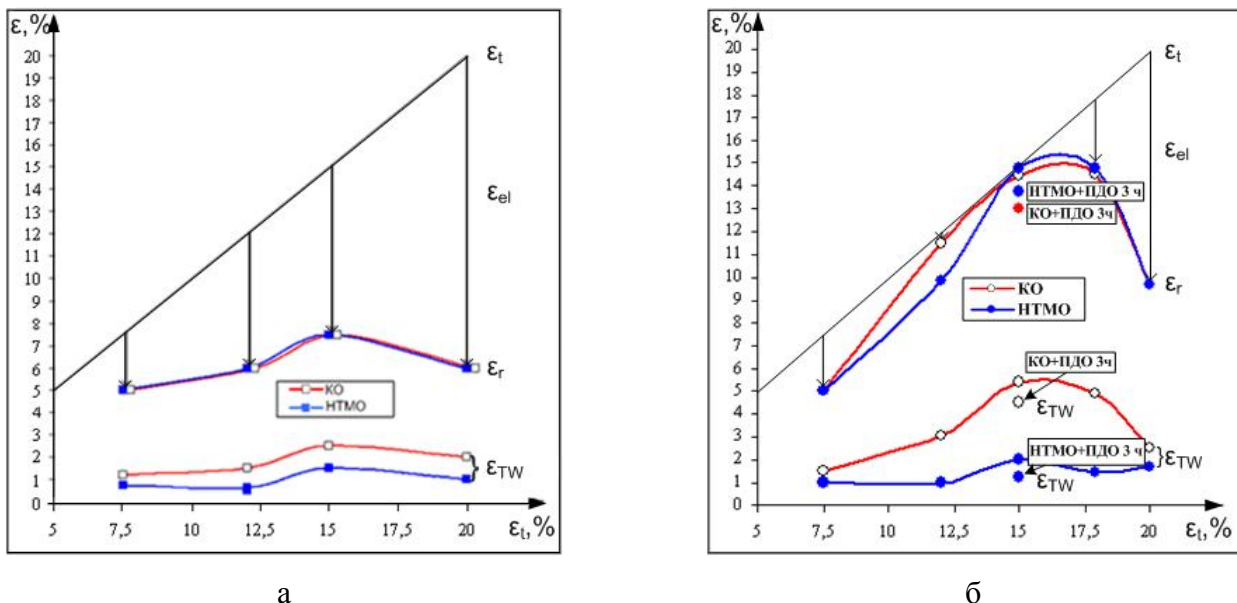
430 °C до 3 ч после отжига при 700 °C (рекристаллизованный аустенит) не сопровождается заметным изменением температур  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$  и  $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$  превращений. После выдержки 10 ч, когда вырастают крупные кристаллы выделяющейся фазы  $Ti_3Ni_4$  и возникают большие области твердого раствора, обедненного никелем, в этих областях реализуется одностадийное превращение  $B2 \rightarrow B19'$  и  $B19' \rightarrow B2$  при более высоких температурах, а в остальном твердом растворе происходит  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$  и  $B19' \rightarrow B2$  превращение в том же интервале, что и до старения.

На основании полученных результатов были выбраны температуры деформирования в состоянии  $B2$ -фазы при наведении ЭПФ по схеме  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$  после различных режимов ПДО.

При наведении через  $R$  – превращение после НТМО и КО с ПДО 430 °C, 10 ч величина обратимой деформации ЭПФ достигает 14.5 – 14.8 % (рис. 6 б), что намного превышает теоретический (кристаллографический) ресурс деформации решетки при мартенситном превращении в этом сплаве (10.5 %). Этот результат обеспечивается при полной наводимой деформации 15 % и 17.9 %, т.е. упругая отдача при разрушении почти отсутствует. Причина наблюдаемого эффекта нуждается в отдельном исследовании. Отметим, что по данным работ Ю.И. Чумлякова с сотр. на монокристаллах сплава  $Ti-Ni$  наблюдается аналогичный, хотя и меньший по величине, эффект; авторы предполагают, что он обусловлен дополнительным двойникованием мартенсита. По нашему мнению, более вероятной его причиной является дополнительное мартенситное превращение – образование из  $B19'$  – мартенсита другого мартенсита с отличной от  $B19'$  решеткой (подобно тому, как это наблюдается в медных сплавах). Аномально высокие значения ОЭПФ  $\varepsilon_{TW} = 5.4$  % реализуются после КО при полной наводимой деформации  $\varepsilon_t = 15$  % (см. рис. 6 б). Важно отметить, что уменьшение времени старения с 10 до 3 ч влияет на параметры ЭПФ и ОЭПФ в сторону снижения, но в разной степени: (см. рис. 6 б): величина обратимой деформации после НТМО снижается незначительно – с 14.8 до 13.8 %, после КО в несколько большей степени – с 14.5 до 13.0 %; величина ОЭПФ – в 1.2 – 1.5 раза.

При наведении ЭПФ в  $B19'$ -мартенсите (рис. 6 а) максимально реализуемая величина обратимой деформации ЭПФ вдвое меньше (7.5 %) при наводимой деформации  $\varepsilon_t = 15$  %. (Чрезмерно высокие значения  $\varepsilon_{el}$  обусловлены, видимо, тем, что измеряемая деформация упругой отдачи включает в себя сверхупругий возврат.) Характер изменения обратимой деформации ОЭПФ практически одинаков в обоих случаях; максимально

достигаемые значения  $\epsilon_{TW} = 2.5 \%$  реализуются после КО. Увеличение количества циклов наведения не приводит к дополнительному росту ОЭПФ.



**Рисунок 6** Параметры ЭПФ и ОЭПФ сплава **Ti-50.7%Ni** в зависимости от степени наводимой деформации и фазового состояния:

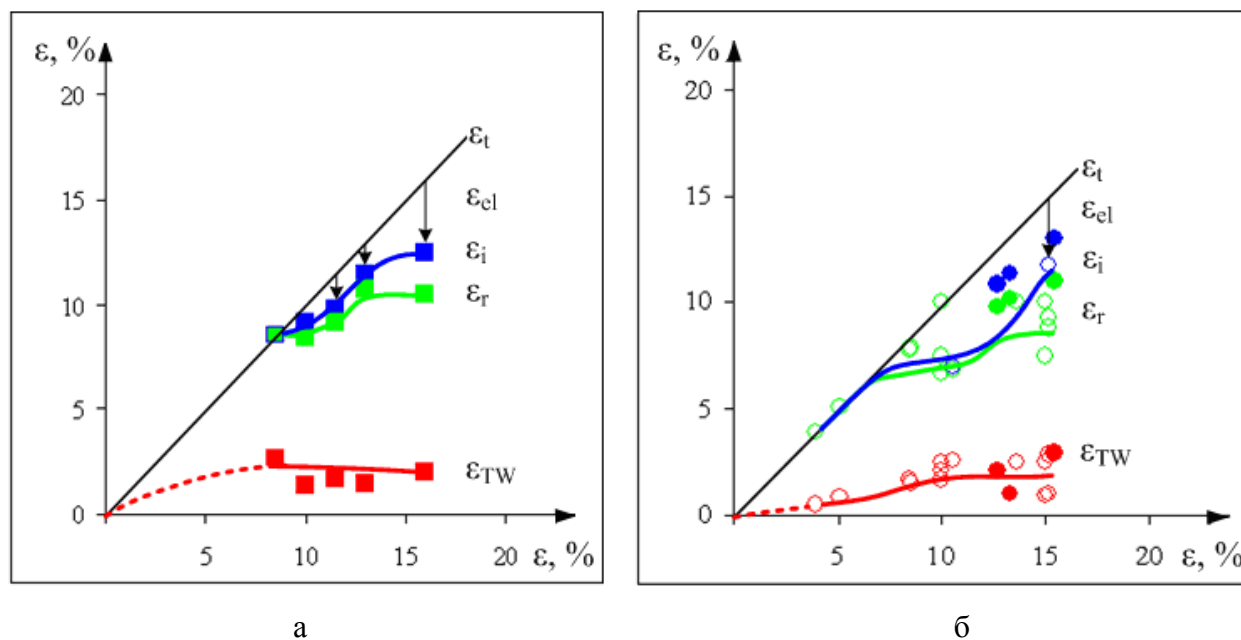
а – наведение ЭПФ в B19'- мартенсите охлаждения; б – наведение ЭПФ в B2-аустените через B2→R→B19' превращение и охлаждение в заневоленном состоянии; открытые символы – КО 700 °С, 20 мин + 430 °С, 10 ч; закрытые символы – HTMO + 430 °С, 10 ч.

Поскольку аномально высокие для сплавов Ti-Ni значения обратимой деформации  $\epsilon_r = 14.8 \%$  были получены при температуре выдержки и разгрузки  $-196 \text{ } ^\circ\text{C}$ , т.е. по завершении мартенситного превращения, интересно было получить ответ на следующие вопросы: (1) при какой максимально возможной температуре выдержки и разгрузки начинается проявление этого эффекта и за счет каких структурных механизмов возможна его реализация ? (2) Влияет ли время выдержки под нагрузкой на параметры ЭПФ и ОЭПФ ?

Серия экспериментов, проведенная при нагружении в состоянии B2 – аустенита и охлаждении в заневоленном состоянии до различных температур в интервале  $-130 - 0 \text{ } ^\circ\text{C}$ , показала, что аномально высокая величина  $\epsilon_r = 14.8 \%$  реализуется только при температуре выдержки и разгрузки  $-196 \text{ } ^\circ\text{C}$  как после HTMO, так и после КО, и не зависит от времени выдержки под нагрузкой.

Поведению сплава с нанокристаллической структурой (ИПД + ПДО 450 °С, 1 ч – рис. 7 а) и субмикроструктурной структурой (ИПД + ПДО 450 °С, 10 ч – рис. 7 б) присущи другие закономерности (рис. 7): упругая отдача при разгрузке до наводимой

деформации 8.5 % практически отсутствует, в то время как она всегда присутствует в сплаве с наносубзеренной структурой и минимальна при наводимой деформации 15 %. Максимальная обратимая деформация ЭПФ в сплаве с нано- и субмикроструктурой не превышает 11 % при наводимой деформации 13 – 15 %. При наведении через  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ -превращение отмечается тенденция к снижению обратимой деформации  $\epsilon_r$  (см. рис. 7 б). Величина ОЭПФ достигает 2.8 % в сплаве с субмикроструктурой при наводимой деформации 15 %.



**Рисунок 7** – Параметры ЭПФ и ОЭПФ сплава **Ti–50.7 %Ni** после ИПД в зависимости от степени наводимой деформации: а – ПДО 450 °С, 1 ч (нанокристаллическая структура); б – ПДО 450 °С, 10 ч (субмикроструктурой); ○ – наведение через  $R \rightarrow B19'$ -превращение; ■, ● – наведение через  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ -превращение

В сплаве с рекристаллизованной и субмикроструктурой получено более высокое значение критерия эффективности ОЭПФ ( $\eta = \epsilon_{TW} / \epsilon_r = 31 \div 38 \%$  соответственно) по сравнению со сплавом, подвергнутом обычной НТМО с ПДО ( $\eta=15 \%$ ). Влияние времени выдержки при старении на параметры ЭПФ и ОЭПФ в сплаве с нано- и субмикроструктурой практически не выражено. Увеличение времени выдержки при заливании с 30 с до 2 мин практически не влияет на параметры ЭПФ и ОЭПФ.

Совокупность параметров, обеспечивающих достижение наилучшего комплекса функциональных свойств, исследованных в настоящей работе, представлена в таблице 2.

Таблица 2

Функциональные свойства сплава **Ti-50.7%Ni** в различных структурных состояниях

Режим обработки	Тип структуры аустенита	Размер зерна, мкм	Функциональные свойства						
			$\tau^*$ , с	$\varepsilon_t$ , %	$\varepsilon_{el}$ , %	$\varepsilon_f$ , %	$\varepsilon_r$ , %	$\varepsilon_{TW}$ , %	$\eta^{**}$
Схема наведения ЭПФ: через B2→R→B19' превращение									
НТМО +430°C, 10 ч	Наносубзеренная (полигонизованная)	<0.1 (суб-зерно)	30	15	0	0.2	14.8	2	13.5
			30	17.9	2.9	0.2	14.8	1.4	9.5
			60	15	0	0.3	14.7	2.2	15
ИПД + 450°C, 1 ч	Нанокристаллическая	0.03 –0.07	30	16	3.5	2	10.5	2	19
ИПД + 450°C, 10 ч	Субмикро-кристаллическая	≤1	30	15.2	6.4	0.1	8.7	2.7	31
700°C, 20 мин +430°C, 10 ч	Рекристаллизованная	≤10	30	15	0	0.5	14.5	5.4	37
			30	17.9	2.9	0.5	14.5	4.9	34
			180	15	0	0.8	14.2	5.4	38
Схема наведения ЭПФ: в B19' – мартенсите									
НТМО+430°C, 10 ч	Наносубзеренная (полигонизованная)	<0.1 (суб-зерно)	30	15	7.5	0	7.5	1.5	20
700°C, 20 мин + 430°C, 10 ч	Рекристаллизованная	≤10	30	15	7.5	0	7.5	2.5	33.3

\*– время выдержки под нагрузкой при наведении ЭПФ

\*\*  $\eta = \varepsilon_{TW}/\varepsilon_r \times 100\%$  –критерий эффективности ОЭПФ

Из таблицы 2 явно видно преимущество схемы наведения ЭПФ И ОЭПФ через B2→R→B19'–превращение в отношении получения максимально высоких значений обратимой деформации ЭПФ и ОЭПФ. При этом максимальные значения  $\varepsilon_r$  достигается в случае отжига как после НТМО, так и КО, а  $\varepsilon_{TW}$  – после КО. В то же время следует иметь в виду, что исходная ИПД позволяет получить гораздо более высокие силовые характеристики ЭПФ и сверхупругого возврата.

## КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СПЛАВЕ Ti-50.7%Ni С РАЗЛИЧНЫМИ СТРУКТУРНЫМИ СОСТОЯНИЯМИ

Механизм реализации аномально высокой обратимой деформации ЭПФ ( $\varepsilon_r=14.5\%$ ) в сплаве **Ti-50.7%Ni** при наведении через двухстадийное мартенситное превращение (промежуточную R – фазу), значительно превышающей деформацию решетки при мартенситном превращении (10.5 %), нуждается в специальном исследовании.

С этой целью было проведено калориметрическое исследование образцов, подвергнутых нагружению при реализации  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$  превращения. Полученные результаты позволяют выявить следующие закономерности:

В сплаве с рекристаллизованной (КО) структурой после ПДО при 430 °С, 10 ч температура  $R \rightarrow B19'$  превращения несколько повышается ( $M_s = -66$  °С по сравнению с  $M_s = -77$  °С в исходном состоянии). В сплаве с субмикроструктурной структурой влияние внешних воздействий проявляется в смещении всех фазовых превращений в сторону более высоких температур, причем в наибольшей степени при первом нагреве (в исходном недеформированном образце температура  $R \rightarrow B2$  превращения при первом нагреве равна 32 °С, а после нагружения и разгружения – 45 °С). В сплаве с наносубзеренной структурой температуры  $R \rightarrow B19'$  превращения при охлаждении не определяются. Эффектов, которые можно было бы приписать остаточному влиянию процесса, обеспечивающего аномально высокую обратимую деформацию (предположительно дополнительное мартенситное превращение), не было обнаружено. Возможно, это предполагаемое превращение реализуется только под нагрузкой вблизи –196 °С.

## **РАЗРАБОТКА КЛИПИРУЮЩЕГО УСТРОЙСТВА ДЛЯ КРУПНЫХ СОСУДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ**

Результаты работы применены при разработке нового клипирующего устройства для пережатия крупных кровеносных сосудов, выполненной совместно с компанией “ENDOGENE” (г. Мельбурн, Австралия). Клипсу изготавливают из сплава **Ti–50.7%Ni** с наносубзеренной структурой; ее функциональные свойства основаны на реализации эффекта памяти формы и обратимого эффекта памяти формы. При наведении ЭПФ и ОЭПФ использована схема наведения при охлаждении в заеволонном состоянии через  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$  превращение. Применение клипсы обеспечивает надежность и простоту клипирования крупных сосудов при давлении 260 мм рт. ст. Проявление ОЭПФ при локальном охлаждении позволяет легко извлекать клипсу при необходимости. Клипса предназначена для применения при каротидной энтертерэктомии, обходном сосудистом шунтировании и других операциях, требующих временного отключения кровотока. Имеется акт о внедрении разработки.

## ВЫВОДЫ

1. Наведение ЭПФ и обратимого ЭПФ в стареющих сплавах Ti–50.7%Ni целесообразно осуществлять, используя двухстадийное мартенситное превращение (через промежуточную R – фазу): реализуемые при этом обратимая деформация ЭПФ (14.8 %) и обратимая деформация ОЭПФ (2 – 5.4 %) обеспечивают наиболее высокий комплекс функциональных свойств. Структурный механизм обратимой деформации ЭПФ, значительно превышающей деформацию решетки при мартенситном превращении, нуждается в специальном исследовании.
2. Максимальные значения обратимых деформаций ЭПФ и ОЭПФ реализуются уже после первого цикла наведения ЭПФ через  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ -превращение. С увеличением количества циклов наведения ЭПФ до 10 полученный в первом цикле уровень обратимой деформации практически не изменяется.
3. Изменение температуры выдержки и разгрузки после наведения ЭПФ через  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ -превращение в сплаве Ti–50.7%Ni оказывает выраженное неоднозначное влияние на обратимое формоизменение после контрольной обработки, приводя к экстремальной (с минимумом в интервале  $-70 \dots -130$  °C) зависимости обратимой деформации ОЭПФ от этой температуры в случае выдержки 30 с. Вероятная причина этого – изменение структурных механизмов реализации ЭПФ и ОЭПФ.
4. Закономерности изменения параметров ЭПФ и ОЭПФ в нано- и субмикроструктурном сплаве после ИПД и полигонизованном (наносубзеренном) после обычной НТМО различны:
  - в нано – и субмикроструктурном сплаве практически отсутствует упругая отдача при разгрузке до наводимой деформации 8.5 %, в то время как в она всегда присутствует в сплаве, полигонизованном после обычной НТМО, и минимальна при наводимой деформации 15 %;
  - максимальная обратимая деформация сплава с наносубзеренной структурой составляет 14.8 %, в нано – и субмикроструктурном сплаве она не превышает 11% при наводимой деформации 13 – 15 %;
  - в субмикроструктурном сплаве после ИПД и отжига при 450 °C, 10 ч получено более высокое значение критерия эффективности ОЭПФ ( $\eta = \varepsilon_{TW} / \varepsilon_r = 31 \div 38$  % соответственно) по сравнению со сплавом, подвергнутом обычной НТМО с ПДО ( $\eta = 15$  %).

5. Рентгенографически обнаружено выделение фазы  $Ti_3Ni_4$  в сплаве  $Ti-50.7\%Ni$  с наносубзеренной и нанокристаллической структурой аустенита при отжиге после умеренной и интенсивной деформации соответственно.
6. Влияние времени выдержки при старении на параметры ЭПФ и ОЭПФ зависит от структурного состояния сплава: увеличение времени старения с 3 до 10 ч сплава после НТМО с умеренной деформацией и контрольной обработки значительно улучшает параметры ЭПФ и ОЭПФ; в нано – и субмикроструктурном сплаве это влияние практически не выражено.
7. Толщина, структура и свойства оксидной пленки, образующейся в процессе отжига на сплавах  $Ti-Ni$ , сильно зависят от его температуры и времени выдержки. Состояние поверхности оказывает неоднозначное влияние на параметры ЭПФ, причем это влияние проявляется в большей мере при уменьшении толщины (диаметра) образца. Поэтому для получения достоверных и воспроизводимых результатов оксидную пленку целесообразно удалять травлением.

***Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:***

1. Рыклина Е.П., Прокошкин С.Д., Чернавина А.А., Перевощикова Н.Н. Исследование влияния термомеханических условий наведения и структуры на эффекты памяти формы в сплаве  $Ti-Ni$ . «Материаловедение», 2010, №1, С. 2 – 9.
2. Прокошкин С.Д., Рыклина Е.П., Чернавина А.А., Абрамов В.Я., Крестников Н.С. Исследование влияния состояния поверхности изделий из сплавов  $Ti-Ni$  на параметры эффектов памяти формы. Металлы, 2009, №6, С. 76-84.
3. Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин, А.А. Чернавина, Н.Н. Перевощикова. Исследование параметров Э.П.Ф. и О.Э.П.Ф., наведенных термомеханической тренировкой в сплаве  $Ti-Ni$ . Журнал функциональных материалов, 2008, Т. 2, № 2, С. 60–66.
4. 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.
5. Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин, А.А. Чернавина, Н.Н. Перевощикова. Исследование термомеханических условий наведения и характеристик обратимого и одностороннего эффектов памяти формы в никелиде титана. Сборник трудов. XLVI Международная конференция «Актуальные проблемы прочности». Витебск, Беларусь, 2007 г., Часть 1, С. 163-168.
6. E.P. Ryklina, S.D. Prokoshkin, A.A. Chernavina, N.N. Perevoshchikova. One-way and two-way SME developed in  $TiNi$ -based alloy under thermomechanical training. Abst. 2nd Int. Symp. “Physics and Mechanics of Large Plastic Strains”. St-Petersburg, 2007, P. 95.



7. E.P. Ryklina, S.D. Prokoshkin, A.A. Chernavina, N.N. Perevoshchikova. SME and TWSME study after thermomechanical training of strain-aged Ti-Ni alloy. Int. Conf. on Shape Memory and Superelastic Technologies SMST 2007. Tsukuba, Japan, 2007, P.55.
8. Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин, А.А. Чернавина, Н.Н. Перевощикова. Исследование влияния термомеханических условий наведения и структуры на обратимый и односторонний эффекты памяти формы в сплаве Ti-Ni. III Международная школа – конференция «Физическое материаловедение» «Нanomатериалы технического и медицинского назначения». Тольятти, 2007 г., С. 244 – 246.
9. Elena Ryklina, Sergey Prokoshkin, Anna Chernavina, Natalia Perevoshchikova. Two-way SME training in thermomechanically treated TiNi-based alloys. Abstract. Int. Symp. “Bulk nanostructured Materials: from fundamentals to innovations”. Ufa, 2007, P. 55.
10. Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин, А.А. Чернавина, Н.Н. Перевощикова. Функциональные свойства сплава Ti-Ni после НТМО и деформационного старения. Тезисы. 4-ой Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур – ПРОСТ». Москва, 2008 г., С. 170.
11. Рыклина Е.П., Прокошкин С.Д., Чернавина А.А., Перевощикова Н.Н. Влияние исходного фазового состава сплава Ti-Ni на изменение функциональных свойств под термомеханическим воздействием. Тезисы. V Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов», посвященная памяти академика Г.В. Курдюмова. Черноголовка, 2008 г., С. 87.
12. Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин, А.А. Чернавина. Роль R-превращения в реализации параметров ЭПФ в сплаве Ti – Ni. Тезисы. Международного симпозиума. Перспективные материалы и технологии. Витебск, Беларусь, 2009 г., С. 34.
13. E.P. Ryklina, S.D. Prokoshkin, A.A. Chernavina. Shape memory behavior of nanostructured Ti-Ni alloy. Abstract. 8<sup>th</sup> European Symposium on Martensitic Transformations, ESOMAT 2009. Praha, 2009, P. 116.
14. Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин, А.А. Чернавина. Роль R-превращения при наведении ЭПФ в сплаве Ti-Ni. Тезисы. «Нанотехнологии- производству 2009». Москва, 2009, С. 67-68.
15. И.Ю. Хмелевская, С.Д. Прокошкин, А.И. Крылова, А.А. Чернавина, М.В. Краснощеков. Управление характеристиками сверхупругого возврата проволоки сплава Ti-Ni для степлера сшивающего кровеносные сосуды, с помощью ТМО. Тезисы. «Нанотехнологии- производству 2009». Москва, 2009, С. 68-69.